

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física Fundamental



TESIS DOCTORAL

**Empleo del ordenador para el control de las curvas de
cementación durante el tratamiento térmico del acero en
atmósferas controladas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Pedro Jesús Martín Álvarez

Madrid, 2015

TP
1984
045

Pedro Jesús Martín Alvarez



* 5 3 0 9 8 6 3 2 2 X *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53-031192-4

EMPLEO DEL ORDENADOR PARA EL CONTROL DE LAS CURVAS DE CEMENTACION
DURANTE EL TRATAMIENTO TERMICO DEL ACERO EN ATMOSFERAS CONTROLADAS

Departamento de Física Fundamental
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid
1984



INDICATED

Colección Tesis Doctorales. Nº 48/84

© Pedro Jesús Martín Álvarez
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-5891-1984

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

EN CIENCIAS FISICAS PRESENTA

PEDRO J. MARTIN ALVAREZ

EMPLEO DEL ORDENADOR PARA EL CONTROL DE LAS CURVAS DE
CEMENTACION DURANTE EL TRATAMIENTO TERMICO DEL ACERO
EN ATMOSFERAS CONTROLADAS.

DIRECTOR: JOSE M.^a BELLO BERBEGAL

DR. EN CIENCIAS QUIMICAS, INVESTIGADOR CIENTIFICO DEL C.S.I.C.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS
DEPARTAMENTO DE FISICA DEL ESTADO SOLIDO
1981



AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Bello Berbeal por la dirección de este trabajo, realizado en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas del C.S.I.C., en colaboración con el Centro de Cálculo Electrónico.

Especial agradecimiento merecen el Profesor Dr. Brú Villaseca por su amabilidad en actuar como ponente, y el Profesor Dr. Calvo Calvo por sus comentarios y sugerencias.

También deseo expresar mi agradecimiento por su ayuda y comentarios al Dr. Ruiz Fernandez, al Dr. Muñoz del Corral y al Lcdo. Fernandez Gonzalez. Igualmente al personal de la Sección de Tratamientos Térmicos por la realización de los ensayos programados, así como al personal de la Sección de Análisis del C.E.N.I.M. y a mis compañeros del C.C.E..

RESUMEN

Se estudia la cinética de incorporación de carbono en el acero, a partir de atmósferas endotérmicas propano-aire, cuando las proporciones de carbono alcanzadas en la austenita en equilibrio son inferiores al límite de solubilidad. Los ensayos han sido realizados a 925 y 975°C, en planta piloto provista de ordenador, utilizando láminas de acero no calmado con silicio y probetas cilíndricas de aceros de cementación C 10 k, 12CrMo4 y 15NiCr11. Las variables controladas son: proporciones de monóxido de carbono, anhídrido carbónico, hidrógeno, vapor de agua y metano de la atmósfera, contenido de carbono en el acero alcanzado en equilibrio con la atmósfera (potencial de carbono), temperatura, tiempo de tratamiento y composición del acero.

La valoración de los resultados de cementación de las láminas, mediante la resolución del modelo matemático en ordenador, permite tener en cuenta la variación del coeficiente de difusión del carbono en función de su concentración en la austenita, el efecto de la vía de difusión en las probetas (espesor) así como la relación entre concentraciones y actividades de carbono, independientemente de su proporción en el acero. De los ensayos con probetas cilíndricas se obtienen perfiles de cementación que confirman las conclusiones deducidas y ponen de manifiesto el efecto de los aleantes en la incorporación del carbono.

Del trabajo se desprende que la incorporación de carbono en el acero tiene lugar de modo diferente en función de las características de la atmósfera. Cuando no se procede a la adición de hidrocarburo de enriquecimiento, potencial de carbono $\leq 0,70\%C$, la ecuación cinética que define la incorporación de carbono es de primer orden expresada en términos de actividades. El estado de equilibrio alcanzado confirma que la cementación tiene lugar con la contribución preferente de la reacción $\{CO\} + \{H_2\} \rightleftharpoons [C]_{Fe-\gamma} + \{H_2O\}$. Sin embargo, en las atmósferas enriquecidas con propano, de potencial de carbono superior, se produce una inhibición parcial de esta reacción, asociada a la participación

de la cementación directa a partir del monóxido de carbono, con una contribución efectiva del metano presente a la incorporación. En estas condiciones, se propone una ecuación cinética expresada en términos de actividades de carbono y otra simplificada, en términos de concentraciones, válida para la estimación de las curvas de cementación.

Se indican como varían las constantes cinéticas y los coeficientes cinéticos globales de las distintas ecuaciones, en función de las variables del proceso, con el fin de controlar mediante ordenador la formación de las capas cementadas.

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
1. <u>INTRODUCCION</u>	1
2. <u>OBJETO DEL TRABAJO</u>	4
3. <u>ESTUDIO BIBLIOGRAFICO</u>	6
3.1 Cementación	6
3.2 Cementación en atmósfera endotérmica	9
3.3 Equilibrio entre la atmósfera endotérmica y el acero	12
3.4 Control del "potencial de carbono" de las atmósferas endotérmicas	16
3.5 Incorporación del carbono en el acero a partir de atmósferas endotérmicas	19
3.6 Difusión del carbono en la austenita	31
3.7 Planteamiento y resolución de los modelos matemáticos de cementación	35
4. <u>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</u>	41
4.1 Condiciones de ensayo	41
4.2 Instalación de cementación y control de variables	43
4.3 Ordenador	50
4.4 Materiales ensayados y probetas	51
4.5 Regulación de la atmósfera cementante y determinación del potencial de carbono	54
4.6 Determinación de coeficientes cinéticos mediante fórmulas aproximadas	55
4.7 Cálculo de coeficientes cinéticos mediante la resolución del modelo matemático	59
5. <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	62
5.1 Ensayos con láminas	62
5.2 Ensayos con probetas de espesor superior al afectado por el tratamiento	80

	<u>Pág.</u>
6. <u>DISCUSION E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS</u>	89
6.1 Interpretación de los resultados de cementación de láminas de acero en atmósferas endotérmicas sin adición de hidrocarburo	89
6.2 Discusión de los resultados de cementación de láminas de acero en atmósferas endotérmicas con adición de propano	99
6.2.1 Procedimiento de cálculo de la función lineal deducida para $k_a(a_g, a_g)$	105
6.2.2 Ecuaciones cinéticas propuestas	110
6.3 Comparación entre los perfiles de cementación calculados con las ecuaciones cinéticas aceptadas y los obtenidos experimentalmente en las probetas de espesor superior al afectado por el tratamiento	118
6.4 Interpretación de los resultados experimentales de cementación en atmósfera endotérmica con adición de propano de enriquecimiento	128
7. <u>INFLUENCIA DE DISTINTOS FACTORES EN LA FORMACION DE LOS PERFILES DE CEMENTACION Y SU CONTROL MEDIANTE ORDENADOR</u>	140
8. <u>CONCLUSIONES</u>	149
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	152
<u>APENDICE</u>	164

1. INTRODUCCION

Por cementación se entiende el tratamiento termoquímico que tiene por objeto incorporar carbono a la superficie de las piezas de acero y su difusión hacia el interior(1). El tratamiento se efectúa sobre acero en estado austenítico y es seguido, normalmente, de temple martensítico y revenido a baja temperatura. La resistencia al desgaste ofrecida por la capa cementada, junto a la mejora obtenida en cuanto a comportamiento a fatiga, hacen que sea de aplicación universal para la fabricación de numerosas piezas, como engranajes, ejes, bulones, etc, destinadas a la construcción de máquinas, motores y vehículos.

Aunque la cementación es conocida desde hace mucho tiempo, el tratamiento ha experimentado un desarrollo extraordinario en los últimos cuarenta años, paralelo al de la industria de automoción en esas mismas décadas(2). En nuestro país, en el año 1974, se fabricaron 90.000 toneladas de acero destinadas a cementación (3). En países industrializados se sometieron a tratamiento termoquímico de difusión del orden de 4,7 kilogramos por habitante, durante el año 1975, la mayor parte de las cuales fueron destinadas a cementación(4).

Para que sea favorable el comportamiento de las piezas de acero cementadas, es necesario que el contenido de carbono en la superficie esté comprendido entre límites prefijados y, además, que el perfil de concentraciones esté adecuadamente desarrollado hasta determinada profundidad. La limitación en el contenido de carbono en la capa cementada está encaminada a lograr un endurecimiento máximo, compatible con la presencia de austenita retenida después del temple(5). Una proporción demasiado elevada de carbono en la capa da lugar a la aparición de carburos, localizados con preferencia en los bordes de grano, que la fragilizan y disminuyen su templabilidad(6) (7) (8). Las profundidades de cementación requeridas son muy variadas y supeditadas a la utilización final del producto. Estas profundidades oscilan entre déci-

mas y unos 5 mm.

Una fracción pequeña de las piezas de acero destinadas a cementación se trata en sales fundidas o en medio sólido. La mayoría se cementan en gas a temperaturas que normalmente son inferiores a 950°C. Esta limitación está basada en evitar el crecimiento del grano austenítico en el acero. El procedimiento de cementación gaseosa más utilizado es el de gas portador preparado en generador endotérmico(9). Aunque, al comienzo de la utilización de las atmósferas endotérmicas, se aceptaba que era la difusión del carbono la que controlaba la formación del perfil de cementación, posteriormente se puso de manifiesto que también tiene influencia la cinética de las reacciones químicas que transcurren en la interfase gas-metal.

La difusión del carbono en la austenita ha sido estudiada ampliamente y se acepta que obedece a ecuaciones definidas(10). En la interacción de la atmósfera cementante y el acero hay que diferenciar entre condiciones de equilibrio y cinética de incorporación. Durante la cementación en atmósfera endotérmica son múltiples las reacciones químicas que se presentan simultáneamente. Algunas de estas reacciones dan lugar a incorporación del carbono y otras contribuyen a ella solamente de forma indirecta. Las proporciones de los constituyentes en la mezcla gaseosa, para las condiciones normales de tratamiento, pueden ser distintas de las correspondientes al equilibrio químico. Los datos termodinámicos proporcionan información para la estimación de las proporciones que cabría esperar de los distintos constituyentes, en el caso de que se dejase evolucionar la atmósfera hasta alcanzar el equilibrio(11). Esta información es limitada a efectos del proceso de cementación(12). La práctica pone de manifiesto que los contenidos de carbono adquiridos por el acero, en equilibrio con el gas, pueden ser controlados dentro de ciertos límites a partir de la información sobre composición de la atmósfera(13).

Puesto que es difícil tener en cuenta la acción separada de todas las reacciones químicas parciales que tienen lugar durante

la cementación en atmósferas endotérmicas, se han buscado soluciones que reflejan la cinética de la incorporación de carbono de una manera global. A este efecto se ha admitido que la cementación tiene lugar de acuerdo con una ecuación cinética de primer orden(14) (15) y que es preponderante la reacción parcial de incorporación a partir del monóxido de carbono e hidrógeno(16).

Algunos resultados de cementación ponen de manifiesto irregularidades en las velocidades de incorporación de carbono, producidas a lo largo del tratamiento, que son incompatibles con una formulación simple de la cinética del proceso(17). Por otra parte, se duda de la validez de la ecuación cinética de primer orden aceptada, para predecir los perfiles de cementación de tiempos cortos y largos de tratamiento(18). Incluso, cuando se admite la ecuación cinética de primer orden, hay discrepancias sobre el efecto que tienen la temperatura, la composición de la atmósfera y del acero, en lo que se interpreta como un coeficiente o una constante cinética(14) (16) (19) (20) (21) (22) (23) (24). Para acomodar con la realidad los perfiles de cementación estimados por cálculo, se ha llegado a sustituir el coeficiente cinético por un "coeficiente de transferencia" de carbono que es función del tiempo de tratamiento(25).

Cuando se dispone de una formulación representativa de la cinética de incorporación, junto con las ecuaciones de difusión del carbono en el acero, se puede desarrollar un modelo matemático para el proceso de cementación. Una vez establecido este modelo matemático, es posible utilizarlo para predecir el perfil de cementación obtenido en un determinado tratamiento(26) (27) (28), para programar y optimizar ciclos de cementación(29) e, incluso, para automatizar el funcionamiento de las instalaciones (30). La optimización de los ciclos de tratamiento tiene transcendencia en la preparación de capas de cementación, puesto que es preciso compaginar la profundidad alcanzada con el contenido máximo de carbono en la capa y, desde un punto de vista operacional, son múltiples las posibilidades para conseguirlo(31).

2. OBJETO DEL TRABAJO

Frecuentemente se ha aceptado que el proceso global de incorporación de carbono, a partir de atmósfera endotérmica propano-aire, responde a una ecuación cinética de primer orden. Sin embargo, existen opiniones contradictorias sobre la influencia de las distintas variables que intervienen en el proceso e, incluso, se plantean dudas sobre la validez de dicha ecuación. La situación puede ser un reflejo de las diferencias entre las condiciones experimentales utilizadas por los diversos investigadores, asociado a las dificultades que implica el estudio cinético de reacciones heterogéneas. En relación con esta cuestión hay que destacar que, sistemáticamente, se ha despreciado el efecto de la difusión del carbono en las probetas, para simplificar la valoración de los resultados experimentales.

Con el presente trabajo se pretende discernir la validez de la ecuación cinética de primer orden, aceptada para el proceso global de cementación en atmósfera endotérmica de propano-aire, siempre que las proporciones máximas de carbono que se alcanzan en la austenita, en equilibrio con la atmósfera, sean inferiores a su límite de solubilidad a la temperatura de tratamiento.

En el caso de que dicha ecuación cinética no justifique los resultados experimentales obtenidos, se tratará de determinar la ecuación que permita establecer un modelo matemático representativo del proceso.

Con la finalidad indicada se recurre a efectuar ensayos de cementación de láminas de acero de distinto espesor, procediendo a la valoración de los resultados mediante la resolución en ordenador del modelo matemático establecido. De esta forma se tiene en cuenta tanto el espesor de las probetas, es decir la vía de difusión, como la variación del coeficiente de difusión del carbono en austenita por efecto de la concentración del mismo.

La utilización de láminas de espesores diferentes posibilita discernir si la valoración de los resultados está afectada o

no por la difusión del carbono en las probetas. La ecuación representativa de la incorporación se aceptará cuando pueda justificar simultáneamente los resultados obtenidos sobre probetas de diferente espesor. El empleo del ordenador permite comprobar también si las conclusiones deducidas son válidas en la cementación de piezas de acero de espesor superior al afectado por el tratamiento.

Igualmente, se pretende estudiar la influencia que tienen la temperatura, las características de la atmósfera y la composición del acero en la cinética de incorporación del carbono.

Dado que las proporciones de los distintos constituyentes presentes en la atmósfera de cementación no corresponden, en general, a las que se tendrían en estado de equilibrio químico, se considerará como repercuten las condiciones de incorporación de carbono en el equilibrio alcanzado entre la atmósfera y el acero. Con éllo se pretende disponer de una base para controlar el proceso de cementación, tanto en cuanto se refiere al equilibrio conseguido como a la formación de los perfiles de cementación.

3. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

3.1 Cementación.

Para conseguir la incorporación del carbono a la superficie del acero es preciso someterle a la acción de un agente adecuado, el medio cementante, a temperatura conveniente para que se produzca el tránsito del carbono y su difusión hacia el interior. Conseguida la incorporación, el temple y revenido acomodan las características mecánicas del conjunto en la forma más conveniente.

Los aceros destinados a cementación contienen normalmente una proporción baja de carbono, inferior a 0,25%(32). La presencia de elementos de aleación en ellos modifica la templabilidad. Se define, como profundidad total de la capa cementada, la distancia desde la superficie de la pieza al punto en el que el contenido de carbono es 0,04% más elevado que el correspondiente al del núcleo(9). Como profundidad efectiva se interpreta, convencionalmente, la distancia desde la superficie al punto en el que la cifra de dureza es de 550 HV(33) y, en ocasiones, la correspondiente al punto cuyo contenido de carbono alcanza el 0,40 ó 0,45%. En la fabricación de ruedas dentadas y engranajes de grandes dimensiones se llegan a precisar profundidades de capa de hasta 5mm(34). En engranajes para cajas de cambio y transmisiones de vehículos la profundidad efectiva oscila, generalmente, entre 0,5 y 1,5 mm.

La temperatura inferior de tratamiento está condicionada a lograr la austenización total del acero a cementar. La temperatura de tratamiento define el contenido máximo de carbono soluble en la austenita y que puede haber en la capa cementada sin que se cree cementita. A partir de la posición de la línea que define la saturación de carbono en austenita, en el diagrama Fe-C (35), MONTEVECHI(36) ha establecido la ecuación siguiente:

$$\%C_{sat} = 1,66667 \cdot 10^{-10}T^3 + 6,1345 \cdot 10^{-7}T^2 + 7,21098 \cdot 10^{-4}T - 0,705974 \quad [1]$$

La influencia de los aleantes, sobre este límite de solubilidad, se obtiene teniendo en cuenta el efecto aditivo de cada uno de ellos y que ha sido puesto de manifiesto por GUNNARSON(37). La temperatura eutectoide(38) e, igualmente, la posición del punto crítico A_3 (39) se afectan por la presencia de aleantes en los aceros.

Existe limitación en la proporción de carbono que debe tener la capa cementada, si se quiere lograr un endurecimiento elevado en temple(31). Esta restricción es debida a la austenita que queda retenida, junto a la martensita, cuando el enfriamiento se interrumpe a la temperatura ambiente y que es función de la proporción de carbono(5)(40)(41). Diversos autores han considerado cuantitativamente el efecto de los aleantes en las posiciones de los puntos de principio y final de transformación a martensita(38)(39)(40). Todos los aleantes utilizados en los aceros de cementación disminuyen las temperaturas de transformación martensítica.

El temple puede llevarse a cabo desde la propia temperatura a que se efectúa la incorporación o bien desde otra inferior para evitar distorsiones en las piezas. Para que la capa cementada no presente cementita, es necesario que la proporción máxima de carbono no rebase el límite de solubilidad en austenita a la temperatura de temple. A su vez la temperatura mínima de temple está supeditada a las proporciones de carbono y aleantes en el acero base.

La cementación del acero, como tal proceso de incorporación, comprende dos fases simultáneas. La primera es la transferencia de los átomos de carbono desde el medio cementante a la superficie del acero. Esta transferencia es el resultado de reacciones químicas producidas en la interacción entre el medio cementante y la superficie(9). Incorporado el carbono tiene lugar su difusión hacia el interior(10)(42)(43). En función de la velocidad de transferencia de los átomos de carbono y de su capacidad de difusión variará la proporción de carbono en la capa cementada a lo largo del tiempo.

Cuando se eleva la temperatura de cementación se favorece la difusión del carbono y aumenta la proporción que es soluble en austenita. Esto permite obtener capas de cementación más profundas para un mismo tiempo de tratamiento. Por otra parte, es necesario limitar el contenido de carbono en la capa para conseguir una estructura adecuada en temple. En consecuencia, se presenta una situación de compromiso para obtener capas de cementación profundas, con contenidos de carbono restringidos, en el menor tiempo posible.

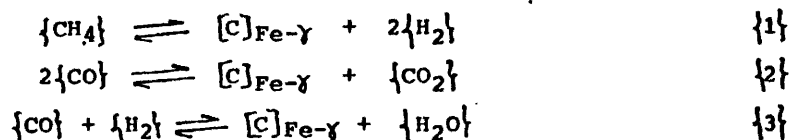
3.2 Cementación en atmósferas endotérmicas.

Aunque la cementación en medio sólido o líquido tiene campos de aplicación definidos, es la cementación en gas la que alcanza mayor profusión. Dentro de los procedimientos de cementación gaseosa (44) (45) (46) (47) (48) (49) (50) (51) (52) (53), el que más universalidad ha alcanzado es el de preparación previa, en generador endotérmico, de un gas portador resultante de la combustión parcial de gas natural o de propano con aire. El gas endotérmico obtenido se adiciona con hidrocarburo, en la cámara de cementación, para modificar su comportamiento. El procedimiento fue utilizado inicialmente en EE.UU., hacia 1940, empleando gas natural (54) y se propagó rápidamente a Europa (55) (56).

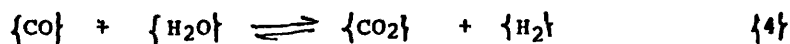
A partir de las constantes de equilibrio de las distintas reacciones que intervienen, se ha calculado (57) (58) la composición del gas obtenido en generador, para diferentes relaciones de aire-propano. La atmósfera generada es de composición aproximada: 23%CO, 31%H₂, 45%N₂, <1%CH₄, 0,1%CO₂ y 0,3%H₂O. La función del generador es suministrar un gas de composición constante, en cantidad suficiente para el horno empleado y la superficie de acero a cementar. La amplia utilización del procedimiento de gas portador está basada en que puede aplicarse a cualquier tipo de horno y ofrece posibilidades para controlar y regular las características de la atmósfera durante el ciclo de cementación.

Entre los constituyentes de la atmósfera endotérmica, el monóxido de carbono y el metano son capaces de suministrar carbono al acero, el hidrógeno, vapor de agua y anhídrido carbónico son descarburantes y el nitrógeno actúa como diluyente. El número de reacciones químicas que pueden tener lugar es muy elevado. Muchas de estas reacciones no han sido consideradas en tanto que no afectan en forma directa a la incorporación de carbono.

Las reacciones químicas consideradas fundamentales para la cementación son las tres siguientes (15):

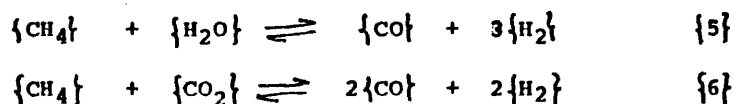


Hasta hace unos diez años se aceptaba que las reacciones {1} y {2} eran las que intervenían preferentemente en la cementación (59). Para justificar que la atmósfera se pudiera controlar a partir del punto de rocío de la atmósfera, en cuanto concierne al contenido de carbono alcanzado por el acero, se aceptaba también como trascendente la reacción del gas de agua (60):



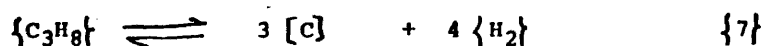
Sin embargo, esta reacción no tiene que considerarse necesaria para justificar el hecho indicado, puesto que es suficiente aceptar la importancia de la reacción {3}.

La adición del hidrocarburo de enriquecimiento, para modificar el comportamiento a cementación de la atmósfera endotérmica, permite disminuir las proporciones de anhídrido carbónico y vapor de agua en la misma. Se considera que, al adicionar metano, tienen lugar las siguientes reacciones (61) (62):



Las reacciones {4}, {5} y {6} no son independientes puesto que se obtienen combinando dos de las consideradas como fundamentales.

Cuando se introduce propano directamente en la cámara del horno, a la temperatura de tratamiento, tiene lugar su descomposición térmica. A temperaturas muy elevadas, superiores a las normales de cementación, entre 1300 y 1400°C, la descomposición transcurre de acuerdo con la siguiente reacción (63):



Aunque a las temperaturas de cementación puede tener lugar la reacción siguiente:



no ha sido aceptada su contribución a la incorporación directa de carbono. La descomposición térmica del propano se realiza de acuerdo con las dos reacciones siguientes (2) (64):



En la bibliografía no se indican los niveles de propileno presentes en atmósferas endotérmicas con propano. Sin embargo, se han encontrado proporciones de etileno que son del orden de 0,002 a 0,045% (1).

3.3 Equilibrio entre la atmósfera endotérmica y el acero.

Si la cementación tiene lugar a partir de algunas mezclas de gases, las condiciones de equilibrio, entre el acero y la atmósfera, están perfectamente definidas a partir de funciones termodinámicas (65) (66) (67) (68) (69) (70). Así, cuando la cementación se realiza con metano e hidrógeno, reacción {1}, la constante de equilibrio $K_1 = P_{H_2}^2 a_{C_1} / P_{CH_4}$, varía en función de la temperatura de acuerdo con (71) (72) (73) (74):

$$\log K_1 = 5,767 - 4768/T \quad [2]$$

válida entre 1000 y 1600°K.

Analogamente, en el caso de cementación a partir de mezclas de monóxido de carbono y anhídrido carbónico, reacción {2}, la constante de equilibrio $K_2 = P_{CO_2} a_{C_2} / P_{CO}^2$, varía en función de la temperatura de acuerdo con (67) (74):

$$\log K_2 = -9,022 + 8750/T \quad [3]$$

válida entre 1000 y 1600°K y coincidente con otros resultados experimentales (71) (75) (76).

Tomando como base las presiones parciales de los componentes en estas mezclas sencillas de gases, junto a los valores particulares de las constantes de equilibrio de las reacciones {1} ó {2}, están definidas las actividades de carbono disuelto en la austenita en equilibrio con ellas. De esta forma, ELLIS y cols. (77) han definido la relación entre actividad y concentración de carbono en austenita no aleada:

$$\log a_c = \log (N_c / (1 - 5N_c)) + 2084/T - 0,6387 \quad [4]$$

donde a_c representa la actividad del carbono disuelto en la austenita, N_c la fracción atómica del mismo y T la temperatura en K. La validez de esta fórmula corresponde al intervalo de 1073 a 1273°K. Si en lugar de fracciones atómicas de carbono se utilizan concentraciones unitarias, c en gC/gAleación, la fórmula an-

terior se transforma en:

$$\log a_c = \log(c/(1-19,6c)) + 2084/T + 0,0288 \quad [5]$$

Teniendo en cuenta el efecto de los distintos elementos de aleación, COLLIN(18) expresa la relación anterior en la forma siguiente:

$$a_c = q \cdot 1,07 \exp(4798,6/T) \cdot c/(1 - 19,6c) \quad [6]$$

donde el término q puede estimarse, de acuerdo con NEUMAN y PEARSON(67), por:

$$\begin{aligned} q = 1 + & (0,15 + 0,033\%Si)\%Si - 0,0365\%Mn \quad [7] \\ & - (0,13 - 0,0055\%Cr)\%Cr + (0,03 + 0,00365\%Ni)\%Ni \\ & - (0,025 + 0,01\%Mo)\%Mo - (0,03 + 0,002\%Al)\%Al \\ & - (0,016 + 0,0014\%Cu)\%Cu - (0,22 - 0,01\%V)\%V \end{aligned}$$

Si la cementación tiene lugar en atmósferas constituidas por monóxido de carbono e hidrógeno, se deduce a partir de los datos termodinámicos publicados por JANAF(68), que la variación de energía libre para la reacción {3}, en función de la temperatura, es la siguiente:

$$\Delta G_3 = -32384 + 34,2 T \quad [8]$$

en cal/mol, válida entre 1073 y 1673°K. La constante de equilibrio $K_3 = P_{H_2O} a_{C_3} / (P_{CO} P_{H_2})$ varía con la temperatura de acuerdo con:

$$\log K_3 = -7,475 + 7078/T \quad [9]$$

Sin embargo, esta constante K_3 no permite definir por sí sola el estado de equilibrio puesto que se presentan circunstancias diferentes de las consideradas anteriormente(7A). Por reacción entre el monóxido de carbono y el hidrógeno, la atmósfera contiene también metano y vapor de agua. En rigor, en la cementación intervienen simultáneamente las reacciones {1}, {2} y {3}. Hay que considerar, por tanto, cada uno de los equilibrios parciales correspondientes a las tres reacciones. El equilibrio estable (11) es el que se obtiene cuando se deja evolucionar la atmósfe-

ra hasta alcanzar el equilibrio químico completo. Que se alcance o no este equilibrio estable depende de las condiciones de experimentación. Si entre la atmósfera y el acero llega a establecerse el equilibrio químico completo, la actividad de carbono en la austenita es la misma que la deducida para todas las reacciones que dan lugar a incorporación de carbono. A partir de esa actividad del carbono disuelto en la austenita se define el potencial químico (65) (66) (79):

$$\mu_c = R T \ln a_{c-Fe} \quad [10]$$

que coincidirá con el deducido a partir de las proporciones de los distintos constituyentes que intervienen en las reacciones {1}, {2} y {3}.

Para cementación en atmósferas endotérmicas se han estimado diagramas que definen las condiciones de equilibrio, entre el acero y el gas, en el supuesto de aceptar que se establece el de las reacciones parciales {2} o {3} (36) (80). Estos diagramas son de dudosa aplicación para las condiciones reales. Las proporciones de metano se encuentran muy por encima de las correspondientes al equilibrio, como consecuencia de la lenta descomposición térmica de este constituyente (61). Los componentes de la atmósfera, entre los que se establece la reacción {4}, tampoco se encuentran en equilibrio. La actividad del carbono disuelto en la austenita no coincide necesariamente con las deducidas a partir de las reacciones de cementación {1}, {2} y {3} (12). A pesar de ello, puede definirse un potencial químico de carbono a partir de la actividad del carbono disuelto en el acero y en equilibrio con la atmósfera.

Puesto que el estado de equilibrio, entre la atmósfera endotérmica y el acero, no queda definido a partir de la proporción de los distintos constituyentes, se recurre a determinarlo experimentalmente. El denominado "potencial de carbono" es el contenido de carbono, expresado en tanto por ciento, que adquiere el hierro puro cuando se alcanza la condición de equilibrio con el medio cementante y a la temperatura de cementación (81). Para que

el "potencial de carbono" sea una característica exclusiva del medio cementante se hace referencia, en la definición, a su actuación frente al hierro puro. Si bien esta denominación presenta el inconveniente de confundirse con el potencial químico de carbono, a que se ha hecho referencia anteriormente, se mantiene dicha denominación en la bibliografía. Para diferenciar entre ambos, MONTERO(82) ha propuesto denominarlo "potencial técnico de carbono" del medio cementante.

Conocido el "potencial de carbono" de un medio cementante, %C, puede estimarse el contenido de carbono que adquiriría un acero con distinta proporción de aleantes, %C_{al}, en equilibrio con el medio. Si imponemos como condición que sea igual la correspondiente actividad de carbono alcanzada, y teniendo en cuenta la ecuación [6], se deduce la siguiente expresión:

$$\%C_{al} = \frac{\%C}{q + 19,6(1 - q)\%C} \quad [11]$$

GUNNARSON(37) ha propuesto para igual fin, la expresión:

$$\log(\%C/\%C_{al}) = 0,055\%Si - 0,013\%Mn - 0,04\%Cr + 0,014\%Ni - 0,013\%Mo \quad [12]$$

que conduce a resultados muy próximos a los deducidos a partir de la ecuación [11].

3.4 Control del "potencial de carbono" de las atmósferas endotérmicas.

La necesidad de limitar el contenido máximo de carbono en las capas cementadas, justifica los numerosos esfuerzos realizados para llegar al control y regulación del "potencial de carbono" en las atmósferas de cementación. El control del "potencial de carbono" se realiza por procedimientos directos o indirectos (13) (83).

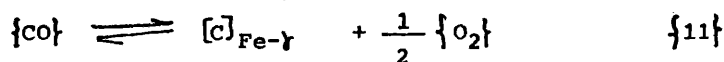
Entre los procedimientos directos de control del "potencial de carbono" cabe distinguir dos caminos posibles. En el primer caso se opera de forma intermitente, lo que no permite su aplicación para regulación automática. A pesar de ello, es el método más adecuado para conocer con precisión cual es el "potencial de carbono" de cualquier tipo de atmósfera. Para su aplicación se recurre a probetas delgadas, láminas, alambres o virutas, que se exponen durante tiempo suficiente a la acción de la atmósfera, para alcanzar el estado de equilibrio. Logrado esto, se enfría la muestra evitando cualquier descarburación para proceder a la determinación del contenido de carbono adquirido por análisis o pesada(84). Otra posibilidad, para llegar al control directo del "potencial de carbono", reside en las diferencias de resistencia eléctrica que ofrece un hilo férreo cuando varía su contenido de carbono(46) (85) (86) (87). La sonda de medida precisa de unas condiciones de operación que frecuentemente no se satisfacen en las instalaciones de cementación.

Los procedimientos indirectos de control del "potencial de carbono" en atmósferas endotérmicas están relacionados con el equilibrio químico(88) (89) (90) (91) (92). Dado que en la atmósfera se mantienen prácticamente constantes las proporciones de monóxido de carbono y de hidrógeno, siempre que no se modifiquen grandemente las condiciones operatorias, es posible proceder a un control indirecto del "potencial de carbono" de la atmósfera, sin más que determinar la proporción de un solo componente, como puede ser el vapor de agua(93) o el anhídrido carbónico(60) (94).

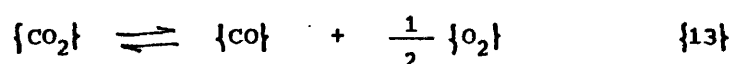
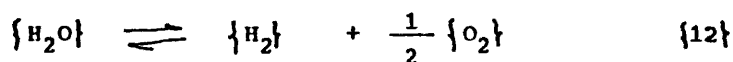
Este control es válido siempre que se asegure que se alcanza el equilibrio de acuerdo con la reacción {2} o {3}. A las temperaturas usuales de cementación, no es posible recurrir al control por medida de la proporción de metano, por ser un constituyente que está normalmente en cuantía muy superior a la definida por el equilibrio.

El control indirecto del "potencial de carbono" en las atmósferas cementantes endotérmicas, a partir de la medida del punto de rocío de las mezclas gaseosas, ha tenido gran difusión. La determinación discontinua del punto de rocío puede efectuarse, con precisión, por medio de cámaras de niebla en aparatos de expansión adiabática(95). Estos sistemas operan de forma intermitente y se utilizan preferentemente para el calibrado de equipos que trabajan en continuo, como es el caso de la célula de cloruro de litio(96) (97) o fotoeléctrica(98). Actualmente, el procedimiento indirecto y continuo de más amplia utilización, es el de análisis por rayos infrarrojos de la proporción de anhídrido carbónico(91). Está basado en la absorción específica de estas radiaciones por las moléculas constituidas por átomos de diferentes elementos(99). Para el control del "potencial de carbono" en atmósferas que sufren variaciones notables en la proporción de distintos constituyentes básicos, se ha preconizado efectuar la determinación a partir de la relación $\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$, analizando ambos constituyentes por procedimiento de infrarrojos(100) (101).

Entre los sistemas más recientes de control indirecto de atmósferas de cementación, hay que destacar la célula de oxígeno (102) (103). Está basado en la consideración de la reacción:



Las mayores ventajas de esta célula es la rapidez de respuesta (104). En el caso de atmósferas endotérmicas, además de la presión parcial de oxígeno definida por la reacción {11}, también pueden considerarse las derivadas de las reacciones siguientes:



Los valores de las constantes de equilibrio $K_{11} = a_{C_{11}} P_{O_2}^{1/2} / P_{CO}$, $K_{12} = P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} / P_{H_2O}$, $K_{13} = P_{CO} P_{O_2}^{1/2} / P_{CO_2}$ varían con la temperatura, K , de acuerdo con las siguientes funciones (79):

$$\log K_{11} = -4,657 - 5727/T \quad [13]$$

$$\log K_{12} = 2,8 - 12735,5/T \quad [14]$$

$$\log K_{13} = 4,365 - 14476,5/T \quad [15]$$

HOFFMAN (105) indica que hay diferencias entre las presiones parciales de oxígeno deducidas de las reacciones {11}, {12} y {13} y que la célula de oxígeno proporciona un resultado intermedio.

Todos los sistemas indirectos utilizados para el control y regulación de las atmósferas endotérmicas sirven para mantener un nivel prefijado del constituyente tomado como base. Sin embargo, es cuestionable que este nivel del constituyente defina con precisión el "potencial de carbono" de la atmósfera, en tanto no pueda asegurarse que se establece el equilibrio químico para la reacción considerada.

3.5 Incorporación del carbono en el acero a partir de atmósferas endotérmicas.

El contenido de carbono, en la superficie del acero, asciende paulatinamente al realizarse la cementación en la atmósfera endotérmica(9) (104). Ello indica que la cinética de incorporación del carbono contribuye a la formación del perfil. Puesto que se produce tránsito de carbono desde la atmósfera al acero, se distinguen zonas diferentes condicionadas a la presencia de las fases gaseosa y sólida(106). En la zona del gas separada de la superficie del acero, la atmósfera es homogénea desde el punto de vista de composición. La zona del gas próxima a la superficie del acero constituye una capa de difusión, capa de tránsito, en la que existen condiciones físicas diferentes a las imperantes en la región anterior. En el acero, se presenta también una zona superficial en la que los defectos de ordenación y distancias reticulares no corresponden a los existentes en la parte interna del sólido. La verdadera superficie, que separa el acero del gas, está constituida por una especie de doble capa que contiene simultáneamente metal y gases adsorbidos. En esta doble capa tienen lugar las reacciones químicas de incorporación.

Aparte de las reacciones químicas que tienen lugar en la fase gaseosa, durante la incorporación de carbono a la superficie del acero se presentan las dos etapas siguientes:

- difusión de los constituyentes de la atmósfera hasta la superficie del acero, también de los que resultan en sentido opuesto, a través de la capa de tránsito.
- reacciones químicas en la superficie del acero.

De la variación observada en las velocidades de incorporación del carbono en función de variables que intervienen en el proceso, se deduce cual de las dos etapas anteriores controla la cementación.

La transferencia de un constituyente gaseoso, a través de la capa de tránsito, es proporcional a la diferencia entre las presiones parciales del mismo en los límites de la capa. Por

otra parte, el espesor de ésta disminuye con el aumento de la velocidad relativa del gas respecto del sólido(107). Cualquier proceso controlado por difusión, a través de la capa de tránsito, sufre variación en la transferencia de materia al modificar la agitación del fluido reaccionante. Esta forma de variación no es observada en el caso de cementación a partir de atmósferas endotérmicas, como ponen de manifiesto los ensayos realizados por COLLIN(18) y RIMMER y cols.(20). Si las reacciones químicas superficiales controlan el proceso, es característico el efecto de la temperatura ya que la constante cinética ha de ser una función exponencial del tipo de Arrhénius(108). Frecuentemente se utilizan coeficientes cinéticos en lugar de constantes en las ecuaciones cinéticas. Estos coeficientes cinéticos engloban a la propia constante cinética y términos relativos a composición de los constituyentes gaseosos. Por éello, pueden presentarse variaciones aparentemente anómalas al considerar el efecto de la temperatura sobre los coeficientes cinéticos.

WUNNING(14) ha realizado el primer intento por expresar cuantitativamente la incorporación de carbono en el acero a partir de atmósferas endotérmicas. Indica que el flujo de carbono o velocidad de cementación, J_s en g/cm^2s , es proporcional a la diferencia entre el contenido de carbono que adquiere el acero en equilibrio con la atmósfera, C_g en g/cm^3 , y el presente en la superficie del mismo, C_s en g/cm^3 . Plantea la ecuación de incorporación en la forma:

$$J_s = \beta (C_g - C_s) \quad [16]$$

El término β , denominado "coeficiente de transferencia", tiene dimensiones de cm/s . Aún cuando manifiesta que la ecuación anterior es consecuencia de una reacción de primer orden, asimila la incorporación de carbono a un proceso de transferencia de materia. La ecuación refleja el comportamiento global de la atmósfera, sin hacer distinción entre las reacciones químicas que dan lugar a cementación. Hay que destacar que el coeficiente β no se afecta por la temperatura de trabajo, ni tampoco por la velo-

cidad de circulación de los gases en el horno. Para acero no aleado y temperaturas de 800 a 1000°C, cuando la atmósfera endotérmica es de propano o gas natural, de potencial de carbono de 1,10%, β es igual a $1,2 \cdot 10^{-5}$ cm/s, con una oscilación de $\pm 20\%$ (109). Valores superiores de este coeficiente, del orden de 2,1 a $2,7 \cdot 10^{-5}$ cm/s, han sido deducidos por MEYER y cols. (19), utilizando una sonda de acero no aleado. Las diferencias observadas en la transferencia de carbono, a temperaturas entre 900 y 960°C, las atribuyen exclusivamente a variaciones en el coeficiente de difusión a través de la pared de la sonda.

Con posterioridad, WUNNING y cols. (20) (84) consideran que β es un coeficiente cinético. Se insiste en que no depende de la temperatura entre 823 y 968°C, y que tiene un valor de 1,3 a $2,7 \cdot 10^{-5}$ cm/s. Indican también que estos valores son relativamente inferiores a los obtenidos para atmósferas de composición análoga, preparadas a partir de gases puros y sin adición de hidrocarburo de enriquecimiento, en cuyo caso obtienen valores del orden de $7,5 \cdot 10^{-5}$ cm/s.

Para definir la velocidad de cementación en atmósfera endotérmica, COLLIN y cols. (15) (18) (26) han formulado la siguiente ecuación:

$$J_s = \rho k_1 (a_{C_1} - a_s) + \rho k_2 (a_{C_2} - a_s) / a_s + \rho k_3 (a_{C_3} - a_s) \quad [17]$$

que considera separadamente la contribución particular de las reacciones parciales de cementación {1}, {2} y {3}. En ella, k_1 , k_2 y k_3 , cm/s, representan los coeficientes cinéticos de las tres reacciones mencionadas, a_{C_1} , a_{C_2} y a_{C_3} son las actividades de carbono en equilibrio correspondientes a cada una de ellas, a_s la actividad de carbono en la superficie del acero y ρ la densidad de éste, g/cm³. Aunque admiten que existen otras reacciones capaces de suministrar carbono, indican que las tres mencionadas parecen ser suficientes para describir el proceso global de cementación. Teniendo en cuenta las diferencias entre los valores de los coeficientes cinéticos, $k_1 = 1,47 \cdot 10^{-9}$, $k_2 = 0,54$

10^{-9} y $k_3 = 237 \cdot 10^{-9}$ cm/s, a 925°C , desprecian el efecto de la incorporación de carbono debido a las reacciones {1} y {2}, y plantean la ecuación anterior en la forma siguiente:

$$J_s = \rho k_3 (a_{C_3} - a_s) \quad [18]$$

El coeficiente cinético k_3 varía, en función de la composición de la atmósfera y de la temperatura, $^\circ\text{K}$, de acuerdo con la ecuación:

$$k_3 = \frac{4,75 \cdot 10^5 \exp(-27150/T) P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}^{0,5}}{1 + 5,6 \cdot 10^6 \exp(-12900/T) P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}^{0,5}} \quad [19]$$

Para el caso de utilizar concentraciones de carbono, COLLIN y cols(16) proponen la siguiente expresión:

$$J_s = \rho k_{C_3} (c_g - c_s) \quad [20]$$

donde k_{C_3} representa el coeficiente cinético, en cm/s, y c_g y c_s son las concentraciones unitarias de carbono en equilibrio con la atmósfera y en la superficie del acero, respectivamente, adimensionales. Indican que el coeficiente cinético k_{C_3} es función de la composición de la atmósfera y de la temperatura, $^\circ\text{K}$, de acuerdo con la expresión:

$$k_{C_3} = \frac{6,31 \cdot 10^5 \exp(-22350/T) P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}^{0,5}}{1 + 5,6 \cdot 10^6 \exp(-12900/T) P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}^{0,5}} \quad [21]$$

válida para el intervalo de 850 a 1000°C .

Una formulación análoga, a la representada por las ecuaciones [16] y [20], ha sido aceptada por KACZALA y cols. (21) (23) (24) aunque consideran que, para definir el comportamiento de la atmósfera, es necesario tener en cuenta la concentración de etileno. Ponen de manifiesto que el potencial de carbono es proporcional al valor de $(P_{\text{C}_2\text{H}_4}/P_{\text{CO}_2}P_{\text{H}_2\text{O}})^n$, siendo n constante para cada tipo de acero. Esto equivale a admitir que las reacciones de

cementación {1}, {2} y {3} no son suficientes para describir el proceso global de cementación en la atmósfera. Indican que el coeficiente cinético varía con la temperatura de acuerdo con una ecuación del tipo de Arrhénius, en la que la energía de activación oscila entre 17600 y 20900 cal/mol para distintos aceros. Aunque los valores del coeficiente cinético no están afectados significativamente por el potencial de carbono de la atmósfera, ponen de manifiesto que el cromo, manganeso y molibdeno aceleran la incorporación del carbono, en tanto que el níquel tiene un efecto contrario. A 920°C, para distintos aceros de cementación, los valores asignados al coeficiente cinético oscilan entre 2,8 y $3,6 \cdot 10^{-6}$ cm/s.

En otro estudio de cementación en atmósfera endotérmica propano-aire, SALONEN(22) discrimina los efectos de la temperatura, potencial de carbono, aleantes y estado de oxidación del acero, sobre el denominado "coeficiente de transferencia" de carbono de finido por la ecuación [16]. Observa que el coeficiente β disminuye al aumentar el potencial de carbono de la atmósfera, hasta alcanzar un valor constante cuando son elevados (de 0,7 a 1,0%C). El coeficiente β varía con la temperatura de acuerdo con una ecuación del tipo de Arrhénius, en la que la energía de activación es del orden de 24000 cal/mol. Los valores de β , deducidos con láminas de 0,1mm de espesor, oscilan entre 2,2 y $4,3 \cdot 10^{-5}$ cm/s, para 925°C y potenciales de carbono entre 0,9 y 1,05%C, siendo menores cuando los aceros son aleados o han sido sometidos a oxidación previa. Para justificar los perfiles de cementación se asignan valores a β de 0,9 y $0,5 \cdot 10^{-5}$ cm/s, para aceros 15CrNi6 y con 3%Cr.

Aunque en las atmósferas endotérmicas obtenidas a partir de propano, se mantienen relativamente constantes las proporciones de monóxido de carbono e hidrógeno, hay que indicar que existen opiniones contradictorias en cuanto a la influencia de estos constituyentes en el coeficiente cinético. Así, en el caso de atmósferas constituidas por $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2$ y aceptando la ecuación [16], NEUMANN y WYSS(61) consideran que β es función del

producto $PCOPH_2$ y que alcanza un valor máximo, $3,0 \cdot 10^{-5}$ cm/s, cuando la atmósfera contiene 50%CO y 50%H₂ aproximadamente. En relación con esta misma cuestión, MEYER(110) encuentra un máximo de transferencia de carbono cuando la proporción de hidrógeno es de 70-80% y el resto de monóxido de carbono. RIMMER y cols.(20) ponen de manifiesto que, el coeficiente cinético es función de la inversa del potencial de carbono de la atmósfera, de la presión total de reaccionantes ($P_{CO}+P_{H_2}$) y de la relación $(P_{CO} + P_{CO_2})/(P_{H_2}+P_{H_2O})$, siendo máxima cuando la relación está comprendida entre 1,5 y 0,7.

De la bibliografía reseñada hasta ahora, se deduce que existe acuerdo por admitir que son las reacciones superficiales que controlan la incorporación del carbono a partir de las atmósferas endotérmicas. Aunque se acepta que la ecuación cinética de incorporación es de primer orden, ésta se ha expresado tanto en términos de actividades como de concentraciones de carbono, sin discriminar que ambas no pueden ser válidas simultáneamente para las condiciones experimentales que se presentan en cementación. Existe una gran disparidad al considerar cual es el efecto de la temperatura en el coeficiente cinético. Tampoco existe acuerdo en cuanto al efecto que pueden tener los constituyentes de la atmósfera en el valor de este coeficiente, ni en cuanto a la influencia de los aleantes presentes en el acero. Por otra parte, los resultados de cementación obtenidos por HOFFMANN y NEUMANN (17), en atmósferas endotérmicas, muestran particularidades que no pueden justificarse a partir de una ecuación cinética de primer orden como las indicadas. Se duda (18) de que sea una teoría definitiva el suponer que la cementación, en atmósferas endotérmicas, pueda explicarse íntegramente como una consecuencia de la contribución de las tres reacciones consideradas como fundamentales, pues se encuentran discrepancias entre los perfiles de cementación experimentales y los calculados con coeficientes cinéticos estimados a partir de ensayos de duraciones muy diferentes.

Para acomodar los perfiles de cementación estimados por cál

culo con los observados experimentalmente, KALINOWSKI (25) ha recurrido a aceptar que la cementación tiene lugar de acuerdo con una ecuación como la siguiente:

$$J_s = \rho \beta(t) (c_g - c_s) \quad [22]$$

en la que el coeficiente $\beta(t)$ es función del tiempo de tratamiento y de la temperatura, de acuerdo con la siguiente expresión: $\beta(t) = P \exp(-\alpha t^s/T)$, donde P y α son constantes y s varía entre 0,5 y 1.

Las discrepancias entre investigadores, en cuanto a ecuaciones cinéticas deducidas para definir la incorporación de carbono en atmósferas endotérmicas y en los coeficientes cinéticos, así como la variación de éste en función de la temperatura y otras variables, pueden estar originadas por las condiciones experimentales utilizadas y por el modo de efectuar la valoración de los resultados obtenidos. En los ensayos se recurre a la utilización de probetas en forma de láminas, de espesor relativamente pequeño, con la finalidad de desprestigiar el gradiente de concentraciones de carbono creado en las mismas. Se iguala así el contenido medio de carbono en la lámina con el de la superficie. La incorporación es seguida a partir de la variación del contenido de carbono en función del tiempo, ya sea de una manera continua, por procedimientos de tipo gravimétrico o resistométrico, o bien en forma discontinua, por análisis químico del contenido de carbono de la lámina al final de cada intervalo de tratamiento. En cualquier caso la derivada, con respecto al tiempo, del incremento de masa de carbono que ha adquirido la lámina, da el flujo en la superficie de la misma, $dm/dt = J_s$. Cuando se acepta la ecuación cinética [20], $J_s = \rho k_{c3}(c_g - c_s)$, la integración de la ecuación diferencial resultante permite obtener la siguiente expresión para el cálculo del coeficiente cinético (16) (20) (22):

$$k_{c3} = \frac{e}{2t} \ln \frac{c_g - c_i}{c_g - c_f} \quad [23]$$

siendo e el espesor de la lámina, cm, t el tiempo de exposición,

s, c_i y c_f el contenido medio inicial y final de carbono en la lámina.

Esta posibilidad de cálculo sencillo del coeficiente cinético es una de las razones básicas para la aceptación de la ecuación cinética de primer orden expresada en términos de concentraciones, ecuación que ha sido utilizada con generalidad para definir el comportamiento de las atmósferas de cementación y deducir el coeficiente cinético. Como hemos puesto ya de manifiesto (111), los valores del coeficiente cinético deducidos a partir de la ecuación [23], aumentan al disminuir el espesor de lámina. Para evitar el error que se comete al despreciar el gradiente de carbono creado en las probetas, se propuso un procedimiento de cálculo basado en la resolución del propio modelo matemático aceptado para el proceso de cementación. Partíamos del supuesto de que la incorporación de carbono obedecía a una ecuación como la [20]. Los valores del coeficiente cinético, deducidos con este nuevo procedimiento, eran independientes del espesor de lámina ensayada pero superiores a los que resultaban de extrapolar linealmente los obtenidos con la expresión [23], hasta espesor nulo. Se cuestionaba la validez de la ecuación aceptada puesto que el coeficiente cinético disminuye cuando se consideran tiempos crecientes de tratamiento.

Utilizando el mismo procedimiento de cálculo citado, pero aceptando la ecuación cinética [18], $J_s = \rho k_a (a_g - a_s)$, también pusimos de manifiesto (112) que los valores de k_a disminuyen con el tiempo de exposición de las láminas, cuando se valoran los resultados de incorporación de carbono, a 925°C, en atmósfera endotérmica de propano-aire con potencial de carbono de 1%. Llegamos a establecer una ecuación cinética diferente que justificaba mejor los resultados experimentales. Esta ecuación es de la forma:

$$J_s = \rho k'_a (1 - b a_s) (a_g - a_s) \quad [24]$$

En ella, k'_a representa un coeficiente cinético global, cm/s, y

(1-ba_g) tiene el sentido de una limitación suplementaria a la incorporación del carbono cuando aumenta su actividad en la superficie. Los valores de k_a' y de b son de 0,754 10⁻⁶ cm/s y 0,816 respectivamente para las condiciones citadas de cementación.

El estudio bibliográfico sobre la cinética de cementación, a partir de las reacciones parciales {1}, {2} y {3}, puede aportar alguna aclaración más sobre el comportamiento de las atmósferas endotérmicas. Sobre la incorporación de carbono en austenita a partir de metano e hidrógeno, de acuerdo con la reacción {1}, GRABKE(113) indica que si la concentración que se alcanza en equilibrio C_g, g/cm³, es inferior al límite de solubilidad, la velocidad de cementación es:

$$J_{s1} = k_{c1} p_{H_2}^{1,5} (C_g - C_s) \quad [25]$$

siendo p_{H₂} la presión parcial de hidrógeno en la mezcla, C_g la concentración de carbono en la superficie, g/cm³, y k_{c1} = 2,6 10⁻² exp(-25300/RT) la constante cinética, en cm/satm^{1,5}. Con posterioridad, el mismo autor plantea(114) la ecuación en términos de actividades.

Aunque COLLIN y cols.(115) han llegado a una ecuación semejante a la [25], para el caso de que se alcancen en equilibrio concentraciones de carbono en el acero superiores al límite de solubilidad en austenita, WUNNING y cols.(53) indican que la velocidad de cementación es independiente de la concentración de carbono presente en el acero. Consideran que el flujo de carbono está definido por:

$$J_{s1} = k^* P_{CH_4} / (3,7 p_{H_2}^{0,5} + 1) \quad [26]$$

ecuación que fué propuesta con anterioridad por GRABKE(113), para definir la velocidad inicial de cementación en mezclas de metano e hidrógeno que llegan a sobresaturar la austenita.

La presión parcial de oxígeno, en las mezclas de metano e hidrógeno afecta a la incorporación. Así, LANGE y SCHENCK(116), consideran que, si dicha presión es inferior a 10⁻²³ atm, la ce-

mentación tiene lugar solamente en forma directa a partir del metano, conforme a la reacción {1}, en tanto que, si la presión parcial de oxígeno es superior o igual a 10^{-19} atm, la cementación transcurre, predominantemente, a partir del monóxido de carbono creado.

La ecuación cinética que define la incorporación de carbono en austenita, a partir de mezclas de monóxido de carbono y anhídrido carbónico, reacción {2}, en el caso de $a_{C_2} \leq 1$, presenta la formulación siguiente(108):

$$J_{S_2} = k_2 P_{CO_2} (P_{CO_2}/P_{CO})^{-1/3} \left(\frac{a_{C_2} - a_S}{a_S} \right) \quad [27]$$

que confirma una forma de variación del flujo análoga a la obtenida anteriormente por DOEHLMANN(117). La constante cinética k_2 , $g/cm^2 \text{ satm}$, varía con la temperatura, K , de acuerdo con la siguiente expresión(108):

$$k_2 = 1,44 \cdot 10^3 \exp(-44300/RT) \quad [28]$$

La ecuación [27] pone de manifiesto que el paso elemental $\{CO\} + O(ad) \rightleftharpoons CO_2(ad)$ es quien controla la velocidad de incorporación.

La incorporación de carbono en la austenita, a partir de monóxido de carbono e hidrógeno, no tiene lugar únicamente a partir de la reacción {3} sino que, simultáneamente, intervienen también las reacciones {1} y {2}. Las ecuaciones cinéticas establecidas son aproximaciones en las que se desprecia el efecto de las incorporaciones directas a partir del monóxido de carbono y del metano, formado éste por reacción entre los constituyentes de la mezcla. COLLIN y cols.(15)(16)(18)(26) han planteado las ecuaciones [18] y [20] y, de la forma de variación del coeficiente cinético, ecuaciones [19] y [21], llegaban a la conclusión de que la incorporación está controlada por la formación de radicales (OH) adsorbidos. Sin embargo, FRUEHAN(78)(118) acepta que es la formación del complejo (H_2CO) adsorbido el factor controlante. GRABKE y cols.(108)(119)(120) discrepan de las conclusiones

anteriores, e indican que la presión de oxígeno en las mezclas de CO-H₂ y CO-H₂-H₂O es decisiva en la cinética de cementación, como consecuencia de que es el paso elemental $\{CO\} \rightleftharpoons [C] + O(ad)$ quien determina la velocidad de reacción. Así, cuando la relación de PH₂O/PH₂ está comprendida entre 0,01 y 0,1, la ecuación cinética que formulan es la siguiente:

$$J_{S3} = k_3 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} (a_{C3} - a_S) \quad [29]$$

Si la relación PH₂O/PH₂ es inferior a 0,01, hay que tener en cuenta la cementación a partir del metano creado. Si dicha relación es superior a 0,1, es preciso considerar el efecto que produce la saturación de la superficie con el oxígeno adsorbido. Para soluciones muy diluidas de carbono en austenita, es posible expresar la ecuación [29] en términos de concentraciones. Cuando se tiene en cuenta como varía la constante de la ecuación cinética, expresada en términos de concentraciones, en función de la temperatura(120) y la relación entre actividades y concentraciones de carbono, ecuación [6], se deduce que k₃, g/cm²s, vale:

$$k_3 = 7,8 \cdot 10^{-7} \exp(-56530/RT) \quad [30]$$

La ecuación [29], deducida del comportamiento de mezclas de monóxido de carbono, hidrógeno y vapor de agua, no difiere aparentemente respecto de lo aceptado para definir la cinética de cementación en las atmósferas endotérmicas. Sin embargo, al estar expresada la ecuación en términos de actividades de carbono, excluye la validez de las referidas a concentraciones, que han sido utilizadas para definir coeficientes cinéticos a partir de los ensayos de cementación. En estos ensayos se crean soluciones sólidas de carbono en austenita no tan diluidas como sería necesario para admitir la equivalencia entre ambas. Por otro lado, la ecuación [29] solo es aplicable dentro de un intervalo de presiones de oxígeno, definido de acuerdo con la reacción {12} por $P_{O_2} = (K_{12} P_{H_2O} / P_{H_2})^2$. Para 925°C, el intervalo de presión de oxígeno

no es de $2,2 \cdot 10^{-18}$ a $2,2 \cdot 10^{-20}$ atm. Esta restricción no ha sido puesta de manifiesto en ninguno de los trabajos relacionados con las atmósferas endotérmicas, a pesar de que la proporción de metano presente en ellas es muy superior al que se puede crear por simple reacción entre los constituyentes en las mezclas de CO-H_2 - H_2O .

3.6 Difusión del carbono en la austenita.

Independientemente del medio cementante utilizado para la incorporación del carbono, tiene lugar su migración hacia el interior del sólido. El radio atómico del hierro, $1,24\text{\AA}$, es netamente mayor que el del carbono, $0,77\text{\AA}$, lo cual propicia la creación de soluciones sólidas en las que el carbono se encuentra como elemento intersticial(121). Se acepta que la difusión del carbono está regida por la primera ley de Fick(10)(42):

$$J = - \rho D \frac{\partial c}{\partial x} \quad [31]$$

donde J representa el flujo de carbono que atraviesa una sección unitaria por unidad de tiempo, $\text{g/cm}^2\text{s}$, D su coeficiente de difusión en el acero, cm^2/s , c la concentración unitaria de carbono, adimensional, ρ la densidad del acero, g/cm^3 , y x la distancia a la superficie, cm . La ecuación de difusión que se aplica a estados no estacionarios, es decir, aquellos en que la concentración de carbono en una determinada región cambia con el tiempo, es la conocida como segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad [32]$$

donde t representa el tiempo en segundos. Esta ecuación solo es válida para el caso de difusión unidireccional y superficies planas. La ecuación [32] puede deducirse de la [31] cuando se considera un balance de masas(43).

Dos son los métodos utilizados con mayor generalidad para la determinación de coeficientes de difusión(43). El primero, debido a SMITH(122), está basado en el establecimiento de un gradiente de concentraciones de carbono en la pared de un tubo de acero, como consecuencia de someterle a la acción de medios diferentes que actúan sobre sus superficies externa e interna. Simultáneamente se determinan el flujo y el gradiente de carbono. El segundo procedimiento, utilizado por WELLS y cols.(123), determina los perfiles de concentraciones de carbono que se crean en

dos piezas de acero, con contenidos iniciales de carbono diferentes, que una vez soldados se mantienen durante cierto tiempo a la temperatura de ensayo. Conocidos los perfiles de carbono creados, se calculan los coeficientes de difusión mediante la resolución de la ecuación [32]. Para esta resolución recurrieron al método de Matano(124) utilizando la transformación de Woltzman.

El coeficiente de difusión del carbono en la austenita varía(43), con la temperatura, de acuerdo con la ley de Arrhénius:

$$D = D_0 \exp(-Q / RT) \quad [33]$$

donde D_0 representa el factor de frecuencia, cm^2/s , Q es la energía de activación para el proceso, cal/mol , T la temperatura absoluta(K), R la constante de los gases, $1,986 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$, y D el coeficiente de difusión en cm^2/s . El coeficiente de difusión del carbono depende también de la concentración de este elemento en la solución sólida. Esto se ha pretendido justificar(43) a partir de la variación de la actividad del carbono disuelto en la austenita. Sin embargo, ASIMOV(125) indica que ello explica solamente una parte de la variación observada y que es preciso tener en cuenta las deformaciones reticulares originadas como consecuencia de la inserción de los átomos de carbono.

La mayoría de los datos publicados antes del año 1950, sobre coeficientes de difusión del carbono en la austenita, tienen en cuenta el efecto de la temperatura, sin considerar la influencia de la concentración. En la Figura 1 se muestran algunos resultados posteriores que tienen en cuenta ambas variables. Los valores representados con el símbolo \times son los calculados por WELLS y cols.(123) que coinciden con los deducidos por SMITH (122) marcados por Δ . Otros resultados (127)(128) no difieren sensiblemente de los anteriores.

No se ha estudiado sistemáticamente el efecto de los aleantes en la difusión del carbono en la austenita. Los resultados representados en la Figura 1, con el símbolo \square , han sido obtenidos en un acero con 3%Ni, 0,8%Cr y 0,45%Mo, y difieren poco de

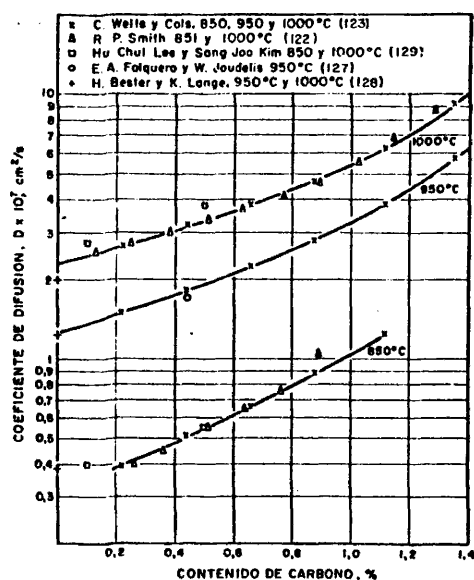


Figura 1.-Coeficientes de difusión del carbono en la austenita en función del contenido de carbono para distintas temperaturas.

unitaria del mismo y de la temperatura, K, responde a la ecuación siguiente(112):

$$D(c,T) = (0,5076637 - 59,35135c + 1955,075c^2) \exp \left\{ \frac{(-36954,455 + 465521,97c + 13800058c^2)}{RT} \right\} \quad [34]$$

Esta expresión la hemos deducido a partir de los resultados de WELLS y cols.(123), mediante ajuste polinomial de los valores de D_0 y Q de la ecuación [33], en función de la concentración. Previamente, para cada concentración, fueron determinados D_0 y Q a partir del ajuste lineal $\ln D$ frente a $1/T$. Los coeficientes de difusión calculados con esta ecuación están representados por las líneas continuas en la Figura 1. Como factores que influyen grandemente sobre el coeficiente de difusión del carbono, hay que destacar tanto la temperatura como la concentración del mis-

los correspondientes a aceros no aleados(129). Sin embargo, se indica que la presencia de cobre disminuye el coeficiente de difusión del carbono(116). Se ha puesto de manifiesto(130) que la energía de activación, para la difusión del carbono en la austenita, es de 32000 cal/mol en hierro puro y en aceros con menos de 0,5%Cr, y de 36000 cal/mol en aceros con 1,5 a 2,0 %Cr. El coeficiente de difusión del carbono es ligeramente superior en los aceros de grano grueso(131).

El coeficiente de difusión del carbono, cm^2/s , en función de la concentración

mo en la austenita. En la aplicación de las ecuaciones de difusión [31] y [32] es preciso considerar $D(c,T)$.

3.7 Planteamiento y resolución de los modelos matemáticos de cementación.

En los modelos matemáticos propuestos para el proceso de cementación, se acepta que la difusión del carbono tiene lugar de acuerdo con la ecuación [32] cuando se consideran superficies planas. Los modelos se completan, para su resolución, con las tres condiciones siguientes:

- La condición inicial que supone admitir una distribución conocida de carbono al comienzo del proceso. Esto es,

$$c(x,t) = f(x) \quad \text{para todo } x \text{ y } t=0 \quad [35]$$

siendo $c(x,t)$ la concentración de carbono para un punto situado a una distancia x de la superficie en el tiempo t .

- La condición de contorno en superficie, que expresa la incorporación de carbono como consecuencia de la interacción entre el medio cementante y el acero.

- La condición de contorno en un punto alejado de la superficie considerado como extremo. Para cuerpos semi-infinitos esta condición se expresa por:

$$c(\infty,t)=c_i \quad \text{y} \quad \frac{\partial c(\infty,t)}{\partial x} = 0 \quad \text{para } t > 0 \quad [36]$$

siendo c_i el contenido inicial de carbono en el acero. Para cuerpos finitos, consideramos (132) que,

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=L} = 0 \quad \text{para } t > 0 \quad [37]$$

siendo L la distancia desde un plano hasta la superficie, suficientemente separado de ella como para aceptar que no resulta afectado por la cementación. En el caso de láminas de semiespesor L , cementadas por ambas caras, hemos considerado (111) la misma condición de contorno, puesto que, por simetría, es nulo el flujo de carbono que atraviesa el plano central.

Para la condición de contorno en la superficie, PAVLOSSO-GLOU(27) indica tres formulaciones diferentes:

$$1^a) \quad c(0,t) = f(t) \quad \text{para } t > 0 \quad [38]$$

que supone conocer a priori como varía, en superficie, la concentración de carbono en función del tiempo. Un caso particular es aceptar que la concentración de carbono en superficie permanece constante a lo largo del tiempo de tratamiento.

$$2^a) \quad -\rho D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = f(t) \quad \text{para } t > 0 \quad [39]$$

que supone aceptar que el flujo de carbono en la superficie es conocido a priori en función del tiempo.

$$3^a) \quad -\rho D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = f(c_s) \quad \text{para } t > 0$$

o bien,

$$- \rho D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = f(a_s) \quad \text{para } t > 0 \quad [40]$$

que supone aceptar que el flujo de carbono en superficie, es función de la concentración de carbono c_s en la misma, o bien de la actividad de carbono a_s correspondiente.

En el caso de cementación en atmósfera endotérmica se ha aceptado la formulación 3^a si bien, en un caso particular(25), se admite que el flujo de carbono en superficie es función tanto del tiempo como de la concentración de carbono en ella.

Por resolución de estos modelos matemáticos es posible conocer la distribución de carbono en la capa cementada, o perfil de cementación, para cualquier tiempo de tratamiento. Los procedimientos dependen de aceptar o no que el coeficiente de difusión del carbono varía con la concentración del mismo. La resolución puede hacerse utilizando métodos analíticos o numéricos. En general, los métodos analíticos necesitan de un mayor número de restricciones que los numéricos.

Los métodos analíticos, basados en la utilización de variables auxiliares o de la transformada de Laplace, permiten pasar de la ecuación diferencial en derivadas parciales a una ecuación diferencial ordinaria de más fácil integración. Para su utilización, en el caso de cuerpos semi-infinitos, se acepta que el coeficiente de difusión es independiente de la concentración, o relacionado con la misma mediante una función lineal o exponencial sencilla(43) (133) (134) (135) (136) (137). La solución, para el caso

de $D =$ constante y de que la concentración de carbono en la superficie $c_s = c_g$ no varía a lo largo del tiempo, es la siguiente (43) (134):

$$\frac{c(x,t) - c_i}{c_g - c_i} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad [41]$$

siendo erf la función de error de Gauss. Otra solución analítica debida a KACZALA y cols. (23), utilizando variables auxiliares, es la siguiente:

$$\frac{c(x,t) - c_i}{c_g - c_i} = 1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) - \exp \left(\frac{k_c x}{D} + \frac{k_c^2 t}{D} \right) \left(1 - \text{erf} \left(\frac{x + 2k_c t}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad [42]$$

En ella se acepta, como 3ª condición de contorno en superficie, que $f(c_g)$ es lineal y $D =$ constante. El coeficiente cinético k_c corresponde a la función lineal $f(c_g)$ aceptada. Utilizando la transformada de Laplace se llega a la misma expresión (27).

Las condiciones impuestas, para los métodos analíticos de resolución, pueden evitarse recurriendo a los denominados numéricos o de diferencias finitas. Estos métodos están basados en reemplazar las derivadas de la función $c(x,t)$ por valores aproximados expresados por una función auxiliar $u(x,t)$. Esta función auxiliar está definida en una serie discreta de puntos resultantes de sustituir la región $[0 \leq x \leq L] \times [0 \leq t \leq \tau]$ por la red de puntos (x_i, t_j) , $i=0,1,2,\dots,n$; $j=0,1,2,\dots,m$ donde $x_i = i \Delta x$ y $t_j = j \Delta t$. Estos puntos se obtienen al dividir el espesor de capa considerada, L , y el tiempo total de tratamiento, τ , en n y m intervalos iguales de amplitud Δx , Δt , respectivamente. La elección de los parámetros n y m influye en la precisión de resultados y en el tiempo de cálculo requerido. Se reemplazan así las ecuaciones diferenciales por ecuaciones en diferencias finitas, cuya solución se reduce a un cierto número de operaciones algebraicas fácilmente programables en ordenador.

Los métodos numéricos pueden ser de tipo implícito o explícito, dependiendo de la manera de calcular los valores de la función $u(x,t)$, para el instante $t=(j+1)\Delta t$, en las ecuaciones finitas resultantes. Uno de los métodos en diferencias finitas más estudiados, para el caso de considerar $D=\text{constante}$, utiliza el siguiente esquema(27) (138):

$$\frac{u(i,j+1)-u(i,j)}{\Delta t} = a D \frac{u(i+1,j+1)-2u(i,j+1)+u(i-1,j+1)}{\Delta x^2} + (1-a) D \frac{u(i+1,j)-2u(i,j)+u(i-1,j)}{\Delta x^2} \quad [43]$$

donde $u(i,j)$ representa abreviadamente el valor de $u(x_i,t_j)$. Cuando $a=0$ se obtiene un esquema de tipo explícito y si $a=1$ resulta de tipo implícito. Para el caso de $a=0,5$ se tiene un esquema de tipo implícito conocido con el nombre de "seis puntos" o de Crank-Nicholson(139). Si $a=0$, los valores de $u(i,j+1)$ se obtienen directamente a partir de $u(i,j)$, $i=1,2,3,\dots,n$. En los otros casos es preciso resolver un sistema de ecuaciones.

El esquema implícito, para $a=0,5$, ha sido utilizado por COLLIN y cols.(26) en el caso de considerar que D es función de la concentración de carbono y con la 3ª condición de contorno en su superficie, despreciando el término correspondiente a $(\partial D/\partial x)(\partial c/\partial x)$ de la ecuación general [32].

SALONEN(22) ha utilizado, para el caso $D=D(c)$ y la 3ª condición de contorno en la superficie, el siguiente esquema explícito:

$$(dc/dt) = \left\{ -D_{x_i}(dc/dx)_{x_i} + D_{x_{i+\Delta x}}(dc/dx)_{x_{i+\Delta x}} \right\} / \Delta x \quad [44]$$

considerando que el contenido de carbono en la superficie es el correspondiente al de la capa superficial de espesor Δx .

Aceptando que el flujo de carbono en la superficie es función del tiempo y de la concentración, ecuación [22], KALINOWSKI (25) establece el siguiente esquema explícito:

$$u(i,j+1) = (\Delta t / \Delta x^2) D(c) (u(i+1,j) + u(i-1,j)) + \\ (1 - (2 \Delta t / \Delta x^2) D(c)) u(i,j) + \\ (\Delta t / 4 \Delta x^2) D(c) (u(i+1,j) - u(i-1,j))^2 \quad [45]$$

En los procedimientos generales de resolución de las ecuaciones en derivadas parciales no lineales de tipo parabólico, al que pertenece la ecuación general de difusión [32] cuando $D=D(c)$, se ha puesto de manifiesto (138) la ventaja de utilizar un esquema de tipo implícito, en el que los valores de $u(i,j+1)$ puedan calcularse a partir de los dos instantes anteriores j y $j-1$. Este esquema con tres niveles en el tiempo, ha sido estudiado por ES (139) para unas condiciones de contorno definidas. En ellas se acepta que los valores de la función buscada, en los extremos de la región, son funciones conocidas del tiempo.

En un estudio realizado, sobre resolución en ordenador del modelo matemático de cementación, hemos aceptado (132) que el modelo responde a un esquema general como el siguiente:

$$\text{ecuación general: } \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{ecuación [32]})$$

$$\text{condiciones de contorno } \begin{cases} -\rho D(c) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = J_s & \text{para } x=0, t>0 \text{ (ecuac. [40])} \\ -\rho D(c) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = 0 & \text{para } x=L, t>0 \text{ (ecuac. [37])} \end{cases}$$

$$\text{condición inicial: } c(x,t) = c_i \quad \text{para todo } x, t=0 \text{ (ecuac. [35])}$$

Los procedimientos numéricos utilizados para la resolución de este modelo, independientemente de aceptar que $J_s = f(a_s)$ o bien $J_s = f(c_s)$, fueron los siguientes:

- a) Esquema de tipo implícito con tres niveles para el tiempo.

$$\frac{u(i,j+1)-u(i,j-1)}{2 \Delta t} = \frac{D_{i+1/2} \frac{u^*(i+1,j)-u^*(i,j)}{\Delta x}}{\Delta x} - \frac{D_{i-1/2} \frac{u^*(i,j)-u^*(i-1,j)}{\Delta x}}{\Delta x} \quad [46]$$

$$\text{donde } D_{i+1/2} = D \left(\frac{u(i,j)+u(i+1,j)}{2} \right)$$

$$u^*(i,j) = (u(i,j-1) + u(i,j) + u(i,j+1)) / 3$$

- b) Esquema de tipo explícito con dos niveles para el tiempo.

$$\frac{u(i,j+1)-u(i,j)}{\Delta t} = \frac{D_{i+1/2} \frac{u(i+1,j)-u(i,j)}{\Delta x}}{\Delta x} - \frac{D_{i-1/2} \frac{u(i,j)-u(i-1,j)}{\Delta x}}{\Delta x} \quad [47]$$

La aplicación de estos dos procedimientos de cálculo, nos indica que dan resultados coincidentes entre sí y suficientemente exactos. Sin embargo, el procedimiento implícito requiere aproximadamente el doble de capacidad de memoria y de tiempo de cálculo que el explícito.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Condiciones de ensayo.

Para el estudio cinético de la cementación en atmósferas en dotérmicas propano-aire, se ha recurrido al ensayo de aceros de distinta composición, en una planta piloto instrumentalizada para controlar distintas variables del proceso y provista de ordenador para el tratamiento matemático de los datos.

En el conjunto de ensayos hay que distinguir entre los realizados con láminas y los efectuados sobre probetas cilíndricas, casquillos de espesor superior al afectado por el tratamiento de incorporación. El ensayo con láminas de acero tiene como finalidad primordial determinar la ecuación cinética representativa el proceso de cementación y los coeficientes cinéticos correspondientes. El ensayo con probetas cilíndricas permite comprobar a validez de las conclusiones establecidas y poner de relieve as diferencias que aparecen como consecuencia de la naturaleza e los materiales.

Las temperaturas de ensayo son de 925 y 975°C. La temperatura inferior está condicionada a lograr la austenización completa el acero, cualquiera que sea su contenido inicial de carbono y proporción de aleantes. La temperatura superior está limitada por razones de construcción del horno. El intervalo de temperaturas de ensayo es suficientemente amplio para detectar su efecto sobre la incorporación del carbono.

Los ensayos con láminas y con casquillos permiten estimar a cantidad de carbono incorporada al acero después de transcurrido un tiempo determinado de cementación. Las láminas proporcionan únicamente esta información, sin que sea posible fijar el gradiente de carbono en ellas. Por el contrario, a partir de las probetas en forma de casquillo, se conoce no solo el total de carbono incorporado sino, también, su proporción a distintas distancias de la superficie.

Para valorar los resultados se tienen en cuenta la difusión

del carbono en las probetas y la variación de su coeficiente de difusión en función de la concentración en la austenita. Los resultados obtenidos están condicionados a los valores aceptados para el coeficiente de difusión del carbono en la austenita, ecuación [34].

Las condiciones experimentales se limitan para obtener concentraciones de carbono en el acero, en equilibrio con la atmósfera, inferiores al máximo de solubilidad en la austenita a la temperatura de cementación. Se prescinde de considerar la incorporación de carbono en condiciones tales que den lugar a la formación de cementita. El intervalo de potenciales de carbono ensayado no se ha restringido exclusivamente a valores considerados como útiles a efectos de cementación gaseosa, superiores a 0,7% C, sino que también se realizan experiencias con potenciales inferiores. Desde el punto de vista experimental hay una diferencia en la preparación de las atmósferas de alto y bajo potencial de carbono. Las atmósferas de potencial de carbono elevado se obtienen por adición de propano de enriquecimiento al gas portador. Sin embargo, las de potencial de carbono bajo se preparan únicamente con el gas procedente del generador.

Atención especial se dedica a los resultados sobre composición de la atmósfera de cementación y su relación con el contenido de carbono que adquiere el acero en equilibrio con ella, en tanto que han de servir para justificar las condiciones de incorporación. También son precisos estos datos para hacer el estudio de las variables que afectan en los coeficientes de las ecuaciones cinéticas.

A continuación se describe el equipo experimental utilizado, haciendo mención de las variables controladas. Con posterioridad se hará alusión a materiales ensayados, forma de probetas y condiciones operatorias.

4.2 Instalación de cementación y control de variables.

En la Figura 2 se representa un esquema de las partes principales de la instalación de cementación gaseosa, con indicación de las variables controladas y los sistemas de regulación utilizados. La mezcla de propano-aire, en proporciones controladas, pasa por el lecho catalítico del generador endotérmico, regulado a 1025°C, para obtener el gas portador. Este gas generado es enfriado y enviado al horno de cementación. El enriquecimiento del gas portador, con adiciones de propano en proporciones inferiores al 1%, es regulado automáticamente a partir del contenido de anhídrido carbónico en el gas de la cámara del horno de cementación.

El horno de cementación es de cámara, provisto de virola de acero refractario y agitador para la circulación forzada de gases, con regulación automática de la temperatura. La cámara es cilíndrica, con un volumen útil de 75 dm³ y de 380mm de diámetro. A través de la tapa móvil del horno se suministra el gas portador, 1 m³/h, enriquecido o no con propano. El gas abandona la cámara, a través de un tubo de 20 mm de diámetro, quemándose a su salida. Por este tubo es posible introducir y extraer las láminas utilizadas en los ensayos. La tapa del horno dispone también de otro orificio para el paso de las probetas cilíndricas y de la sonda para la toma de gases. En las inmediaciones de este orificio se sitúa un baño de agua, para el enfriamiento brusco de las probetas.

La toma del gas de muestra, para el análisis de los constituyentes de la atmósfera del horno, se realiza con sonda refrigerada por agua. El gas es extraído de la cámara del horno, en las inmediaciones de las probetas, impulsado por una bomba de membrana y filtrado. A partir de la conducción general del gas de muestra hay derivaciones para los distintos analizadores, con sus correspondientes rotámetros y válvulas para regulación. Se dispone de analizadores de infrarrojos para anhídrido carbónico, monóxido de carbono y metano. El analizador de hidrógeno es de conduc-

- | | | |
|------------------------------|---|--|
| 1.- Botella de propano | 8.- Regulador térmico | 15.- Analizador infrarrojos CO |
| 2.- Vaporizador | 9.- Toma de muestra refrigerada | 16.- Analizador infrarrojos CH ₄ |
| 3.- Compresor aire | 10.- Filtro lana vidrio | 17.- Analizador conductividad térmica H ₂ |
| 4.- Generador endotérmico | 11.- Filtro cerámico | 18.- Equipo ALNOR punto de rocío |
| 5.- Regulador térmico | 12.- Filtro celuloso | 19.- Regulador nivel de CO ₂ |
| 6.- Válvula electromagnética | 13.- Bomba de membrana | 20.- Registrador potenciométrico |
| 7.- Horno de cementación | 14.- Analizador infrarrojos CO ₂ | 21.- Ordenador: unidad central, impresora y consola. |

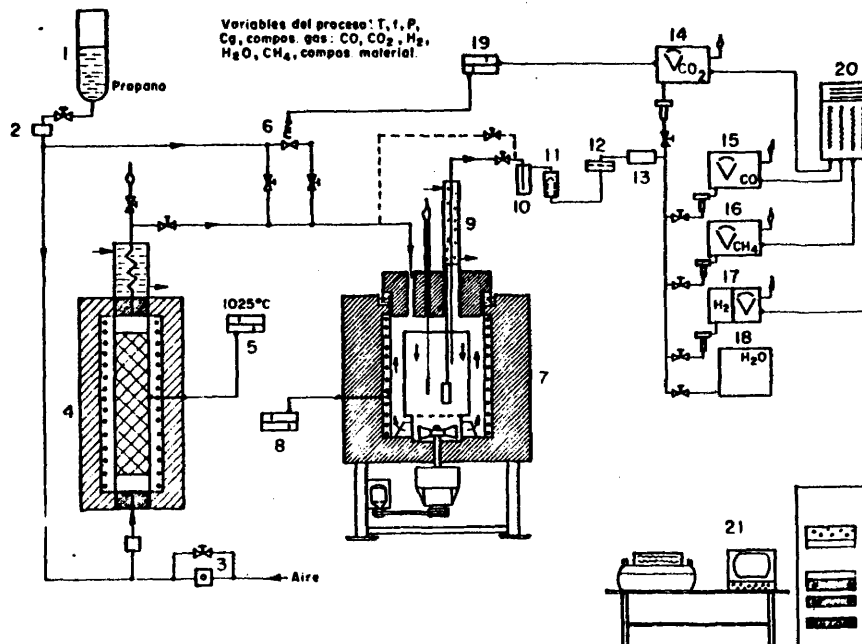


Figura 2.- Instalación de cementación con sistemas para control de variables y ordenador.

tibilidad térmica. Estos cuatro analizadores operan en continuo y sus señales son enviadas a un registrador potenciométrico de seis canales. El punto de rocío se controla intermitentemente con cámara de expansión adiabática. La toma del gas también puede ser realizada en el generador endotérmico para su control ocasional.

Para obtener atmósferas con potencial de carbono superior a 0,7% C, se trabaja en el generador con una relación de aire/propano próxima a 7,3. Se obtiene así un gas portador, de punto de rocío en el entorno de $0 \pm 1^{\circ}\text{C}$, al que se adiciona propano. Para conseguir atmósferas de potencial de carbono más reducido, se aumenta la relación de aire/propano, hasta un máximo de 7,7, con lo cual se logra que el punto de rocío ascienda hasta $+10^{\circ}\text{C}$ en el gas generado.

En el generador, con sistema automático de regulación de temperatura todo-nada, existe una oscilación térmica de $\pm 10^{\circ}\text{C}$, que se repite periódicamente cada cuatro minutos. Esta oscilación no repercute significativamente en la composición química del gas portador, aunque es perceptible sobre el registrador de seis canales. El sistema análogo de regulación de temperatura del horno, da lugar a una oscilación térmica de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ cuando la temperatura del horno es de 925°C . Cada diez minutos se repiten los ciclos de suministro e interrupción de energía eléctrica. Cuando son constantes los caudales de gas portador y de hidrocarburo de enriquecimiento, no se aprecia variación en la proporción de monóxido de carbono e hidrógeno de la atmósfera, por efecto de la oscilación térmica. Si el contenido de anhídrido carbónico es del orden de 0,48%, la variación es $\pm 0,005\%$ y, el metano, en proporción de 0,22%, oscila en $\pm 0,01\%$.

En la TABLA I se recogen las características principales de los cuatro analizadores (99) (140) (141). El error de las determinaciones analíticas depende del que tiene cada constituyente en el gas patrón utilizado para el tarado. En la TABLA II se indican la composición química de estos gases, de acuerdo con sus certificados y procedencia.

TABLA I.- CARACTERISTICAS DE LOS ANALIZADORES. (99)(140)(141).

ANALIZADORES HARTMANN & BRAUN	CAMPO DE MEDIDA	CON DIVISIONES	SENSI- BIL. EN RESP.	TIEMPO CAUDAL	EFFECTO EN LA MEDIDA POR CAUSA DE VARIACION DE:					
					+10 l/h TEMP. PRES.	+10°C				
TIPO	DE FILTRO	ESCALA MEDIDA	%	SEG., S	l/h	CAUDAL	AMB. ATM.			
URAS 2	CO ₂ (*)	0 A 1	CO	50	0.01	0.5	30	---	12	1.32
URAS 2	CO (*)	0 A 30	---	40	0.40	2	30	---	12	1.32
URAS 2T	CH ₄ (*)	0 A 2	---	50	0.02	1.5	30	---	12	1.32
CALDOS 4T	H ₂ (**)	0 A 70	---	50	0.70	20	60	52	12	---

(*) DE INFRARROJOS, (**) DE CONDUCTIBILIDAD TERMICA.

TABLA II.- COMPOSICION QUIMICA DE LOS GASES PATRON.

MUESTRA PATRON NUM.	COMPOSICION QUIMICA EN % VOLUMEN, S/CERTIFI- CADO					PRO- CEDEN- CIA.
	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	
1	0.877±0.018	---	---	---	RESTO	H & B
2	14.1±0.2	29.5±0.2	---	---	RESTO	H & B
3	---	---	1.85±0.04	---	RESTO	H & B
4	---	---	---	67.4±0.2	RESTO	H & B
5	0.95±0.05	28.4±0.1	---	---	RESTO	SEO
6	0.75±0.02	26.5±0.2	1.42±0.06	---	RESTO	SEO
7	---	---	---	---	100.	H & B
8	---	---	---	---	100.	SEO

La determinación de la presión parcial de vapor de agua en la atmósfera, a partir de la medida del punto de rocío del gas, se realiza mediante la expresión siguiente(36):

$$\log P_{H_2O} = -5,7672 \cdot 10^{-4}T^2 + 4,43673 \cdot 10^{-1}T - 1,06512 \cdot 10^2 + 7,13717 \cdot 10^3T^{-1}$$

[48]

válida para $-30^{\circ}C \leq T \leq 20^{\circ}C$.

Distintos constituyentes de la atmósfera del horno son capaces de reaccionar entre sí, cuando se mantiene a temperatura relativamente elevada. Es necesario conocer si es preciso proceder a una refrigeración de los gases de muestra. Para estudiar este problema se han realizado análisis simultáneos de la atmósfera, cuando se extrae del horno a través de un sistema de enfriamiento con aire y cuando se emplea la sonda refrigerada por agua. La sonda está constituida por un tubo de acero refractario de 5 mm de diámetro interno, uno de cuyos extremos se introduce hasta el centro de la cámara del horno junto a las probetas. Este tubo es

tá provisto de una doble camisa, para refrigeración con agua, que cubre la parte de la sonda no introducida en el horno en una longitud de 300mm.

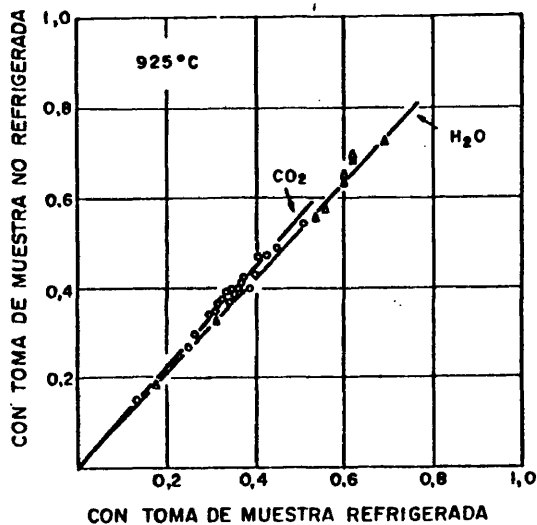


Figura 3.-Proporciones, en %, de anhídrido carbónico y vapor de agua en el gas de muestra refrigerado con agua o no.

En la Figura 3 se muestran las proporciones de anhídrido carbónico y de vapor de agua, analizadas en la atmósfera del horno con toma de muestra refrigerada con agua o no, cuando la cámara del horno está a 925°C y hay cantidades distintas de estos constituyentes. En las muestras no refrigeradas se obtienen mayores proporciones de anhídrido carbónico y de vapor de agua de las realmente existentes en la cámara de cementación, aunque existe proporcionalidad entre las cantidades analizadas por un procedimiento u otro de toma de muestra. Igualmente ocurre con las proporciones de monóxido de carbono e hidrógeno de la atmósfera, si bien son contrapuestas sus variaciones, aumento de la proporción de monóxido de carbono y disminución de la de hidrógeno en la muestra no refrigerada. Este efecto no se presenta al analizar el metano de la atmósfera, lo que pone de manifiesto la estabilidad del metano, en comparación con la de otros componentes de la atmósfera.

La variación en la proporción de los constituyentes, en el

En la Figura 3 se muestran las proporciones de anhídrido carbónico y de vapor de agua, analizadas en la atmósfera del horno con toma de muestra refrigerada con agua o no, cuando la cámara del horno está a 925°C y hay cantidades distintas de estos constituyentes. En las muestras no refrigeradas se obtienen mayores proporciones de anhídrido carbónico y de vapor de agua de las realmente existentes en la cámara de cementación, aunque existe proporcionalidad entre las cantidades analizadas por un proce

gas de muestra no refrigerado, es tanto más acentuada cuanto mayor es la temperatura del horno, como ponen de manifiesto los resultados agrupados en la Figura 4. En ésta, se representan, para temperaturas de 825 a 975°C, los coeficientes de corrección que sería preciso aplicar a las proporciones de hidrógeno, monóxido de carbono, anhídrido carbónico y vapor de agua, analizadas en los gases con toma de muestra no refrigerada con agua, para deducir los correspondientes a la atmósfera de cementación. Los resultados justifican que tenga que procederse a refrigerar el gas de muestra.

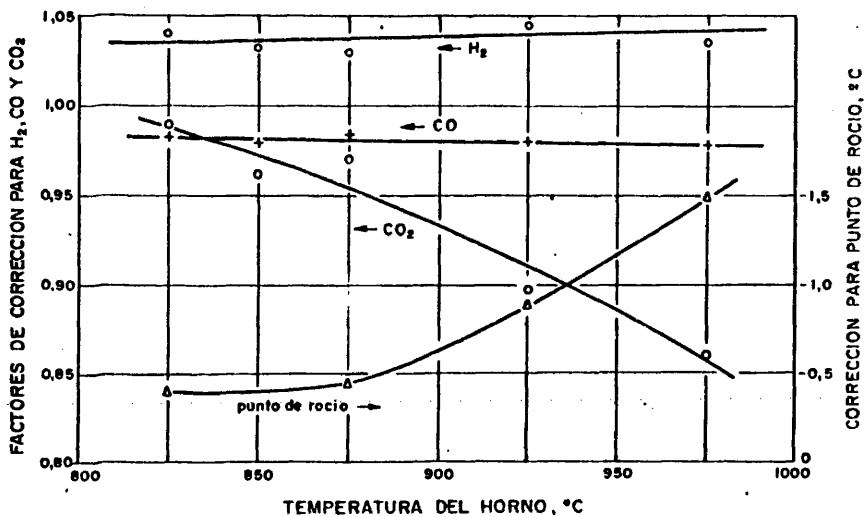


Figura 4.- Coeficientes de corrección para la toma de muestra de gas no refrigerada, en función de la temperatura.

4.3 Ordenador.

El ordenador seleccionado, localizado en las inmediaciones de la planta de cementación, es un DATA GENERAL, modelo NOVA/2 (142), constituido por las siguientes unidades:

- Unidad Central de Proceso con 64 K bytes de memoria principal.
- Consola con pantalla.
- Dispositivo de coma flotante.
- Impresora de 100 líneas/minuto.
- Dos unidades de discos intercambiables para almacenamiento auxiliar.
- Conversor analógico-digital de 16 canales.
- Reloj para tiempo real.

El sistema operativo del equipo permite trabajar con los lenguajes de programación FORTRAN IV y FORTRAN V. El conversor analógico-digital permite la entrada directa de la información procedente de los analizadores que operan en continuo y del termopar para la temperatura de operación. Este equipo es adecuado para el seguimiento, en tiempo real, del proceso.

El estudio previo (132) de la resolución del modelo de la cementación, realizado en un ordenador de 512 K bytes de memoria (*), ha servido para fijar las características requeridas en la configuración del equipo que se precisa, para el tratamiento matemático de los datos procedentes de los ensayos.

(*) IBM 360, modelo 44. Del Centro de Cálculo Electrónico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

4.4 Materiales ensayados y probetas.

En la TABLA III se indica la composición de los distintos aceros ensayados. El primero es un acero que no ha sido calmado con silicio, en forma de fleje laminado en frío, de 50mm de anchura y 0,210mm (+0,01mm) de espesor. Los restantes aceros son de cementación, presentándose originalmente en forma de barra laminada en caliente y de diámetros comprendidos entre 35 y 40 milímetros.

Por laminación en frío del fleje de 0,210mm se han preparado láminas de espesor decreciente hasta llegar a un grosor de 0,066 ± 0,001mm. Una reducción mayor conduce a la rotura durante la conformación. Dado que, en los ensayos de incorporación de carbono, es importante evitar las diferencias de espesores en las láminas, las probetas se preparan eliminando las zonas de bordes. Se obtienen finalmente láminas de unos 120mm de longitud, 12mm de anchura y espesores de 0,210 y 0,066mm.

TABLA III.- COMPOSICION QUIMICA DE LOS ACEROS ENSAYADOS

ACERO, DESIGNACION (*) NUMERICA SIMBOLICA	COMPOSICION QUIMICA, EN %							
	C	SI	MN	P	S	CR	NI	MO
NO CALMADO	.037	<.03	.29	.021	.029	--	--	--
F-1510 C 10 k(a)	.105	.22	.51	.028	.022	.22	.33	--
F-1510 C 10 k(b)	.085	.24	.53	.020	.021	.30	.12	--
F-1551 12CRMO4	.145	.23	.62	.022	.014	1.00	.14	.21
F-1540 15NICR11	.095	.27	.40	.019	.017	.70	3.25	--

(*) DESIGNACION DE ACUERDO CON UNE 36-009-72 Y UNE 36-013-76

La utilización de las láminas tiene doble finalidad. De una parte, determinar la cinética del proceso de cementación, a partir de la variación del contenido medio de carbono adquirido por

las láminas en función del tiempo de permanencia a la acción de la atmósfera cementante. Teniendo en cuenta este contenido medio, se conoce el carbono incorporado. Por otra parte, también se controla el potencial de carbono del medio, cuando el tiempo de exposición de las láminas es suficientemente prolongado. El análisis del contenido medio de carbono adquirido por las láminas se realiza por vía química, conforme a los procedimientos descritos en UNE-7-331-75 y UNE-7-349-77.

El tiempo de exposición se determina por consideración de los instantes de introducción y salida de las láminas del horno. Puesto que las probetas no son calentadas previamente a su introducción en el horno, se plantea fijar cual es el tiempo necesario para alcanzar la temperatura de tratamiento. Con este fin se ha obtenido, en registrador potenciométrico de respuesta rápida, la curva de calentamiento en la lámina de 0,210mm de espesor, soldando los alambres de un termopar de níquel/níquel-cromo, de 0,10mm de diámetro, a las caras de la probeta. El registro pone de manifiesto que se alcanza el 99,0% de la temperatura, 925°C, cuando el tiempo de exposición es de 15,7 segundos. Estimado por cálculo (143) resulta un coeficiente medio de transferencia de calor de 123 kcal/m²hK. El tiempo equivalente de calentamiento para la lámina de 0,066mm de espesor es de 4,5 segundos. El tiempo de calentamiento de las probetas supone un factor de incertidumbre, en cuanto a considerar cual es el tiempo efectivo de incorporación de carbono.

Las probetas cilíndricas, en forma de casquillo de acuerdo con el croquis de la Figura 5, se preparan por mecanizado de las barras de los distintos aceros de cementación ensayados. El estado de la superficie corresponde a un torneado fino. La forma y dimensiones de estas probetas se han fijado para lograr que el calentamiento no sea prolongado y, además, para que las capas cementadas creadas, tanto en el entorno de la superficie exterior como interior, no lleguen a interferirse. Se estima en unos 220 segundos, el tiempo necesario para que las probetas cilíndricas alcancen el 99,0% de la temperatura de ensayo. Antes de la in-

roducción de las probetas cilíndricas en la cámara del horno, se fijan sobre una varilla roscada que lleva dos piezas, en forma de travesaño, encajadas sobre las partes superior e inferior, para que el gas circule libremente por la parte interna.

El perfil de cementación en las probetas cilíndricas se determina por análisis de la viruta procedente de capas localizadas a distintas profundidades. Las probetas se someten a temple, después de cementadas, evitando la descarburación o modificación en los gradientes de carbono. Esto da lugar a la formación de matensita, que es preciso revenir para proceder a la preparación de la viruta por torneado. El revenido se realiza en baño de plomo a temperaturas comprendidas entre 500 y 600°C. La temperatura superior se emplea en los aceros de cementación más aleados. El espesor de material eliminado, por pasada de torno, para la preparación de la viruta es del orden de 0,1mm en radio. Se aumenta el espesor de capa torneada cuando la distancia a la superficie es grande. Aunque el procedimiento es laborioso, resulta muy satisfactorio. Las diferencias en el contenido de carbono, para probetas tratadas simultáneamente y capas situadas a más de 0,1 mm de la superficie, son del orden de 0,01%C. En la capa superficial estas diferencias son superiores, del orden de 0,03%C, sin que aparentemente dependan de las condiciones de revenido.

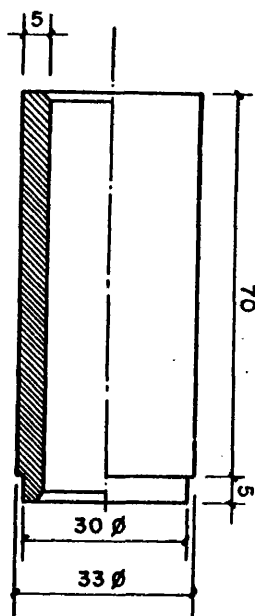


Figura 5.-Probeta cilíndrica para la determinación de perfiles de cementación.

4.5 Regulación de la atmósfera cementante y determinación del potencial de carbono.

La atmósfera del horno se considera estabilizada cuando, a la temperatura de ensayo, presenta una proporción constante de anhídrido carbónico. Para lograrlo se actúa por regulación automática del suministro de propano de enriquecimiento, Figura 2. Manuálmente se fijan las proporciones máxima y mínima del hidrocarburo adicionado. A modo de ejemplo, para trabajar con una atmósfera que contenga del orden de $0,10\%CO_2$ se considera suficientemente estabilizada cuando la variación máxima de este constituyente es del orden de $\pm 0,005\%$. Esto se puede controlar gracias al registro en continuo de la composición de la atmósfera.

Para determinar el potencial de carbono de la atmósfera, se recurre al empleo de las láminas de $0,066\text{mm}$ de espesor, del primer acero indicado en la TABLA III. Para llegar al estado de equilibrio, entre la lámina y la atmósfera, se precisa de un tiempo de permanencia no inferior a 10 minutos cuando el potencial de carbono es elevado. Este tiempo puede reducirse a 5 minutos si el potencial de carbono es inferior a $0,7\%C$. Las láminas se sacan del horno y se sumergen inmediatamente en un baño de agua. Posteriormente se analizan por vía química, para determinar el contenido de carbono que es reflejo del potencial de carbono.

La variación en el contenido de carbono de láminas que han sido extraídas durante un ciclo de oscilación térmica del horno, pone de manifiesto que existe una desviación máxima de $\pm 0,04\%C$ cuando la atmósfera tiene un potencial de carbono medio de $1,14\%C$. Esta variación es superior a la desviación normal del procedimiento de análisis. A causa de ello, para la determinación directa del potencial de carbono se utilizan normalmente cuatro láminas convenientemente espaciadas.

4.6 Determinación de coeficientes cinéticos mediante fórmulas aproximadas.

Cuando se acepta que la incorporación del carbono en el acero, a partir de atmósferas endotérmicas, responde a una ecuación cinética de primer orden, ésta se ha formulado en las dos formas siguientes:

$$J_s = \rho k_a (a_g - a_s) \quad [49]$$

$$J_s = \rho k_c (c_g - c_s) \quad [50]$$

En ellas, k_a y k_c , en cm/s, son los coeficientes cinéticos globales correspondientes al empleo de actividades o concentraciones unitarias de carbono respectivamente; J_s es el flujo de carbono en la superficie, en g/cm²s, y ρ la densidad del acero, g/cm³. Como consecuencia de la ecuación [6], entre ambos coeficientes cinéticos existe la relación:

$$k_c = k_a \frac{q \cdot 1,07 \exp(4798,6/T)}{(1-19,6c_g)(1-19,6c_s)} \quad [51]$$

En consecuencia, la sustitución de actividades de carbono por concentraciones, en las ecuaciones cinéticas, solamente es aceptable cuando se opera con concentraciones muy diluidas, que no son las obtenidas en los ensayos de cementación.

Es usual la utilización de láminas de acero para la determinación de coeficientes cinéticos. El ensayo permite conocer cual es el contenido medio de carbono, adquirido después de un tiempo de exposición. Al admitir que es válida la ecuación [50] y que no existe gradiente de carbono en la lámina, el cálculo del coeficiente cinético k_c se realiza mediante la utilización de fórmulas tan sencillas como la [23]. Esta es la razón principal para la aceptación de dicha ecuación cinética en muchos de los estudios realizados sobre cementación.

Cuando la ecuación [49] es representativa de la incorporación y, además, se admite que la distribución de carbono es uniforme en la lámina, se obtiene también una fórmula para la deter

minación del coeficiente cinético k_a . En efecto, suponiendo que la lámina tiene un volumen V , la diferencial de masa, dm , puede expresarse en función de la diferencial de concentraciones, dc , mediante la ecuación: $dm = \rho V dc$, siendo $V = S e/2$, en la que S y e son la superficie y el espesor de la lámina y ρ la densidad del acero. A su vez la diferencial de masa puede expresarse, en función de la diferencial del tiempo, mediante la siguiente ecuación: $dm = J_s S dt$, donde J_s representa el flujo de carbono, g/cm^2s , que se incorpora a la lámina. Igualando estas dos últimas ecuaciones, sustituyendo J_s por la ecuación [49] y dc por su valor en función de la diferencial de actividad, de acuerdo con la expresión [6], resulta:

$$\frac{e}{2} \frac{M}{(M + N a)^2} da = k_a (a_g - a) dt \quad [52]$$

donde $M = q \cdot 1,07 \exp(4798,6/T)$ y $N=19,6$. Por integración se obtiene:

$$\int_{a_i}^{a_f} \frac{e}{2} \frac{M}{(M+Na)^2 (a_g-a)} da = \int_0^t k_a dt \quad [53]$$

siendo a_g la actividad de carbono en la lámina cuando se ha alcanzado el equilibrio con la atmósfera; a_i y a_f las actividades correspondientes a los contenidos inicial y final de carbono en la lámina, después de su permanencia en la atmósfera durante el tiempo t . Por descomposición en fracciones simples, de la primera integral, se llega a la siguiente expresión:

$$k_a = \frac{e M}{2 t (Na_g + M)^2} \left\{ \ln \left(\frac{M+Na_f}{M+Na_i} \right) + \frac{N(M+Na_g)(a_f - a_i)}{(M+Na_f)(M+Na_i)} - \ln \left(\frac{a_g - a_f}{a_g - a_i} \right) \right\} \quad [54]$$

Esta ecuación no permite, a diferencia de la ecuación [23], definir de forma directa el coeficiente cinético, a partir de una re

presentación gráfica sencilla de los resultados obtenidos en láminas.

Dado que la concentración de carbono en las láminas no puede ser uniforme como consecuencia de la difusión, la utilización de la fórmula [54], solo puede aceptarse si se tienen en cuenta los factores de corrección que a continuación se calculan. Para ello, fijados unos valores de k_a , e y a_g , o lo que es equivalente, el %C que adquiere la lámina en el equilibrio, se puede obtener mediante la resolución del modelo matemático aceptado, la curva de cementación y, por tanto, el contenido medio de carbono en la lámina, que se utiliza para calcular el valor de k_a según la ecuación [54], una vez obtenida la actividad correspondiente. A partir de estos dos valores del coeficiente cinético, se calculan los factores F por los que habría que multiplicar el valor de k_a deducido de la ecuación [54], para obtener su valor real. Estos resultados se recogen en la Figura 6, para 925°C y espesores de lámina de 0,05, 0,10 y 0,20mm, cuando se trabaja con potenciales de carbono de 0,5, 0,7, 1,0 y 1,25%C. Los tiempos de exposición

considerados son variables con el espesor y corresponden a lograr contenidos medios de carbono, en las láminas, en el entorno de 1/5 y 4/5 del alcanzado en el equilibrio. Este tiempo de exposición no afecta decisivamente en el valor de F obtenido. En la misma gráfica se señalan las líneas de igual valor de k_a .

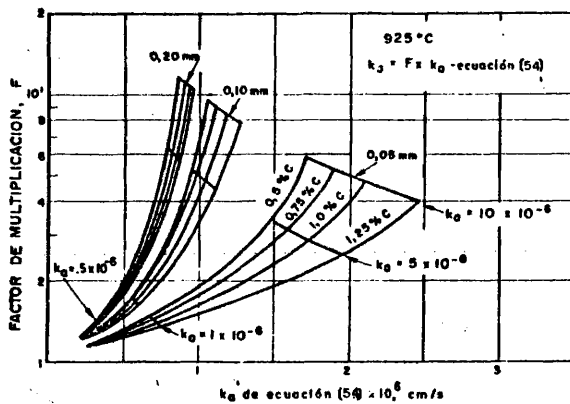


Figura 6.- Factor de corrección para la deducción del coeficiente cinético k_a a partir de la ecuación [54].

La determinación de coeficientes cinéticos, a partir de los ensayos de cementación sobre probetas de espesor superior al afectado por la incorporación, puede realizarse de forma aproximada teniendo en cuenta los perfiles de cementación obtenidos para dos tiempos distintos de tratamiento, siempre que los contenidos de carbono en la superficie de las probetas no sean muy diferentes. En efecto, sean dos perfiles de cementación obtenidos después de los tiempos t_1 y t_2 ($t_2 > t_1$). Denominando por:

- Δx el espesor de las rodajas en la probeta.
 c_{s1}, c_{s2} los contenidos de carbono en la superficie al final de los tiempos t_1 y t_2 .
 a_{s1}, a_{s2} las actividades de carbono correspondientes a c_{s1} y c_{s2} .
 c_i^{t1}, c_i^{t2} las concentraciones de carbono en la rodaja i después de los tiempos t_1 y t_2 .
 c_g la concentración de carbono alcanzada en el equilibrio con la atmósfera.
 a_g la actividad de carbono correspondiente a c_g .

y siendo la rodaja i aquella cuyo centro está situado a la distancia $\Delta x/2 + (i-1)\Delta x$ de la superficie, el flujo de carbono que atraviesa la superficie de la probeta en el tiempo t_1 será: $J_{st1} = \rho k_a (a_g - a_{s1})$ y el correspondiente al tiempo t_2 será: $J_{st2} = \rho k_a (a_g - a_{s2})$. Siempre que los valores de c_{s1} y c_{s2} no estén muy separados, puede considerarse que el incremento de masa de carbono, en la probeta, por unidad de tiempo y superficie es el flujo de carbono incorporado para la concentración media de carbono en la superficie. Se obtiene así el siguiente valor de k_a :

$$k_a = \frac{\Delta x \sum_i (c_i^{t2} - c_i^{t1})}{(t_2 - t_1) (a_g - (a_{s1} + a_{s2})/2)} \quad [55]$$

Análogamente para k_c , resulta:

$$k_c = \frac{\Delta x \sum_i (c_i^{t2} - c_i^{t1})}{(t_2 - t_1) (c_g - (c_{s1} + c_{s2})/2)} \quad [56]$$

4.7 Cálculo de coeficientes cinéticos, mediante la resolución del modelo matemático.

Para evitar el error que se comete al desprestigiar el gradiente de carbono de la curva de cementación en las láminas, hemos desarrollado (111) un procedimiento de cálculo, basado en la resolución del modelo matemático del proceso de cementación propuesto, que permite determinar los coeficientes cinéticos a partir de los resultados experimentales obtenidos con láminas de cualquier espesor. Aceptando la ecuación cinética [49] y la variación del coeficiente de difusión del carbono, ecuación [34], se puede calcular, mediante la resolución del modelo matemático, el perfil de cementación correspondiente a un determinado tiempo de incorporación y, por tanto, el contenido medio global adquirido. De manera inversa, puede calcularse el coeficiente cinético k_a , a partir del contenido medio de carbono obtenido en el tratamiento de la lámina. Para ello, partiendo de un valor de k_a fijado previamente, se obtiene, resolviendo el modelo, el contenido medio de carbono que, comparado con el real, permite conocer en que sentido habrá que modificar el valor supuesto para mejorar la aproximación. De esta manera, mediante un proceso iterativo de aproximación, se llega al valor del coeficiente cinético que justifica con suficiente exactitud el contenido de carbono adquirido por la lámina.

Este procedimiento de cálculo es válido tanto para la determinación de k_a como de k_c , para cualquier espesor de lámina y tiempo de exposición. En principio, la determinación del coeficiente cinético se realiza mejor a partir de láminas de pequeño espesor ya que los resultados de la incorporación están menos condicionados a la difusión del carbono en el acero. Debe acomodarse el tiempo de incorporación al espesor de lámina ensayada, para conseguir una apreciación mejor. Para estudiar cuales son los tiempos de exposición más conveniente, se han realizado una serie de cálculos correspondientes a láminas de 0,06, 0,12, 0,24 y 0,48 mm de espesor y tiempos variables de cementación de

hasta 15 minutos. Para é ello se fija una temperatura de tratamiento de 925°C, en una atmósfera de cementación capaz de proporcionar un contenido máximo de carbono de 0,75%C. Se asignan valores de 0,72 y 0,88 10^6 cm/s para el coeficiente cinético k_a de la ecuación [49]. En la

Figura 7 se representan los contenidos medios de carbono calculados, para láminas de espesores diferentes, en función del tiempo de tratamiento y utilizando los dos valores fijados del coeficiente cinético. Puede apreciarse que las diferencias, en cuanto a contenidos de carbono, son mayores en las láminas de menor espesor. Para cada espesor de lámina existe un intervalo de tiempo que ha de ser considerado como óptimo, para discriminar diferencias en el valor del coeficiente cinético.

Los tiempos de exposición cortos y largos no resultan adecuados para la determinación de los coeficientes cinéticos a partir del ensayo con láminas.

El empleo del procedimiento de cálculo, mediante la resolución del modelo matemático del proceso, para la determinación del coeficiente cinético, es también aplicable para el ensayo con probetas cuyo espesor sea superior al afectado por la incorporación. En este caso, el procedimiento se basa en el contenido de carbono que adquiere la probeta en superficie, o bien en el perfil completo de cementación. El contenido de carbono, en la superficie de la probeta, se obtiene por extrapolación del

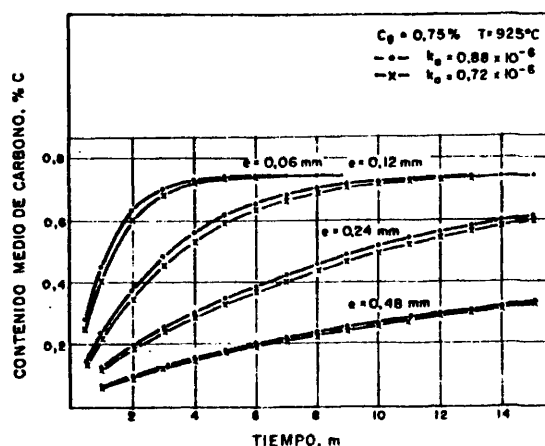


Figura 7.- Contenidos medios de carbono calculados para láminas de diferente espesor en función del tiempo, para los dos valores de k_a .

perfil experimental. Cualquier pequeña desviación en este contenido de carbono da lugar a diferencias notables en el valor del coeficiente cinético deducido. Por é llo, es preferible aplicar dicho procedimiento de cálculo teniendo en cuenta todo el perfil de cementación. Con este fin se determina el coeficiente cinético que haga mínima la suma de cuadrados de las desviaciones entre los contenidos de carbono calculados y los experimentales para las distintas posiciones del perfil. Partiendo de un valor k_0 , se calcula, resolviendo el modelo matemático aceptado, el perfil de cementación y la suma de desviaciones cuadráticas entre éste y el experimental. Esta suma de desviaciones se compara con las obtenidas para los valores de $k_0 \pm \Delta k$. Esto permite saber en que sentido hay que modificar el valor inicial de k_0 . El procedimiento termina cuando Δk es suficientemente pequeño, según la precisión deseada.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1 Ensayos con láminas.

La finalidad primordial de estos ensayos es poder discernir la validez de la ecuación cinética de primer orden, expresada ya sea en término de concentraciones o de actividades, ecuaciones [49] y [50], aceptadas por diversos investigadores para el proceso de cementación en atmósfera endotérmica y ponderar si las reacciones parciales de cementación, consideradas como fundamentales, justifican el estado de equilibrio final. Se recurre al ensayo de láminas empleando duraciones distintas de incorporación, con el fin de comprobar si los coeficientes cinéticos deducidos se mantienen invariables con el tiempo. Puesto que se van a valorar los resultados mediante la resolución del modelo matemático del proceso, es posible utilizar láminas de diferente espesor. Se aceptarán las conclusiones que justifican los resultados con independencia del espesor de las probetas.

Los ensayos son realizados con láminas, de 0,066 y 0,210mm de espesor, del acero reseñado en primer lugar en la TABLA III. Se han variado las condiciones de trabajo con el fin de obtener actividades de carbono en las láminas, en equilibrio con la atmósfera, inferiores o iguales a la unidad. Para las temperaturas de ensayo, 925 y 975°C, la actividad de carbono unidad corresponde a 1,28 y 1,44% C, ecuación [6]. El límite inferior del potencial de carbono de la atmósfera es de 0,166% C. Los tiempos de exposición a la acción de la atmósfera, son los siguientes:

láminas 0,066mm, a 925°C: 5,10,20,30,60,120,240 y 360 s.

láminas 0,210mm $\left\{ \begin{array}{l} \text{a } 925^{\circ}\text{C: } 15,30,45,60,180,480,720,900 \text{ y } 1200 \text{ s.} \\ \text{a } 975^{\circ}\text{C: } 45,60,180,300,480,600 \text{ y } 720 \text{ s.} \end{array} \right.$

La determinación del potencial de carbono se realiza con láminas de 0,066mm de espesor y tiempos mínimos de exposición de 600 s.

De acuerdo con lo deducido en el apartado 4.7, los tiempos largos y cortos de tratamiento son menos adecuados para la esti-

mación de los coeficientes cinéticos. Interesa, sin embargo, fijar cual es el comienzo de la incorporación del carbono a las láminas y comprobar si las conclusiones son válidas para cualquier tiempo de tratamiento.

Las variables que se controlan en cada ensayo son las siguientes:

- Temperatura, potencial de carbono de la atmósfera y proporciones de monóxido de carbono, anhídrido carbónico, hidrógeno, vapor de agua y metano en la misma.
- Espesor de lámina y tiempo de exposición.

La presión media en la cámara del horno es de 710mm Hg. En cada ensayo se determina el contenido de carbono presente en la probeta.

En la Figura 8 están reflejados los contenidos de carbono adquiridos por las láminas de 0,066mm, a la temperatura de 925° C, en función del potencial de carbono de la atmósfera y para distintos tiempos de exposición. En la Tabla 1 del Apéndice se indican estos resultados expresados numéricamente. Las desviaciones experimentales observadas han obligado a efectuar una serie numerosa de ensayos, con el fin de determinar los resultados medios representativos del comportamiento de la atmósfera. Las líneas continuas dibujadas, representativas del conjunto de resultados obtenidos para cada tiempo de tratamiento, han sido obtenidas mediante ajuste polinomial por el método de mínimos cuadrados. En la Tabla 2 del Apéndice figuran los coeficientes estimados de estos polinomios, para cada tiempo de exposición, así como el error relativo medio de las desviaciones entre los resultados experimentales y los ajustados. Este error es del orden de 5% para los tiempos de exposición de 30, 60 y 120 s. Las desviaciones han de ser atribuidas a diferencias en el comportamiento de la atmósfera.

En la TABLA IV están recogidos los contenidos medios de carbono adquiridos por las láminas, en función del tiempo, para dis

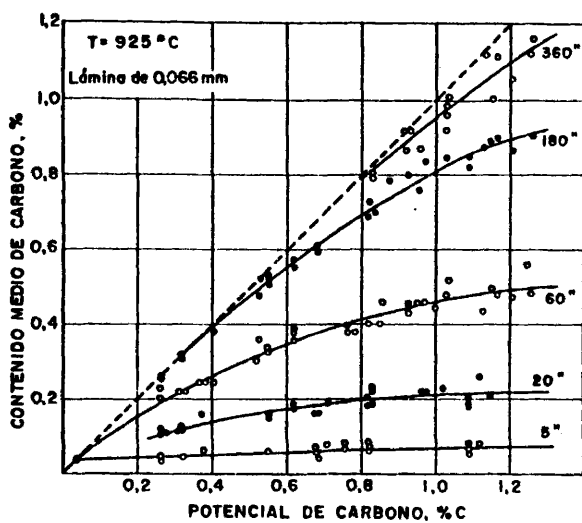
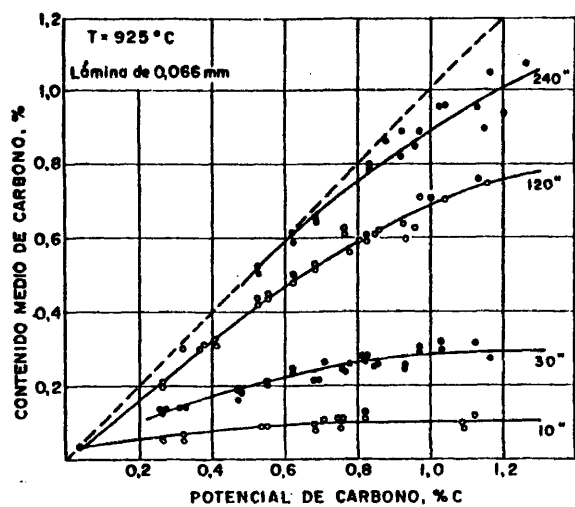


Figura 8.- Contenidos medios de carbono adquiridos por las láminas de 0,066mm de espesor, en función del potencial de carbono, para distintos tiempos de exposición, a 925°C .

tintos potenciales de carbono, deducidos a partir de los polinomios antes calculados. En la misma tabla figuran también las actividades de carbono en el acero una vez alcanzado el equilibrio con la atmósfera. Estos resultados medios serán los que se consideren para la interpretación posterior.

TABLA IV.- CONTENIDOS MEDIOS DE CARBONO AJUSTADOS, EN FUNCION DEL TIEMPO, PARA DISTINTOS POTENCIALES DE CARBONO, EN LAMINAS DE 0.066mm DE ESPESOR, ACERO DE 0.037%C, A 925°C.

TIEMPO DE EXPOSICION EN S	POTENCIAL DE CARBONO, EN %									
	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.28
	ACTIVIDAD DE CARBONO ALCANZADA EN EL EQUILIBRIO, ag									
	.253	.323	.396	.473	.553	.637	.752	.818	.915	.999
5	.049	.053	.056	.058	.061	.063	.065	.066	.068	.069
10	.076	.084	.091	.096	.099	.101	.101	.101	.102	.102
20	.134	.154	.171	.185	.196	.204	.209	.211	.211	.211
30	.173	.201	.225	.246	.263	.276	.286	.293	.295	.295
60	.259	.306	.348	.385	.416	.442	.463	.479	.489	.494
120	.338	.406	.474	.535	.590	.641	.686	.727	.763	.789
180	.393	.478	.557	.629	.695	.754	.807	.854	.894	.923
240	---	---	---	.682	.759	.831	.897	.957	1.012	1.054
360	---	---	---	---	.789	.873	.952	1.028	1.100	1.157

Los resultados obtenidos a 925°C, en las láminas de 0,066mm de espesor, indican que ya ha habido incorporación de carbono cuando el tiempo de exposición es de 5 segundos. Según se deduce de la extrapolación de los resultados, para tiempos cortos de exposición, la incorporación tiene lugar a partir de unos 3 segundos, valor inferior al estimado como necesario para alcanzar el 99% de la temperatura de trabajo, 4,7 segundos. Cuando el tiempo de exposición es de 360 segundos las diferencias entre los contenidos de carbono alcanzados en el equilibrio y los adquiridos son tanto más notables cuanto mayor es el potencial de carbono de la atmósfera. Sin embargo, si los potenciales de carbono de la atmósfera son relativamente bajos, inferiores a 0,7%C, se alcanzan en las láminas unos contenidos de carbono análogos a los alcanzados en equilibrio, cuando los tiempos de exposición son iguales o superiores a 240 segundos.

En la Figura 9 están representados los contenidos de carbono obtenidos con las láminas de 0,210mm de espesor, a 925°C, en función del potencial de carbono de la atmósfera para los distintos tiempos de exposición señalados. Los valores numéricos correspondientes a estos ensayos están indicados en la Tabla 3 del Apéndice. Siguiendo el procedimiento de ajuste polinomial por mínimos cuadrados, Tabla 4 del Apéndice, se han trazado las líneas continuas representativas de los resultados en la figura. Los resultados medios se encuentran agrupados, para los distintos potenciales de carbono, en la TABLA V. En esta tabla se indica también la actividad de carbono alcanzada en equilibrio con la atmósfera. La extrapolación de los resultados, para tiempos cortos de exposición, lleva a la conclusión de que la incorporación de carbono comienza a partir de unos 14 segundos, valor ligeramente inferior al de 15,7, determinado experimentalmente como necesario para alcanzar el 99% de la temperatura de trabajo. Tam-

TABLA V .- CONTENIDOS MEDIOS DE CARBONO AJUSTADOS, EN FUNCION DEL TIEMPO, PARA DISTINTOS POTENCIALES DE CARBONO, EN LAMINAS DE 0.210mm DE ESPESOR, ACERO DE 0.037% C, A 925°C.

TIEM- PO DE EXPO. EN S	POTENCIAL DE CARBONO, EN %									
	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.28
	ACTIVIDAD DE CARBONO ALCANZADA EN EL EQUILIBRIO, ag									
	.253	.323	.396	.473	.553	.637	.752	.818	.915	.999
15	.040	.040	.040	.040	.040	.041	.041	.041	.041	.041
30	.060	.065	.069	.073	.076	.078	.080	.081	.082	.082
45	.079	.086	.096	.104	.110	.116	.121	.124	.128	.129
60	.090	.102	.113	.123	.131	.140	.147	.1534	.158	.162
180	.173	.205	.235	.262	.286	.307	.326	.342	.356	.365
480	.288	.350	.409	.464	.517	.566	.612	.655	.695	.726
120	.349	.426	.498	.567	.632	.693	.750	.804	.853	.890
900	.361	.446	.528	.609	.687	.763	.836	.908	.977	1.033
1200	.380	.471	.561	.650	.737	.823	.909	.991	1.073	1.140

bien se observa una disminución en el porcentaje de incorporación, para igual tiempo de tratamiento, cuando aumenta el potencial de carbono de la atmósfera. Las láminas no alcanzan el equilibrio con la atmósfera a los 1200 segundos, ni siquiera para potenciales bajos de carbono, como consecuencia de la influencia

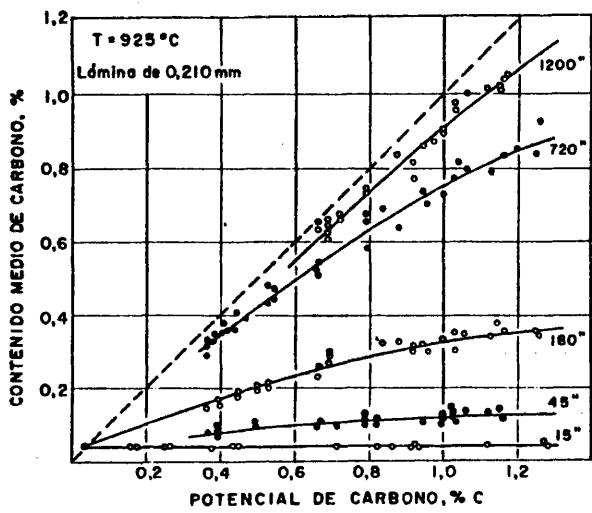
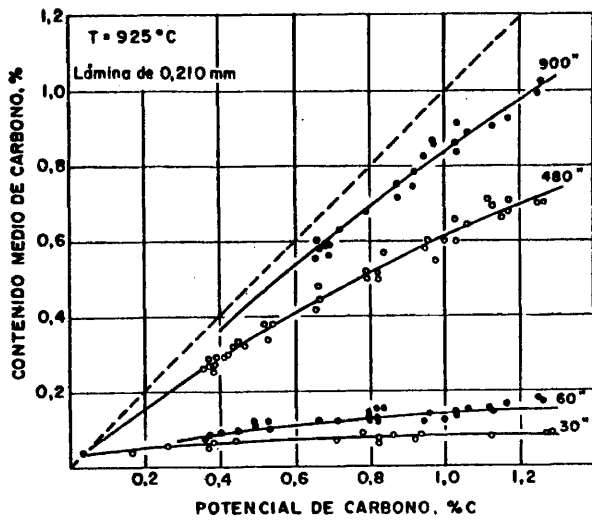


Figura 9.- Contenidos medios de carbono adquiridos por las láminas de 0,210 mm de espesor, en función del potencial de carbono, para distintos tiempos de exposición, a 925°C.

mayor de la difusión en estos resultados.

En la Figura 10 se representa el carbono incorporado por unidad de superficie, $\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$, en las láminas de 0,066 y 0,210mm de espesor, para tiempos de exposición inferiores a 60 segundos, durante el ensayo a 925°C . En ella puede deducirse los tiempos de comienzo de la incorporación indicados anteriormente. Se pone de relieve el paralelismo existente entre las curvas representativas de la incorporación en ambas láminas, condicionadas exclusivamente por el periodo inicial de calentamiento en el horno.

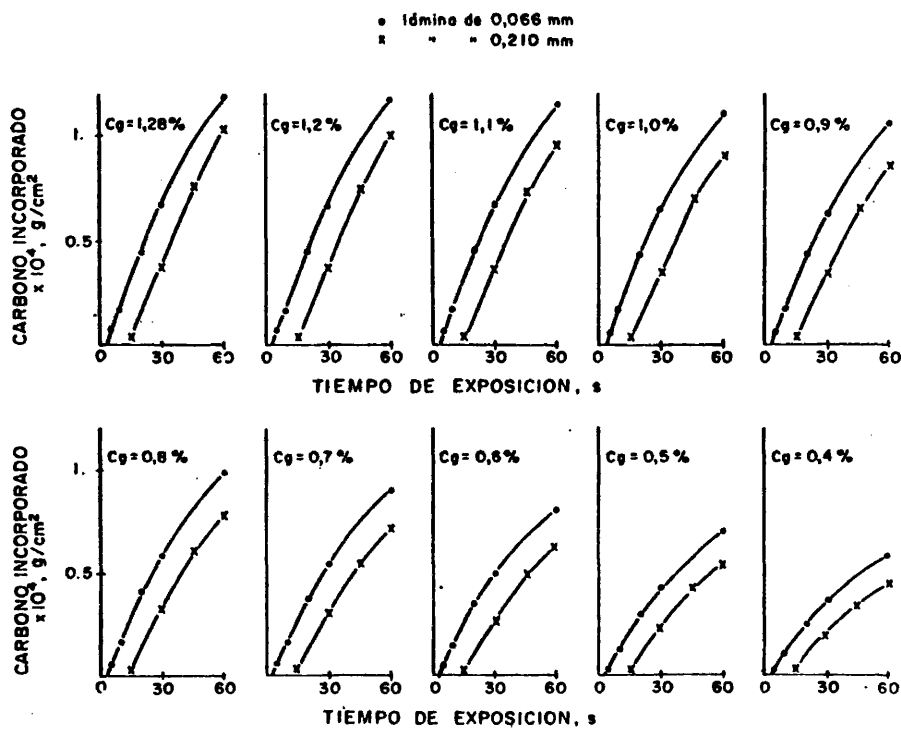


Figura 10.- Cantidad de carbono incorporado en láminas de 0,066 y 0,210mm de espesor a 925°C , en función del tiempo de exposición, para distintos potenciales de carbono.

Con independencia del espesor y para las atmósferas de potencial de carbono $> 0,7\%C$ se deducen unas velocidades de incorporación, considerando los dos primeros tiempos de exposición ensayados, que son del mismo orden $1,9 \cdot 10^{-6}$ a $2,0 \cdot 10^{-6}$ g/cm²s. Si los potenciales de carbono son $\leq 0,7\%C$, estas velocidades de incorporación son decrecientes al disminuir el potencial y sensiblemente menores, de $1,7 \cdot 10^{-6}$ a $1,3 \cdot 10^{-6}$ g/cm²s. Puesto que los contenidos de carbono en la superficie de las láminas varían bruscamente y difieren sensiblemente de los medios determinados, las velocidades de cementación indicadas no pueden relacionarse directamente con la proporción existente en superficie.

En la Figura 11 se han reunido los resultados de cementación, obtenidos a 975°C, en láminas de 0,210mm de espesor, en función del potencial de carbono y para distintos tiempos de exposición. Los resultados numéricos están recopilados en la Tabla 5 del Apéndice. Por ajuste polinomial, por mínimos cuadrados, se han trazado las líneas medias reflejadas en la figura. Los valores de los coeficientes de dichos polinomios se recogen en la Tabla 6 del Apéndice, así como los errores relativos medios de las desviaciones. Los contenidos medios de carbono ajustados, representativos del ensayo, están reflejados en la TABLA VI para distintos potenciales de carbono de la atmósfera, así como las actividades de carbono correspondientes.

TABLA VI.- CONTENIDOS MEDIOS DE CARBONO AJUSTADOS, EN FUNCION DEL TIEMPO, PARA DISTINTOS POTENCIALES DE CARBONO, EN LAMINAS DE 0.210mm DE ESPESOR, ACERO DE 0.037% C, A 975°C.

TIEM- PO DE EXPO. EN S	POTENCIAL DE CARBONO, EN %									
	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3
	ACTIVIDAD DE CARBONO ALCANZADA EN EL EQUILIBRIO, a _g									
	.216	.275	.338	.403	.471	.543	.618	.696	.779	.866
45	.078	.087	.099	.108	.117	.126	.134	.141	.149	.156
60	.102	.117	.130	.142	.153	.163	.171	.179	.185	.190
180	.213	.251	.285	.315	.341	.363	.380	.393	.401	.406
300	.258	.312	.362	.409	.453	.493	.530	.564	.594	.621
480	.322	.360	.404	.451	.498	.543	.585	.625	.662	.697
600	.363	.441	.514	.581	.642	.698	.748	.793	.832	.865
720	.365	.447	.525	.599	.670	.736	.798	.857	.911	.962

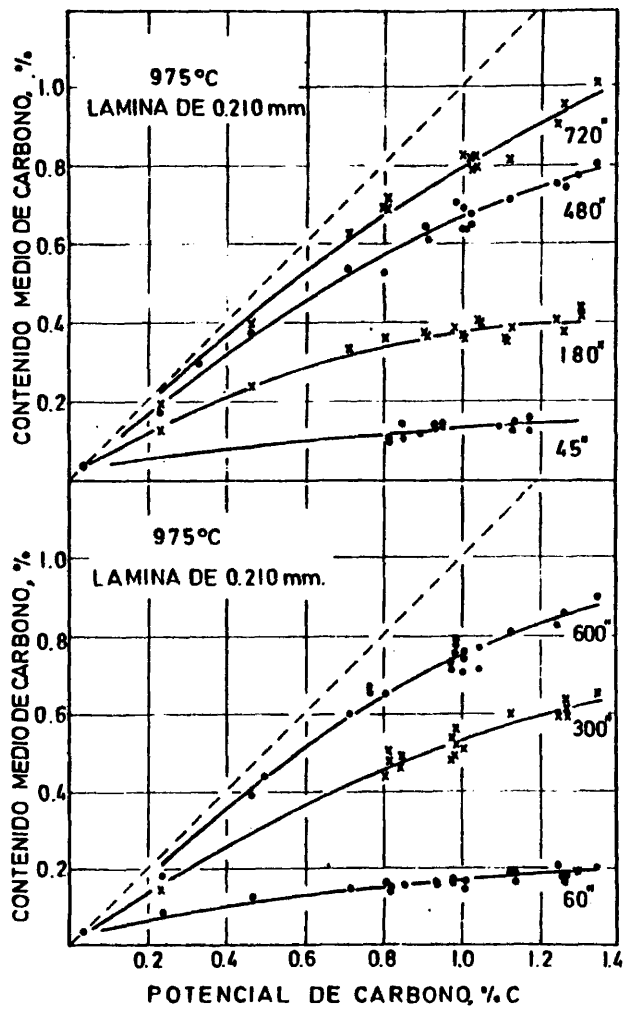


Figura 11.- Contenidos medios de carbono adquiridos por las láminas de 0,210mm de espesor, en función del potencial de carbono, para distintos tiempos de exposición, a 975°C.

En comparación con los resultados obtenidos en las láminas de igual espesor, ensayadas a 925°C, se pone de manifiesto que, para igual potencial de carbono de la atmósfera y tiempo de exposición, los contenidos de carbono alcanzados son superiores a 975°C. Ello puede ser debido a diferencias en las condiciones de incorporación o al efecto de la temperatura sobre el coeficiente de difusión del carbono.

En las TABLAS VII y VIII se indica la composición química de las atmósferas utilizadas en los ensayos de cementación a 925 y 975°C. Los resultados de proporción de monóxido de carbono, hidrógeno, anhídrido carbónico, metano y de vapor de agua, expresado por punto de rocío, están relacionados para cada potencial de carbono de la atmósfera, indicándose también la actividad de carbono a_c que corresponde al estado de equilibrio alcanzado en el acero, calculada de acuerdo con la ecuación [6]. Estos datos hay que relacionarlos con las conclusiones deducidas del estudio cinético, para estudiar las variables que afectan en los coeficientes cinéticos y determinar como transcurre la cementación.

En las Tablas 7 y 8 del Apéndice están relacionados las presiones parciales de los distintos constituyentes analizados de la atmósfera, junto a las actividades de carbono $a_{c1} = K_1 P_{CH_4} / P_{H_2}^2$, $a_{c2} = K_2 P_{CO}^2 / P_{CO_2}$ y $a_{c3} = K_3 P_{CO} P_{H_2} / P_{H_2O}$, definidas de acuerdo con el equilibrio para las tres reacciones parciales de cementación {1}, {2} y {3}. Se tienen en cuenta los valores de las constantes de equilibrio deducidas de las ecuaciones [2], [3] y [9]. La variación de las presiones parciales de hidrógeno y monóxido de carbono, en función de la actividad a_c , es la siguiente:

$$\begin{array}{l}
 \text{a } 925^\circ\text{C} \left\{ \begin{array}{l} P_{H_2} = 0.2842 + 0.0174 a_c \\ P_{CO} = 0.2204 + 0.0071 a_c \end{array} \right. \\
 \text{a } 975^\circ\text{C} \left\{ \begin{array}{l} P_{H_2} = 0.2786 + 0.0341 a_c \\ P_{CO} = 0.2227 + 0.0029 a_c \end{array} \right.
 \end{array}$$

TABLA VII.- COMPOSICION DE LA ATMOSFERA, EN % VOL.
TEMPERATURA 925^hC.

C _g (°C)	a _g	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	PUNTO ROCIO (°C)
0.166	0.100	22.52	0.83	0.14	30.62	9.14
0.259	0.159	23.50	0.59	0.16	32.18	7.24
0.266	0.164	22.91	0.55	0.18	31.14	7.14
0.321	0.200	23.11	0.45	0.19	31.14	6.64
0.360	0.226	22.13	0.39	0.46	29.58	1.34
0.366	0.230	24.87	0.36	0.50	30.10	0.24
0.369	0.232	24.87	0.36	0.46	30.93	-1.46
0.373	0.235	24.48	0.39	0.38	30.62	0.34
0.375	0.236	23.99	0.43	0.32	32.73	0.24
0.382	0.241	24.28	0.39	0.70	30.62	-0.26
0.385	0.243	23.50	0.39	0.38	30.62	0.34
0.405	0.256	23.50	0.34	0.58	30.62	-0.84
0.408	0.259	23.30	0.32	0.44	31.14	1.46
0.418	0.260	23.50	0.43	0.88	30.62	0.24
0.418	0.265	24.87	0.34	0.52	30.10	-1.46
0.444	0.284	23.50	0.29	0.32	31.66	0.06
0.445	0.284	22.81	0.27	0.44	30.10	0.76
0.464	0.258	23.50	0.31	0.62	30.62	0.56
0.494	0.319	24.48	0.26	0.12	30.62	0.06
0.510	0.330	23.50	0.34	0.24	30.10	-0.76
0.525	0.341	22.91	0.23	0.35	30.10	4.16
0.525	0.341	24.28	0.25	0.25	31.14	2.86
0.526	0.342	24.09	0.32	0.59	30.93	0.06
0.549	0.359	23.60	0.30	0.20	32.18	0.86
0.580	0.381	24.28	0.22	0.28	31.14	0.66
0.621	0.412	23.50	0.25	0.22	31.66	0.86
0.640	0.427	24.28	0.20	0.28	31.14	0.66
0.660	0.442	24.38	0.20	0.26	31.14	0.26
0.665	0.446	24.28	0.19	0.22	30.62	0.86
0.680	0.457	24.28	0.18	0.30	31.14	0.26
0.683	0.460	23.69	0.23	0.30	32.18	0.26
0.688	0.462	24.48	0.21	0.16	31.14	0.06
0.695	0.469	24.67	0.19	0.16	31.14	0.46
C.709	0.480	24.48	0.21	0.36	32.70	0.06
0.718	0.487	24.28	0.23	0.20	31.56	0.26
0.720	0.489	24.48	0.18	0.22	30.93	7.46
C.750	0.513	23.50	0.17	0.40	31.66	4.16
0.755	0.517	24.67	0.18	0.20	32.18	6.36
0.760	0.521	24.09	0.22	0.40	31.14	3.66
0.762	0.522	22.91	0.18	0.30	31.14	8.66
0.764	0.524	22.52	0.20	0.56	31.14	6.96
0.774	0.534	23.30	0.21	0.36	31.14	6.46
C.780	0.537	24.28	0.20	0.40	32.18	4.16
C.790	0.545	24.28	0.19	0.20	30.62	6.16

TABLA VII.- CONTINUACION.

Cg(%)	ag	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	PUNTO ROCID (°C)
0.790	0.000	24.28	0.16	0.24	31.66	-5.26
0.805	0.000	24.28	0.18	0.24	30.10	-6.46
0.820	0.000	24.38	0.17	0.34	32.70	-6.86
0.821	0.000	24.38	0.15	0.34	32.70	-7.96
0.830	0.000	24.28	0.16	0.24	31.66	-5.26
0.835	0.000	24.67	0.17	0.34	32.18	-4.76
0.837	0.000	24.09	0.15	0.40	31.66	-8.66
0.844	0.000	22.52	0.15	0.30	32.18	-8.06
0.856	0.000	23.50	0.15	0.29	30.10	-8.66
0.860	0.000	24.28	0.20	0.40	33.73	-5.46
0.870	0.000	23.30	0.15	0.30	31.14	-8.06
0.875	0.000	24.28	0.18	0.30	31.66	-4.86
0.877	0.000	23.79	0.16	0.34	32.70	-9.76
0.920	0.000	24.48	0.14	0.28	31.14	-6.96
0.920	0.000	24.28	0.16	0.38	31.14	-6.46
0.927	0.000	23.50	0.15	0.28	31.14	-6.46
0.931	0.000	23.50	0.16	0.30	31.14	-5.86
0.935	0.000	24.48	0.19	0.40	33.22	-6.16
0.940	0.000	24.09	0.18	0.56	31.14	-4.16
0.945	0.000	24.28	0.17	0.42	30.62	-6.46
0.955	0.000	24.09	0.14	0.40	30.62	-9.06
0.970	0.000	24.28	0.13	0.34	31.66	-10.26
0.970	0.000	24.28	0.13	0.34	31.66	-9.56
0.975	0.000	24.28	0.13	0.34	31.66	-9.96
0.980	0.000	24.48	0.15	0.80	31.14	-5.86
0.000	0.000	24.48	0.15	0.33	31.66	-7.56
0.000	0.000	24.48	0.15	0.41	31.66	-9.76
0.000	0.000	24.28	0.15	0.41	31.66	-9.76
0.000	0.000	24.28	0.13	0.34	32.18	-8.26
0.030	0.000	24.67	0.14	0.30	31.66	-9.96
0.030	0.000	24.28	0.13	0.34	31.66	-9.56
0.060	0.000	22.13	0.14	1.08	33.73	-6.96
0.090	0.000	24.48	0.15	0.52	31.66	-9.76
0.090	0.000	24.28	0.14	0.58	31.14	-6.96
0.110	0.000	24.28	0.15	0.52	31.14	-6.96
0.115	0.000	24.28	0.15	0.33	31.14	-6.96
0.115	0.000	24.28	0.12	0.33	31.56	-10.66
0.120	0.000	24.48	0.12	0.41	32.70	-10.26
0.150	0.000	24.58	0.11	0.34	31.14	-11.56
0.155	0.000	24.28	0.15	0.44	32.18	-9.76
0.160	0.000	24.66	0.11	0.34	31.14	-12.06
0.170	0.000	23.30	0.10	0.46	33.22	-11.96
0.175	0.000	24.28	0.15	0.56	31.66	-8.06
0.205	0.000	23.30	0.14	0.00	33.22	-9.76
0.250	0.000	22.52	0.10	0.00	33.22	-12.56
0.250	0.000	23.30	0.10	0.40	33.22	-12.86
0.275	0.000	24.28	0.10	0.46	33.22	-10.86
0.330	0.000	24.28	0.10	0.36	33.22	-11.96
0.330	0.000	24.28	0.10	0.40	32.70	-11.96
0.330	0.000	24.48	0.10	0.42	32.18	-11.46
0.330	0.000	24.48	0.10	0.34	32.18	-11.96
0.330	0.000	22.22	0.13	0.90	33.73	-10.26
0.330	0.000	23.11	0.13	1.10	33.73	-13.06

TABLA VIII.- COMPOSICION DE LA ATMOSFERA, EN % VOL.
TEMPERATURA 975^a C.

C (°C)	g	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	PUNTO ROCIO (°C)
0	240	22.69	0.40	0.20	30.65	0.60
00	340	23.47	0.27	0.20	30.13	-2.10
00	400	23.47	0.25	0.20	31.17	-0.90
00	50	23.67	0.07	0.14	31.79	-7.20
00	70	22.04	0.13	0.30	30.96	-7.60
00	150	22.04	0.12	0.20	32.73	-9.40
00	172	22.23	0.14	0.20	33.11	-9.40
00	180	24.06	0.12	0.20	32.73	-9.40
00	200	24.63	0.10	0.29	33.25	-7.50
00	210	23.67	0.11	0.28	30.13	-12.10
00	220	24.42	0.11	0.18	32.21	-14.80
00	240	24.22	0.10	0.20	30.65	-14.80
00	250	24.35	0.11	0.24	32.21	-14.80
00	255	24.16	0.11	0.21	31.74	-15.90
00	261	22.06	0.11	0.22	33.11	-15.90
00	280	23.86	0.10	0.22	33.11	-15.90
00	290	23.67	0.09	0.20	33.11	-15.40
00	290	24.06	0.11	0.44	33.11	-10.50
00	300	24.06	0.09	0.32	33.11	-10.90
00	310	24.06	0.10	0.40	33.11	-9.30
00	330	24.42	0.10	0.66	32.73	-12.00
00	350	22.06	0.09	0.24	33.11	-15.90
00	350	22.06	0.10	0.23	33.11	-16.50
00	350	22.06	0.09	0.44	33.11	-12.70
00	370	23.67	0.10	0.20	33.11	-14.50
00	380	24.22	0.10	0.20	32.21	-11.50
00	380	24.16	0.10	0.36	33.77	-16.50
00	380	22.06	0.09	0.34	33.77	-15.90
00	380	22.06	0.10	0.25	33.73	-16.50
00	380	22.06	0.08	0.25	33.21	-16.50
00	380	22.06	0.09	0.33	33.49	-17.60
00	380	23.88	0.09	0.49	32.73	-13.70
00	380	22.06	0.09	0.36	33.77	-17.60
00	380	22.06	0.09	0.36	33.77	-17.60
00	380	22.06	0.09	0.36	33.77	-17.60
00	380	22.06	0.09	0.36	33.77	-17.60
00	380	22.06	0.07	0.22	33.77	-14.30
00	380	22.06	0.07	0.14	33.77	-14.80
00	380	22.06	0.07	0.58	32.21	-14.80

En la Figura 12 se representan los resultados experimentales de potencial de carbono de la atmósfera en función del contenido de anhídrido carbónico para 925 y 975°C. Se indican también las actividades de carbono que son equivalentes. Los puntos experimentales marcados con flecha corresponden a ensayos en los que

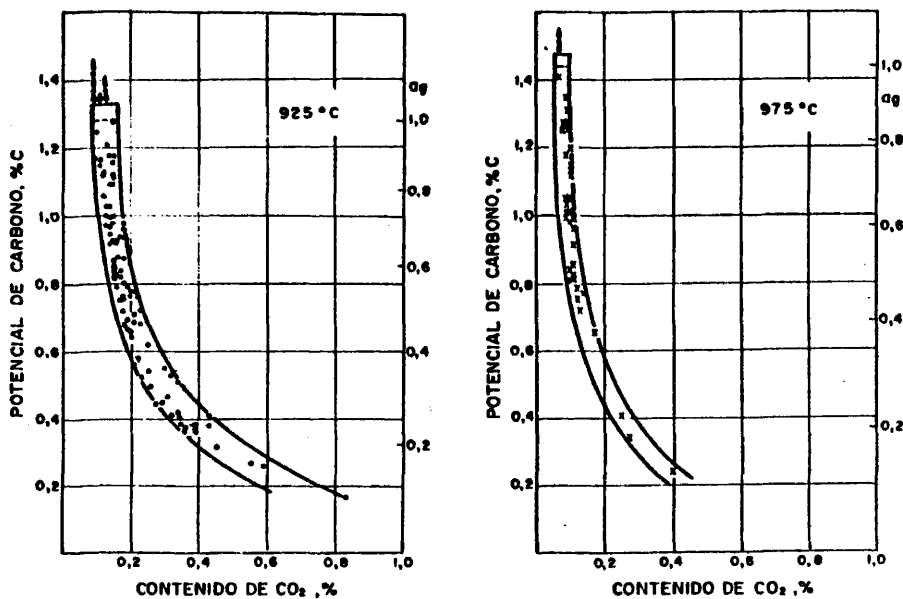


Figura 12.- Potencial de carbono de la atmósfera en función del contenido de anhídrido carbónico de la misma.

se obtienen contenidos de carbono superiores al límite de solubilidad del carbono en la austenita. En la Figura 13 se muestran los potenciales de carbono de la atmósfera en función de la inversa de la presión parcial de anhídrido carbónico. Los resultados se agrupan dentro de dos bandas de dispersión, una para cada temperatura, cuyos límites están definidos por líneas rectas. Estas líneas han servido para trazar los límites de las bandas de

dispersión de la Figura 12.

A pesar de existir una relación evidente entre el contenido de carbono alcanzado por las láminas, en equilibrio con la atmósfera, y la proporción de anhídrido carbónico en la misma, o la

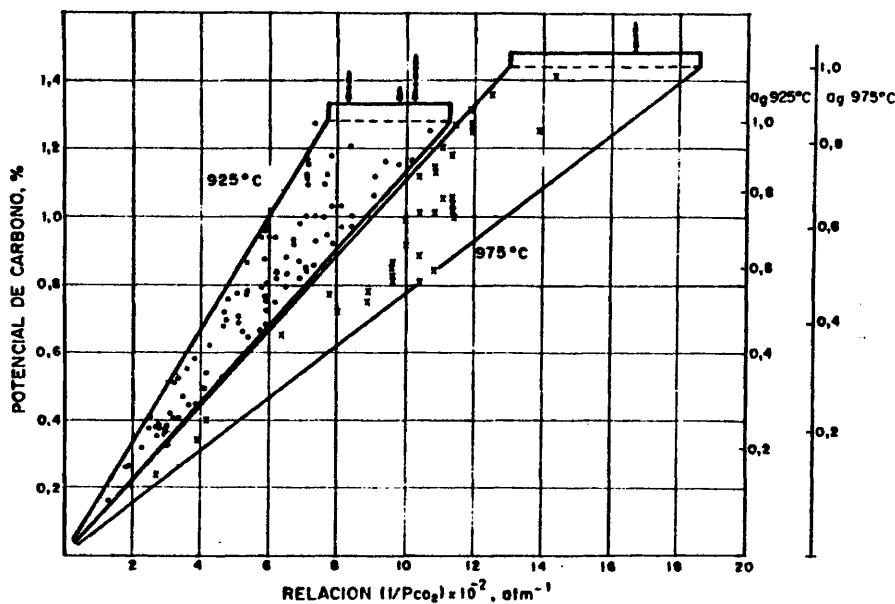


Figura 13.- Potencial de carbono de la atmósfera en función de la inversa de la presión parcial de anhídrido carbónico de la misma.

inversa de la presión parcial de este constituyente, el campo de dispersión de resultados es relativamente amplio. Puede definirse, a partir de la Figura 13, las funciones lineales medias siguientes:

$$\text{a } 925^{\circ}\text{C, potencial de carbono (\%)} = 0,00134 P_{\text{CO}_2}^{-1}$$

$$\text{a } 975^{\circ}\text{C, potencial de carbono (\%)} = 0,0096 P_{\text{CO}_2}^{-1}$$

Para ambas temperaturas, el coeficiente de correlación lineal es de 0,94. Esta relación bien definida tiene una validez restringida a efectos del control indirecto de la atmósfera como consecuencia de la dispersión de los resultados.

Cuando, en lugar de considerar únicamente la proporción de anhídrido carbónico de la atmósfera, se tiene en cuenta también la proporción de monóxido de carbono en la misma, para definir el potencial de carbono a partir de la relación P_{CO}^2/P_{CO_2} , no se obtiene mejor aproximación. La atmósfera cementante muestra una proporción de monóxido de carbono que varía entre límites reducidos, para el intervalo de potenciales de carbono ensayados, que no justifica la dispersión existente entre el potencial de carbono de la atmósfera y la proporción de anhídrido carbónico de la misma. En consecuencia no supone ninguna ventaja controlar la atmósfera a partir de la medida de ambos constituyentes, en comparación con el procedimiento indirecto derivado de la determinación del anhídrido carbónico exclusivamente.

Entre el potencial de carbono de la atmósfera y el punto de rocío, o proporción de vapor de agua, existe una relación, Figura 14, que sirve igualmente de base para el control indirecto de dicha característica del medio. Los límites de las bandas de dispersión de los resultados han sido trazados recurriendo a la representación del potencial de carbono de la atmósfera en función de la inversa de la presión parcial de vapor de agua. La dispersión de resultados no puede ser justificada tampoco sobre la base de la variación en el producto $P_{CO}P_{H_2}$.

En la Figura 15 se indican los potenciales de carbono de la atmósfera en función del contenido de metano de la misma, para 925 y 975°C. Se han representado a trazos las líneas correspondientes a los contenidos de metano que debería contener la atmósfera si se alcanzase el equilibrio de acuerdo con la reacción parcial de cementación {1}. Este constituyente se haya en proporciones muy superiores a las definidas por el equilibrio. Evidentemente no existe una relación unívoca entre ambas variables. A

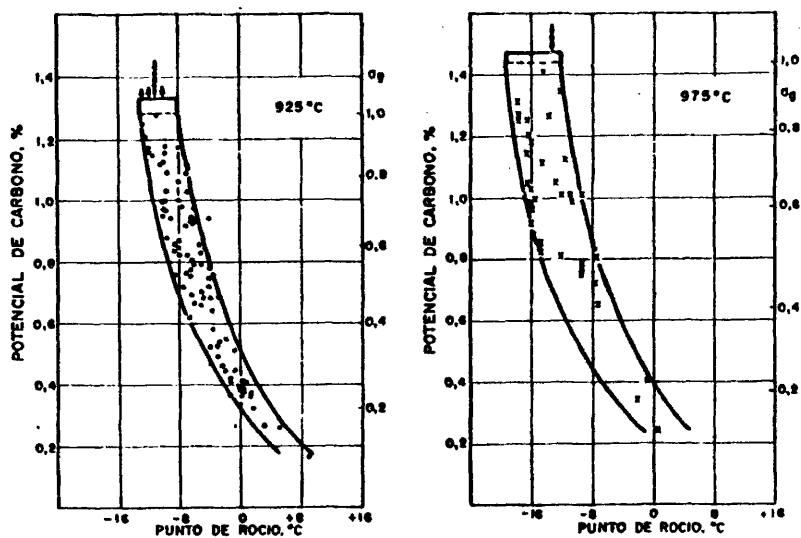


Figura 14.- Potencial de carbono de la atmósfera en función del punto de rocío de la misma.

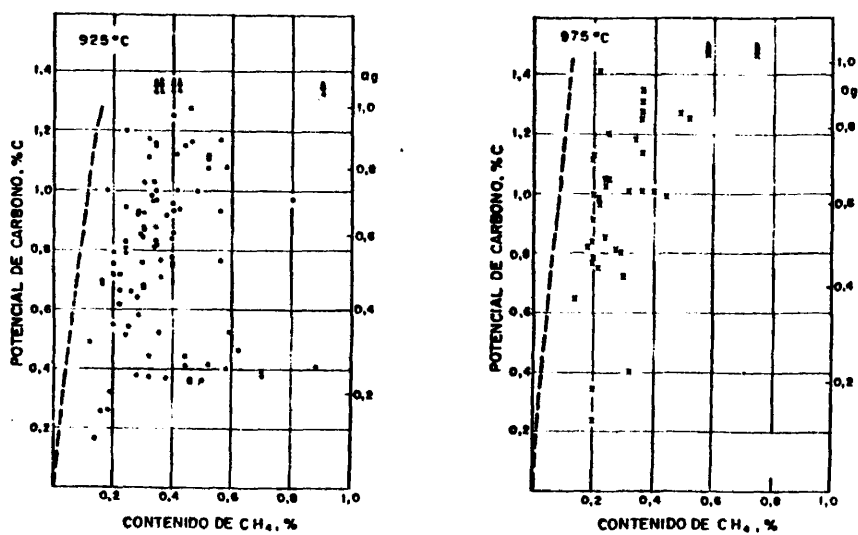


Figura 15.- Potencial de carbono de la atmósfera en función del contenido de metano de la misma.

pesar de que unicamente se recurre a la adición de propano de enriquecimiento cuando se pretende conseguir potenciales de carbono superiores a 0,7%C, tambien se observan altos porcentajes de metano en la atmósfera obtenida exclusivamente con el gas del generador endotérmico.

5.2 Ensayos con probetas de espesor superior al afectado por el tratamiento.

Estos ensayos tienen como finalidad confirmar la validez de las conclusiones deducidas a partir de los resultados obtenidos con láminas. A su vez permiten estudiar la influencia que tiene la composición química del material en la incorporación del carbono. Se han realizado ensayos con los aceros de cementación C 10 k, 12CrMo4 y 15NiCr11 reseñados en la TABLA III. La utilización de las probetas cilíndricas permite conocer el total de carbono incorporado y también el perfil completo de cementación.

Ensayos con acero C 10 k(a).

En las Figuras 16, 17, 18 y 19 se representan los perfiles de cementación obtenidos a 925°C en probetas cilíndricas de acero no aleado C 10 k

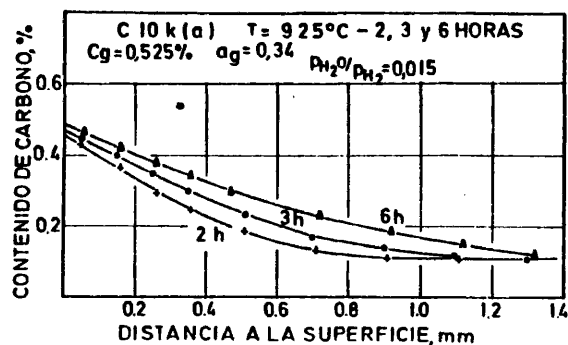


Figura 16.- Perfiles de cementación obtenidos a 925°C en acero no aleado con atmósfera endotérmica de potencial de carbono 0,525% y tiempos distintos de tratamiento.

(a). En dichas figuras se indica por C_g el potencial de carbono de la atmósfera endotérmica, puesto que coincide con el contenido de carbono que alcanzaría el acero en el estado de equilibrio. En cada una de las figuras se especifican los tiempos de permanencia de las probetas en la cámara del horno.

Cuando se mantiene constante el potencial de carbono de la atmósfera, tanto el contenido de carbono de la superficie como el desarrollo del perfil aumentan al progresar el tiempo de tratamiento, Figuras 16 y 17. Ello indica que la cinética de incor-

poración del carbono contribuye de manera efectiva a la formación del perfil de cementación. La subida del contenido de carbono en la superficie de las probetas es más acusada al comienzo de la cementación. Hay que destacar que, incluso a las siete horas de tratamiento, hay una diferencia considerable entre el

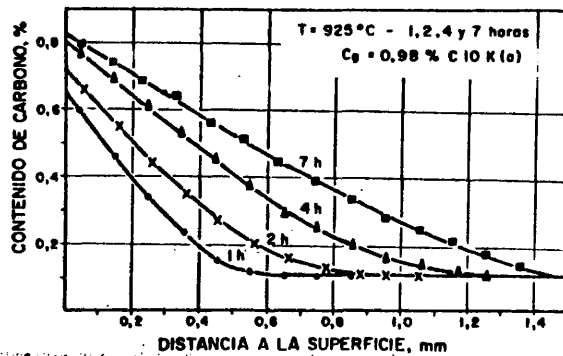
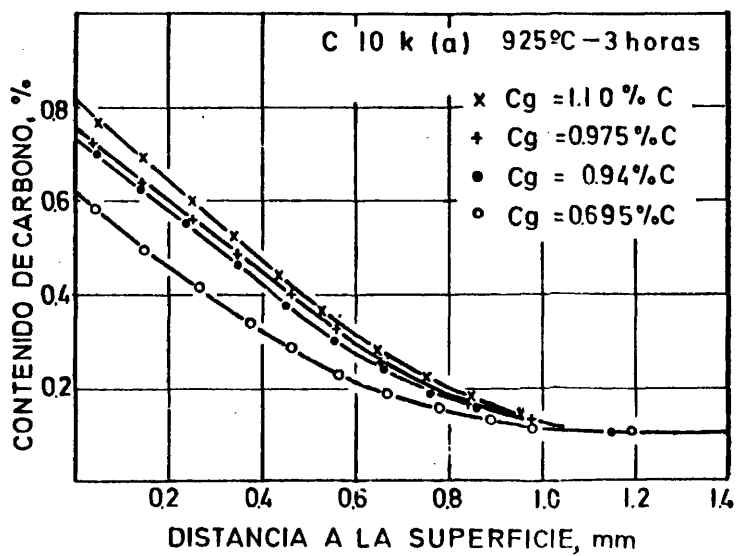
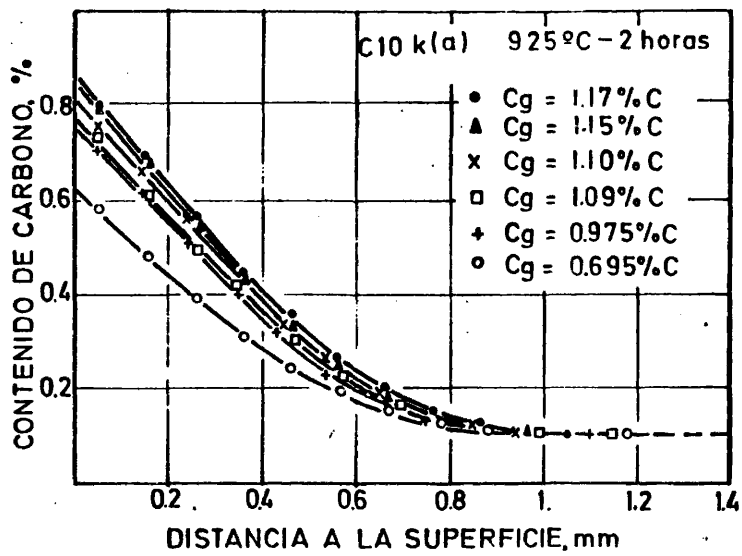


Figura 17.- Perfiles de cementación obtenidos a 925°C en acero no aleado con atmósfera endotérmica de potencial de carbono 0,98% C y tiempos distintos de tratamiento.

contenido de carbono que se alcanzaría en equilibrio y el presente en superficie, cuando el potencial de carbono es de 0,98% C. Esta diferencia es sensiblemente menor en las probetas tratadas en la atmósfera de potencial bajo de carbono, 0,525% C, en la que no se ha adicionado propano de enriquecimiento.

El contenido de carbono en la superficie del acero, cuando se mantiene constante el potencial de carbono de la atmósfera, se modifica lentamente al aumentar el tiempo de tratamiento si la cementación está relativamente avanzada. Así, por comparación de los perfiles representados en las Figuras 18 y 19, se observa que existe poca diferencia entre los contenidos de carbono en superficie cuando se pasa de dos a tres horas de cementación. Sin embargo, este aumento en el tiempo da lugar a diferencias significativas en el desarrollo de los perfiles y en la cantidad de carbono incorporado, que es del orden de un 15% superior respecto de la incorporación a las dos horas. Para un mismo tiempo de tratamiento, el contenido de carbono en la superficie es tanto más elevado cuanto mayor sea el potencial de carbono de la atmósfera, e igual ocurre con el perfil completo de cementación.



Figuras 18 y 19.- Perfiles de cementación obtenidos a 925°C en acero no aleado con atmósfera endotérmica de diferentes potenciales de carbono y tiempos de 2 y 3 horas.

En la Figura 20 se representan los contenidos de carbono en la superficie del acero y la profundidad a la que se obtiene 0,45% C, en función del potencial de carbono de la atmósfera, para tiempos distintos de tratamiento. Estos valores han sido deducidos a partir de los perfiles de cementación indicados anteriormente. Los puntos que representan las características de los perfiles obtenidos para dos y tres horas de cementación, hacen suponer que hay diferencias en las condiciones de incorporación que se presentan a partir de las atmósferas de alto y bajo potencial de carbono.

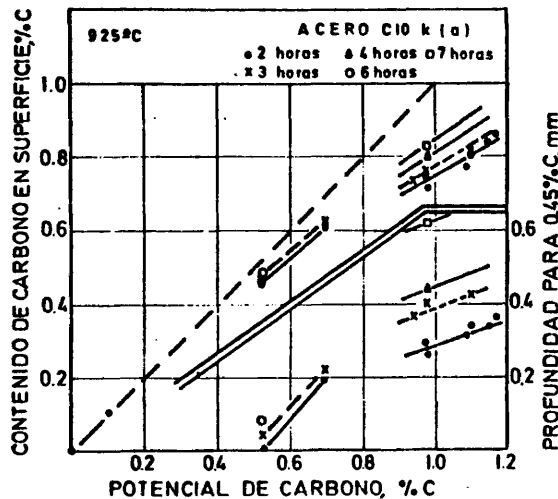
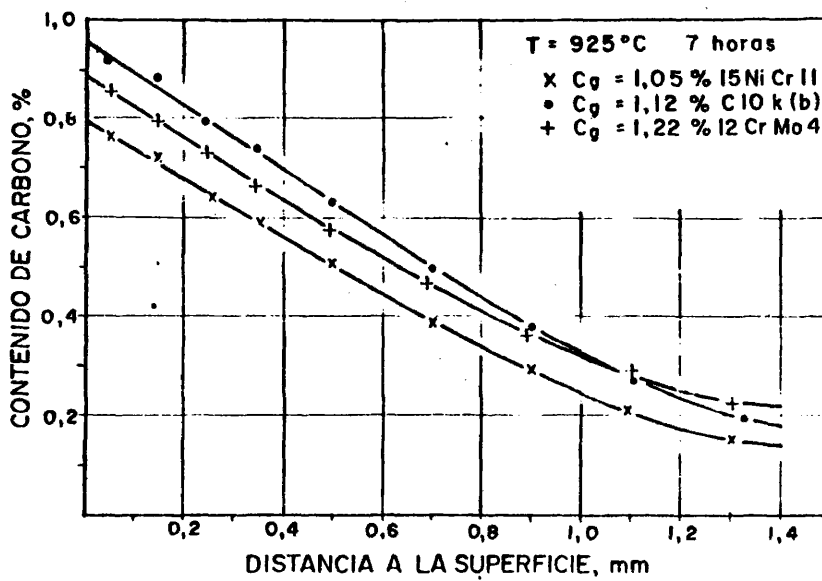
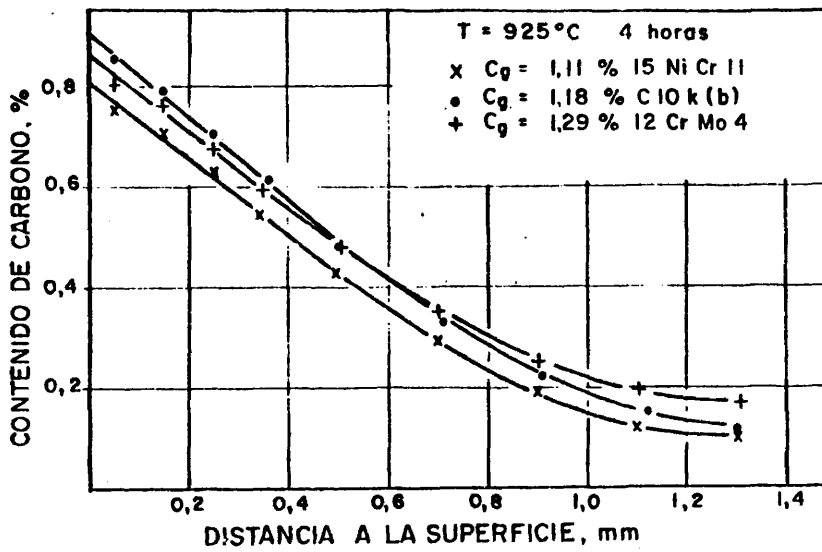


Figura 20.- Contenidos de carbono en su superficie y profundidad de cementación, hasta 0,45% C, en función del potencial de carbono de la atmósfera endotérmica, a 925°C, en acero no aleado C 10 k(a).

Ensayos con aceros C 10 k(b), 12CrMo4 y 15NiCr11.

Con el fin de comparar el comportamiento a cementación de distintos aceros, C 10 k(b), 12CrMo4 y 15NiCr11, se han realizado ensayos simultáneos en atmósfera endotérmica de diferentes potenciales de carbono, a temperaturas de 925 y 975°C. El contenido de carbono alcanzado, en los distintos aceros en el equilibrio con la misma atmósfera, depende de la clase y proporción de aleantes en los mismos. Este contenido de carbono se determina teniendo en cuenta la ecuación [11].

En las Figuras 21 y 22 se representan los resultados de dos ensayos de cementación efectuados a 925°C con los tres aceros

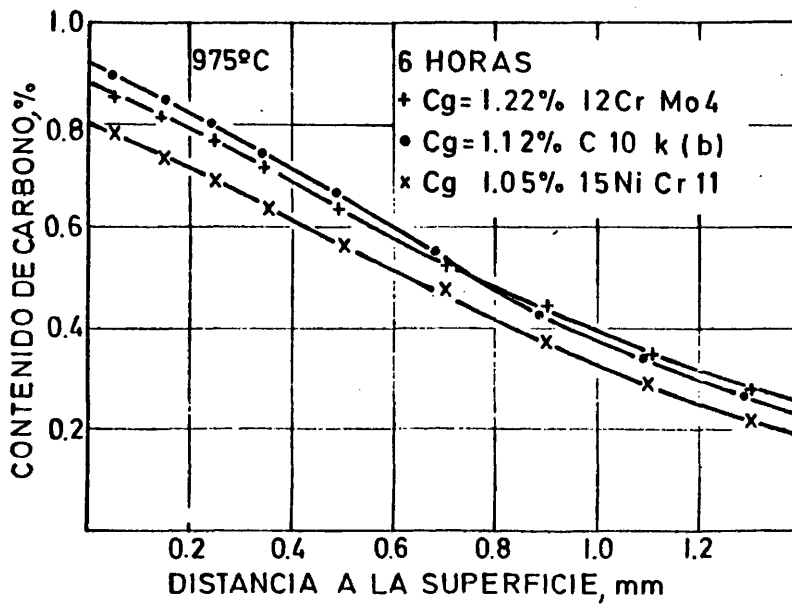
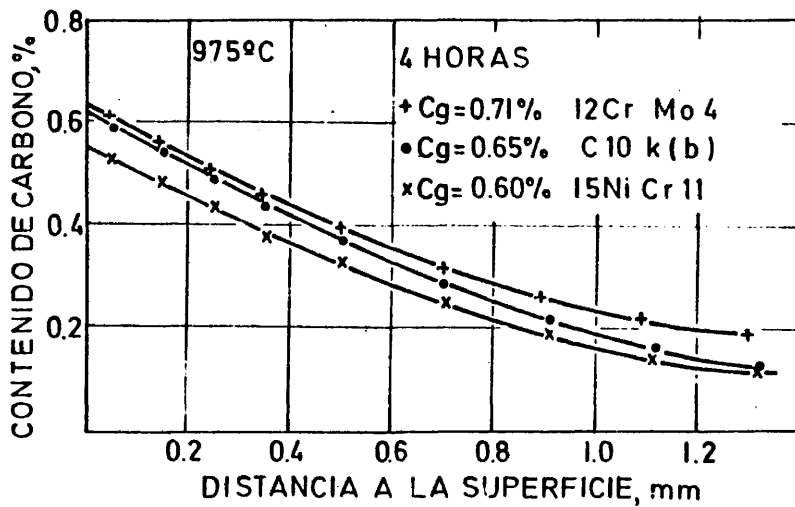


Figuras 21 y 22.- Perfiles de cementación obtenidos a 925°C , en distintos aceros, con atmósfera endotérmica de potencial de carbono 1,17 y 1,11% C.

mencionados. En ambas figuras se designa por C_g el contenido de carbono que se alcanza en el equilibrio. Corresponden a ensayos de 4 y 7 horas de duración, con potenciales de carbono de 1,17 y 1,11% C , respectivamente. En el acero 12CrMo4 se alcanzan, en el equilibrio, unos contenidos de carbono sensiblemente superiores que en el C 10 k (b). También es mayor su contenido inicial de carbono, 0,145% C frente al del acero no aleado, 0,085% C . Sin embargo, se pone de manifiesto que, para ambos tiempos de tratamiento, el contenido de carbono en la superficie es más elevado en el acero no aleado. Ello indica que la velocidad de incorporación de carbono ha de ser inferior en el acero aleado 12CrMo4. El acero 15NiCr11 muestra los perfiles de cementación menos desarrollados, pero se presenta la circunstancia de ser menores los contenidos de carbono alcanzados en el equilibrio. Sin embargo; el contenido inicial de carbono, 0,095% C , es muy próximo al del acero no aleado.

Los resultados obtenidos a 975°C, para 4 y 6 horas de tratamiento, en atmósfera con potenciales de carbono de 0,65 y 1,11% C , en los mismos aceros C 10 k(b), 12CrMo4 y 15NiCr11, se recogen en las Figuras 23 y 24, respectivamente. El ensayo con el potencial de carbono más elevado confirma que el contenido de carbono, en la superficie, progresa más rápidamente en el acero no aleado que en el 12CrMo4. Esta circunstancia no se manifiesta cuando la atmósfera es de potencial de carbono igual a 0,65% C , a pesar de ser menor el tiempo de tratamiento. También, a temperatura elevada, el acero 15NiCr11 presenta los perfiles de cementación menos desarrollados.

El efecto de la temperatura se aprecia al comparar los resultados de las Figuras 22 y 24 para atmósferas de igual potencial de carbono, 1,11% C . La diferencia en el tiempo de tratamiento, de una hora, es poco significativa puesto que, a las 6 horas, los perfiles de cementación están ya muy desarrollados. En los tres aceros se obtienen prácticamente iguales contenidos de carbono en la superficie a ambas temperaturas. Están, sin embargo, mucho más desarrollados los perfiles de 975°C, lo que demuestra



Figuras 23 y 24.- Perfiles de cementación obtenidos a 975°C, en distintos aceros, con atmósfera endotérmica de potencial de carbono 0,65 y 1,11%C.

el efecto del aumento en el coeficiente de difusión del carbono y también que ha habido una mayor incorporación del carbono a dicha temperatura.

En la Figura 25 se representan los perfiles de cementación obtenidos a 925°C en probetas de acero $12\text{CrMo}4$ y $15\text{NiCr}11$, después de 3 horas de tratamiento en atmósfera endotérmica de potencial de carbono de $0,94\%C$. En la figura se aprecia, una vez más, las diferencias de comportamiento a cementación entre los aceros $12\text{CrMo}4$ y $15\text{NiCr}11$, puestas de manifiesto en las figuras 21, 22, 23 y 24.

Por último, en la Figura 26 se recogen tres perfiles de cementación obtenidos a 925°C en probetas de acero aleado $12\text{CrMo}4$, para 1 y 2 horas de tratamiento en atmósfera endotérmica de potencial de carbono $0,75\%C$ y, para 4 horas, con potencial de carbono de $0,87\%C$. Estos potenciales de la atmósfera dan lugar a contenidos de carbono, alcanzados en el equilibrio, de $0,835$ y $0,954\%C$, respectivamente. Se observa, que hay una diferencia notable entre los contenidos de carbono presentes en la superficie, para el ensayo de menor potencial de carbono, como consecuencia de que está poco evolucionado el perfil de cementación obtenido para la primera hora de tratamiento.

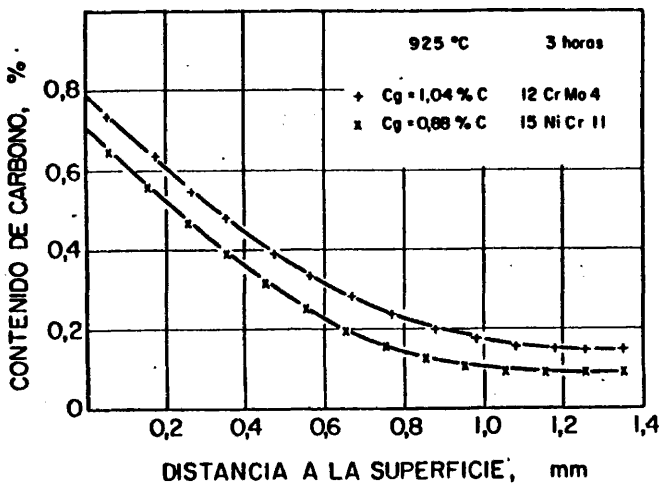
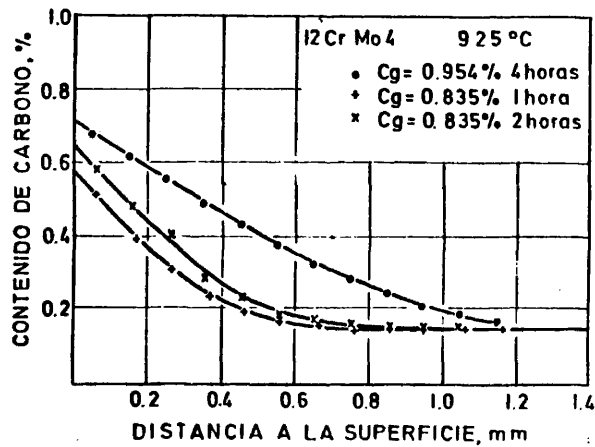


Figura 25.- Perfiles de cementación obtenidos a 925°C, en aceros 12CrMo4 y 15NiCr11, en atmósfera endotérmica de potencial de carbono 0,94%C,

Figura 26.- Perfiles de cementación obtenidos a 925°C en el acero 12CrMo4, para diferentes tiempos y potenciales de carbono.



6. DISCUSION E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

6.1 Interpretación de los resultados de cementación de láminas de acero en atmósferas endotérmicas sin adición de hidrocarburo.

Para llegar a una interpretación de los resultados experimentales indicados en el punto 5.1, hay que distinguir entre los procedentes del ensayo en atmósferas preparadas exclusivamente con gas del generador endotérmico y los obtenidos con adición de propano de enriquecimiento. Estas condiciones experimentales definen dos campos en cuanto a posibilidades de alcanzar distintos potenciales de carbono de la atmósfera. Cuando se opera con el gas del generador, sin adición de propano, se obtienen atmósferas de potenciales de carbono $\leq 0,7\%C$. Este límite corresponde a actividades de carbono en el acero, en equilibrio con la atmósfera que son de $a_g=0,47$ a $925^{\circ}C$ y de $0,40$ para $975^{\circ}C$.

En primer lugar interesa averiguar si la incorporación de carbono en el acero, a partir de la atmósfera de bajo potencial de carbono, obedece a una de las distintas ecuaciones reseñadas en el estudio bibliográfico. Para ello, se comienza por valorar si es posible aceptar la ecuación cinética de primer orden [49], $J_s = \rho k_a (a_g - a_s)$, expresada en términos de actividades de carbono.

La determinación del coeficiente cinético k_a es realizada de acuerdo con el procedimiento de cálculo explicado en el punto 4.7, a partir de los resultados reseñados en las TABLAS IV, V y VI. Se consideran los valores medios de los contenidos de carbono presentes en las láminas de acero de $0,066$ y $0,210$ mm de espesor, ensayadas a 925 y $975^{\circ}C$, cuando la atmósfera endotérmica tiene potenciales de carbono de $0,40$, $0,50$, $0,60$ y $0,70\%C$. Los parámetros utilizados para el cálculo son los siguientes:

-espesor de rodaja:

$\Delta x = 0,00066$ cm para la lámina más delgada

$\Delta x = 0,00070$ cm para la lámina de mayor espesor

- $\Delta t = 0,5$ segundos
- cota para final de la convergencia = $0,002\%$ C. Si la diferencia entre los contenidos medios de carbono experimental y calculado es inferior a esta cota, la aproximación termina.
- tiempo estimado para la iniciación de la incorporación de acuerdo con la Figura 10: 3 segundos para las lámina más delgada y 14 segundos para la de mayor espesor.

La mayor sensibilidad, en cuanto a discriminación en el valor del coeficiente cinético, Figura 7, corresponde a los tiempos de exposición de 30, 60 y 120 segundos, para la lámina delgada, y de 180, 300 y 480 segundos para la gruesa. Los coeficientes cinéticos, k_a , calculados están recogidos en la TABLA IX. Las velocidades iniciales de cementación, J_0 , que también figuran en ella, se calculan a partir de la ecuación [49] con la condición de que $a_s=0$. Estos coeficientes cinéticos justifican muy satisfactoriamente los resultados experimentales de ambas lámi-

TABLA IX .- COEFICIENTE CINETICO Y VELOCIDAD INICIAL DE CEMENTACION DEDUCIDOS DE LOS ENSAYOS DE LAMINAS, PARA POTENCIALES DE CARBONO $\leq 0.70\%$ C.

TEMPERATURA (°C)	C_g (%)	a_g	COEFICIENTE CINETICO $k_a \cdot 10^6$ cm/s	VELOCIDAD INICIAL $J_0 \cdot 10^6$ g/cm ² s
925	0.40	0.253	1.60	3.28
925	0.50	0.323	1.32	3.35
925	0.60	0.396	1.05	3.26
925	0.70	0.473	0.87	3.23
975	0.40	0.216	1.65	2.80
975	0.50	0.275	1.31	2.83
975	0.60	0.338	1.05	2.78
975	0.70	0.403	0.88	2.78

nas, cualquiera que sea el tiempo de exposición, según se pone de manifiesto en las TABLAS X y XI. En éstas, se indican las diferencias entre los contenidos de carbono experimentales y los

TABLA X.- DIFERENCIAS EN %C, ENTRE LOS CONTENIDOS MEDIOS DE CARBONO EXPERIMENTALES Y LOS CALCULADOS PARA LOS DISTINTOS VALORES DEL COEFICIENTE CINETICO k_a ACEPTADOS A 925°C.

TIEMPO DE EXPOSICIÓN, EN S.	POTENCIAL DE CARBONO, EN %			0.70
	0.40	0.50	0.60	
	ACTIVIDAD DE CARBONO, a _g			
	.253	.323	.396	.473
	LAMINAS DE 0.066mm DE ESPESOR			
5	-0.007	-0.005	-0.003	-0.001
10	-0.013	-0.012	-0.009	-0.007
20	-0.001	0.001	0.007	0.012
30	0.000	0.001	0.008	0.014
60	0.003	0.001	0.005	0.009
120	-0.006	-0.013	-0.015	-0.017
180	0.014	0.008	0.003	-0.006
240	---	---	---	0.010
E.C.M. (%)	0.007	0.007	0.009	0.012
	LAMINAS DE 0.210mm DE ESPESOR			
15	.000	-0.001	-0.001	-0.001
30	.007	-0.007	-0.006	-0.005
45	-.005	-0.006	-0.004	0.001
60	-.008	-0.009	-0.008	-0.006
180	-.001	-0.004	-0.003	-0.004
480	.006	0.001	-0.003	-0.009
720	.018	0.013	0.006	0.003
900	.007	0.003	-0.001	-0.007
1200	.003	-0.001	-0.005	-0.010
E.C.M. (%)	.009	0.007	0.005	0.006
E.C.M. (%)	AMBAS LAMINAS			0.009
	.008	0.007	0.007	0.009

TABLA XI.- DIFERENCIAS EN %C, ENTRE LOS CONTENIDOS MEDIOS DE CARBONO EXPERIMENTALES Y LOS CALCULADOS PARA LOS DISTINTOS VALORES DEL COEFICIENTE CINETICO k_a ACEPTADOS A 975°C.

TIEMPO DE EXPOSICIÓN, EN S.	POTENCIAL DE CARBONO, EN %			0.70
	0.40	0.50	0.60	
	ACTIVIDAD DE CARBONO, a _g			
	.216	.275	.338	.403
	LAMINAS DE 0.210 mm DE ESPESOR			
45	-.009	-0.008	-0.001	0.004
60	-.003	0.001	0.005	0.011
180	.011	0.014	0.019	0.022
300	-.007	-0.006	-0.004	0.000
480	-.004	-0.008	-0.012	-0.015
600	.012	0.009	0.006	0.000
720	-.002	-0.007	-0.013	-0.019
E.C.M. (%)	.009	0.009	0.010	0.013

calculados, cuando se resuelve el modelo matemático del proceso con los valores estimados de k_a . La diferencia máxima encontrada es de 0,022°C. Los errores cuadráticos medios (é.c.m.), para cada lámina y potencial de carbono, figuran también en dichas tablas y son del orden de 0,01°C. El hecho de que puedan justificarse los resultados obtenidos en láminas de dos espesores tan diferentes, sometidas a tiempos distintos de exposición, confirma que es adecuado el procedimiento de cálculo utilizado para la determinación del coeficiente cinético y, también, la función aceptada que define la variación del coeficiente de difusión del carbono, ecuación [34].

La comparación entre los coeficientes cinéticos estimados para 925 y 975°C, TABLA IX, referidos a la misma actividad de carbono, a_g , pone de manifiesto que la elevación de la temperatura supone una ligera disminución en el coeficiente cinético, k_a . Para ambas temperaturas, el coeficiente cinético disminuye muy sensiblemente cuando aumenta a_g , o el potencial de carbono de la atmósfera. La velocidad inicial de cementación no se modifica por variar el a_g . El efecto de la temperatura, sobre esta velocidad inicial, es aparentemente anómalo pues, se observan valores sensiblemente inferiores a 975°C.

Para justificar el efecto de la temperatura, en el coeficiente cinético y en la velocidad inicial de cementación, es preciso considerar los resultados sobre composición de la atmósfera y el equilibrio alcanzado entre ésta y el acero.

El hecho de que puedan justificarse estos resultados de incorporación con la ecuación cinética de primer orden [49], obliga a considerar si el equilibrio alcanzado está regido exclusivamente por la reacción parcial de cementación {3}, $\{CO\} + \{H_2\} \rightleftharpoons [C]_{Fe-\gamma} + \{H_2O\}$. Una ecuación cinética análoga se obtendría con la participación simultánea de la reacción {1}. En la Figura 27, se indican las actividades de carbono alcanzadas en el acero, a_g , en función del cociente $p_{CO}p_{H_2}/p_{H_2O}$ de la atmósfera, obtenido a 925 y 975°C según los datos agrupados en las

Tablas 7 y 8 del Apéndice. Los puntos representados con flecha proceden de ensayos en los que la actividad de carbono, en el acero, es superior a la correspondiente al máximo de carbono so-

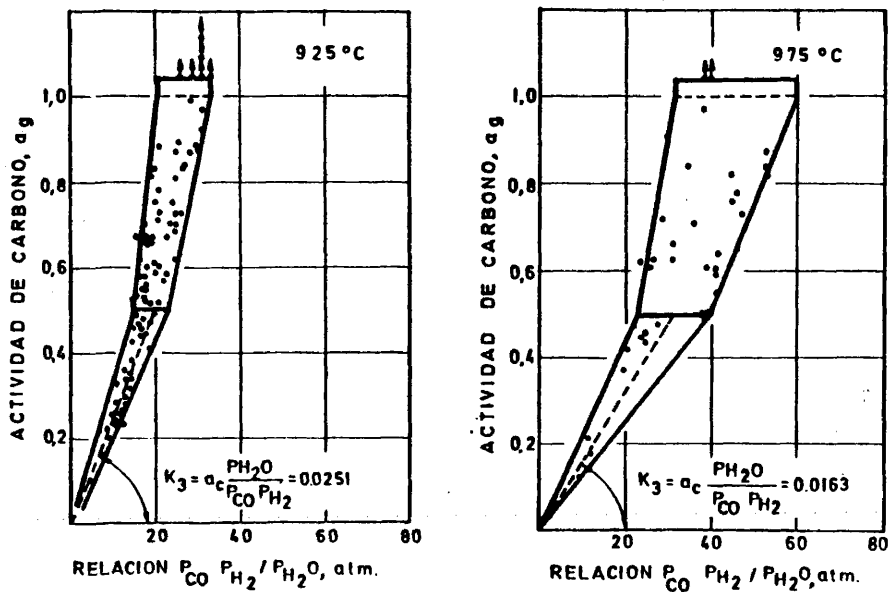


Figura 27.- Actividades de carbono alcanzadas por las láminas en equilibrio con la atmósfera, a_g , en función de la relación $P_{CO}P_{H_2}/P_{H_2O}$.

luble en austenita. Los resultados se agrupan dentro de bandas de dispersión que definen dos campos bien diferenciados. Cuando se alcanzan en las láminas valores de a_g inferiores a 0,5, las pendientes de las rectas mínimo cuadráticas, representadas a trazos en la figura, son de 0,0251 y 0,0163. Estos valores son muy próximos a los deducidos para la constante de equilibrio K_3 a partir de la ecuación [9], $0,0270 \text{ atm}^{-1}$ a 925°C y $0,0157 \text{ atm}^{-1}$ para 975°C . En consecuencia, cuando es reducido el potencial de carbono de la atmósfera se alcanza un estado de equilibrio de acuerdo con la reacción parcial de cementación [3]. Sin embargo,

cuando se obtienen valores de a_g superiores a 0,5, el estado de equilibrio no puede ser consecuencia de la actuación aislada de la reacción {3}.

Para tener en cuenta si el equilibrio, entre la atmósfera y el acero, se alcanza también de acuerdo con la reacción parcial de cementación {2}, $2\{CO\} \rightleftharpoons [C]_{Fe-\gamma} + \{CO_2\}$, se han representado, Figura 28, los valores de a_g en función de la relación P_{CO}^2/P_{CO_2} , de acuerdo con los datos de las Tablas 7 y 8 del Apéndice. Las bandas de dispersión de los resultados presentan igualmente dos zonas diferenciadas, que corresponden a actividades de carbono superiores o inferiores a 0,5. Considerando exclusivamente los ensayos que dan lugar a valores de a_g inferiores a 0,5, a las temperaturas de trabajo, se determinan valores medios para la pendiente de las rectas mínimo cuadráticas, representadas a trazos en la figura, de 0,0168 y 0,00972. Estos va

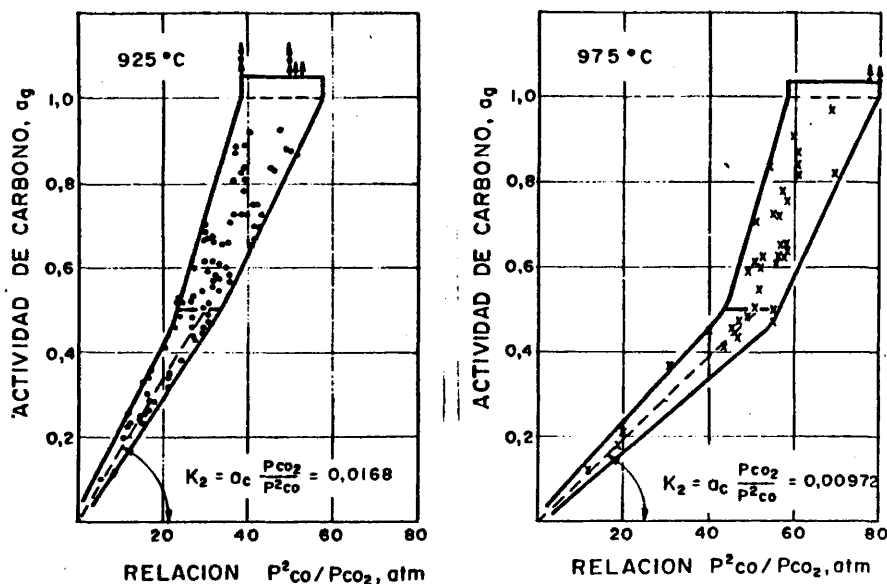


Figura 28.- Actividades de carbono alcanzadas por las láminas en equilibrio con la atmósfera, a_g , en función de la relación P_{CO}^2/P_{CO_2} .

lores concuerdan satisfactoriamente con los de la constante de equilibrio K_2 , 0,0191 y 0,00975 atm^{-1} , deducidos de la ecuación [3] para 925 y 975°C respectivamente. Si la atmósfera endotérmica no ha sufrido adición de propano, se establece también el equilibrio entre la atmósfera y el acero de acuerdo con la reacción parcial de cementación {2}. Sin embargo, cuando los potenciales de carbono de la atmósfera son elevados, $a_g > 0,5$, se alcanzan actividades de carbono en el acero que son superiores a las que son predecibles con dicha reacción.

Existe, por tanto, paralelismo en cuanto a posibilidad de justificar el estado de equilibrio, entre la atmósfera endotérmica de propano-aire y el acero, a partir de las reacciones parciales de cementación {2} y {3}, cuando la atmósfera es de potencial de carbono bajo y se obtiene exclusivamente con el gas procedente del generador endotérmico. Es preciso, sin embargo, aceptar que es la reacción {3} la que condiciona con preferencia la cinética de incorporación del carbono, puesto que el flujo disminuye linealmente con la actividad de carbono en la superficie del acero. En el caso de que fuera apreciable la contribución de la reacción parcial de cementación {2}, este flujo de carbono, ecuación [2], no variaría linealmente con la actividad de carbono en la superficie del acero. En consecuencia, puede desprejarse la contribución de la reacción {2}, aun cuando el equilibrio se establezca, también, de acuerdo con ella.

Las proporciones de metano en la atmósfera, Figura 15, son muy superiores a las definidas por el equilibrio químico conforme a la reacción parcial de cementación {1}, $\{CH_4\} \rightleftharpoons [C]_{Fe-\gamma} + 2\{H\}$. Una contribución apreciable de esta reacción solo podría aceptarse en el caso de que la actividad de carbono en el acero, en equilibrio con la atmósfera, fuera superior a la deducida a partir de las reacciones {2} y {3}. En el caso actualmente considerado de a_g inferior a 0,5, se tiene que aceptar que la reacción parcial de cementación {1} no contribuye de manera efectiva en el proceso de incorporación del carbono.

El efecto aparentemente anómalo de la temperatura, en cuanto se refiere a la forma de variación del coeficiente cinético y de la velocidad inicial de cementación J_0 , TABLA IX, puede explicarse a partir de los resultados sobre composición de la atmósfera. Para éello, es necesario considerar que el coeficiente cinético k_a de la ecuación [49] engloba términos de composición. Los resultados experimentales obtenidos apoyan que la ecuación [49] se desarrolla de acuerdo con la ecuación cinética [29]. En este caso, el coeficiente cinético k_a es el resultado de multiplicar la constante cinética, k , por la relación entre las presiones parciales de vapor de agua y de hidrógeno de la atmósfera, es decir, $k_a = k \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$.

Al tener en cuenta los valores de la relación $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$, se observa que el coeficiente cinético k_a aumenta proporcionalmente con élla, Figura 29.

Se deduce que la constante cinética k vale $6,96 \cdot 10^{-5}$ y $1,02 \cdot 10^{-4}$ cm/s a 925 y 975°C, respectivamente. Estos valores indican que la energía de activación, para la reacción de incorporación del carbono, es de 22900 cal/mol. Se pone de manifiesto que la constante cinética aumenta con la temperatura de cementación, aunque el coeficiente cinético k_a presenta una variación contraria.

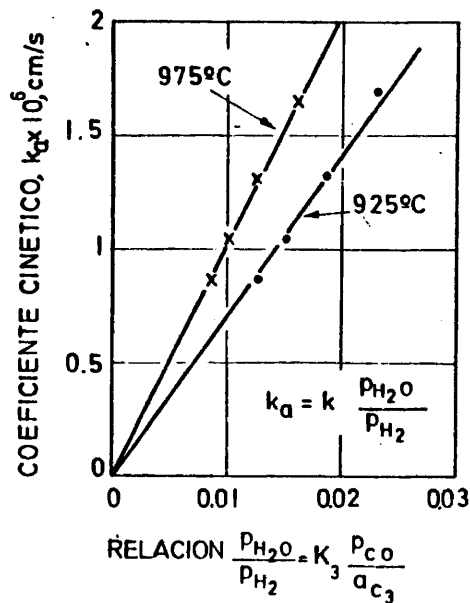


Figura 29.-Coeficiente cinético k_a en función de la relación $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$. $a_{C_3} = a_g$.

Puesto que, en la atmósfera endotérmica de a_g inferior a 0,5, se cumple que $a_g = a_{C3} = K_3 P_{CO} P_{H_2} / P_{H_2O}$, la velocidad inicial de cementación $J_0 = \rho k_a a_g = \rho k K_3 P_{CO}$, tiene que ser prácticamente independiente de a_g , como ponen de manifiesto los resultados de la TABLA IX, ya que es despreciable la variación en la presión parcial de monóxido de carbono. En consecuencia, tampoco es anómalo que se obtengan velocidades iniciales de cementación inferiores a temperatura más elevada.

En resumen, se deduce que la incorporación de carbono en el acero, a partir de la atmósfera endotérmica de potencial de carbono $\leq 0,7\%C$, en cuya preparación no se ha adicionado propano de enriquecimiento, tiene lugar de conformidad con lo indicado a continuación. La ecuación cinética de incorporación es de primer orden, expresada en la forma $J_s = \rho k_a (a_g - a_s)$. Igual formulación ha sido planteada por COLLIN y cols. (15) (18) (26) para la cementación en atmósfera de cualquier potencial de carbono. Sin embargo, la forma de variación que presenta el coeficiente cinético, en función de la temperatura y de la composición de la atmósfera, difiere de la indicada por estos autores. La ecuación cinética también puede expresarse por: $J_s = \rho k P_{H_2O} (a_g - a_s) / P_{H_2}$, cuando se tienen en cuenta los datos de composición de la atmósfera, siendo k la constante cinética. Es análoga a la propuesta por GRAHE y cols. (108) (119) (120) para la cementación en mezclas de $CO-H_2-H_2O$, indicándose que es válida en el intervalo de P_{H_2O} / P_{H_2} de 0,01 a 0,1. A pesar de ser elevada la proporción de metano en las atmósferas endotérmicas ensayadas, esta ecuación se satisface para relaciones de P_{H_2O} / P_{H_2} , en el límite inferior, de 0,0087 para 975°C y de 0,0128 para 925°C. La energía de activación para la incorporación del carbono, deducida de los ensayos, es de 22900 cal/mol, mitad de la indicada por GRAHE y TAUER (120), 56000 cal/mol, para la reacción de cementación {3}, y del mismo orden que los obtenidos por KACZALA y cols. (23), 17600 a 20900 cal/mol, y por SALONEN (22), 24000 cal/mol. Entre la atmósfera y el acero se establece un estado de equilibrio

que satisface simultaneamente a las reacciones parciales de cementación {2} y {3}. Hay que excluir la contribución apreciable de la reacción {1}. Esto está en estrecha relación con lo indicado por LANGE y SCHENCK (116), acerca de la inhibición de la reacción {1}, para cementación en mezclas de metano e hidrógeno, cuando la presión parcial de oxígeno es superior a 10^{-19} atm. La presión parcial de oxígeno en la atmósfera endotérmica de potencial de carbono 0,7% C, máximo aquí considerado, es de $0,30 \cdot 10^{-19}$ y $0,99 \cdot 10^{-19}$ atm, a 925 y 975°C respectivamente. La incorporación de carbono está definida preferentemente por la reacción {3} puesto que se excluye también la contribución apreciable de la reacción {2}. Ello está en conformidad con lo indicado por COLLIN y cols. (15) (18) (26). La ecuación cinética de primer orden expresada en términos de concentraciones de carbono, aceptada con profusión en numerosos trabajos sobre cementación (14) (16) (19 a 23) y utilizada para el cálculo de perfiles (26 a 31) tiene que ser considerada solamente como una aproximación, de dudosa aplicación para justificar el comportamiento real de estas atmósferas.

6.2 Discusión de los resultados de cementación de láminas de acero en atmósferas endotérmicas con adición de propano.

La discusión de los resultados de cementación en las atmósferas de potencial de carbono elevado, adicionadas con propano, hace suponer que existen condiciones de incorporación de carbono que son diferentes de las deducidas en el apartado anterior. Utilizando el mismo procedimiento de cálculo indicado en el apartado 4.7, a partir de los resultados obtenidos a 925°C, TABLAS IV y V, en las atmósferas de potenciales de carbono de 0,80% y superiores, se determinan los valores del coeficiente cinético k_a representados en la Figura 30, en el supuesto de aceptar la ecuación cinética $J_s = \rho k_a (a_g - a_s)$. En la figura se omiten los valo-

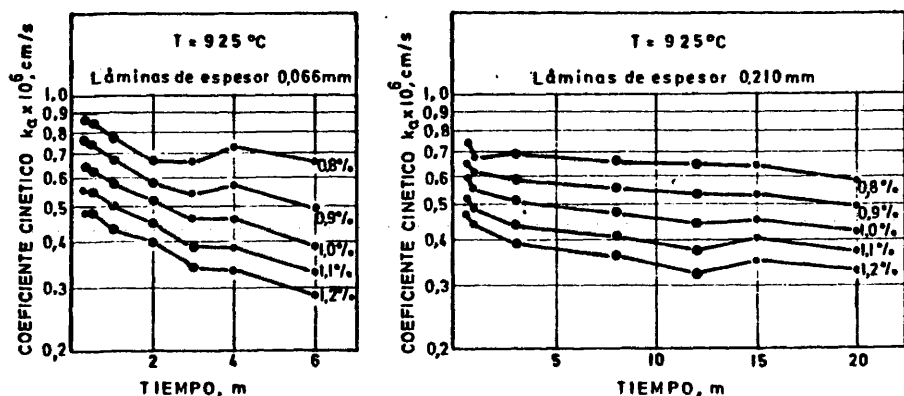


Figura 30.- Coeficiente cinético k_a deducido en los ensayos con láminas de 0,066 y 0,210mm de espesor, en función del tiempo de exposición, para cada uno de los potenciales de carbono a 925°C.

res correspondientes a los tiempos de exposición de 5 y 10 segundos, para la lámina delgada, y de 15 y 30 segundos para la más gruesa, debido a la imprecisión en la fijación de esta variable. Los puntos representados más gruesos corresponden a los tiempos de exposición que son más favorables para la discriminación en los valores del coeficiente cinético. Se observa una clara dismi

nución de los valores de k_a al aumentar el tiempo de exposición, para igual potencial de carbono. Esta disminución es más acusada en la lámina delgada, si bien son comparables los ordenes de magnitud de los k_a obtenidos en ambos casos. A 975°C se presenta un efecto análogo, Figura 31, cuando se consideran los resultados de la TABLA VI.

A pesar de lo indicado anteriormente, partiendo de los contenidos de carbono adquiridos por las láminas para distintos tiempos de tratamiento, se puede estimar el coeficiente cinético que haga mínimo el error cuadrático medio de los contenidos de carbono calculados, para esos

mismos tiempos. En la TABLA XII se recogen los resultados de estos cálculos, así como los e.c.m., para cada ensayo con ambas láminas y los correspondientes a cada una de ellas por separado. Es evidente que la justificación de los resultados de incorporación de carbono, a partir de la ecuación cinética de primer orden [49], resulta tanto menos satisfactoria cuanto mayor es el potencial de carbono de la atmósfera.

La aceptación de una ecuación cinética de primer orden como la [50], expresada en términos de concentraciones en lugar de actividades, no cambia lo observado anteriormente. A partir de los resultados experimentales, también se deducen unos valores del coeficiente cinético k_c , que disminuyen sistemáticamente al aumentar el tiempo de exposición.

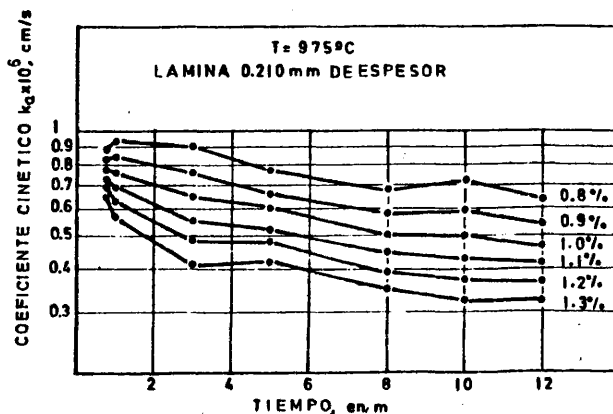


Figura 31.- Coeficiente cinético k_a deducido en los ensayos con láminas de 0,210 mm de espesor, en función del tiempo de exposición, para cada uno de los potenciales de carbono a 975°C.

TABLA XII. - COEFICIENTE CINÉTICO, DE LA ECUACION [49], DEDUCIDO DE LOS ENSAYOS DE LÁMINAS DE 0.066 Y 0.210 mm DE ESPESOR DE ACERO CON 0.037% C, PARA POTENCIALES DE CARBONO \geq 0.80% C.

C_s (%C)	a_g	COEFICIENTE CINÉTICO $k_a \cdot 10^6$ cm/s	E.C.M. AMBAS LÁMINAS, EN %C	E.C.M. LÁMINA 0.066mm EN %C	E.C.M. LÁMINA 0.21mm EN %C
TEMPERATURA DE 925°C					
0.80	0.553	0.70	0.012	0.016	0.008
0.90	0.657	0.60	0.017	0.020	0.013
1.00	0.725	0.50	0.022	0.027	0.015
1.10	0.818	0.43	0.027	0.033	0.017
1.20	0.915	0.38	0.031	0.038	0.023
TEMPERATURA DE 975°C					
0.80	0.471	0.75	----	----	0.017
0.90	0.543	0.65	----	----	0.023
1.00	0.617	0.55	----	----	0.027
1.10	0.696	0.45	----	----	0.033
1.20	0.779	0.40	----	----	0.037
1.30	0.866	0.35	----	----	0.042

Estos resultados de cementación tienen que ajustarse más satisfactoriamente si se acepta que el coeficiente cinético varía con el tiempo de exposición, o bien que la ecuación cinética sea distinta de la de primer orden. La aceptación de un coeficiente cinético variable, con el tiempo, no resulta convincente por perder identidad la propia ecuación cinética. Es más adecuado tratar de averiguar si esta variación es consecuencia del aumento en la actividad de carbono en la superficie de las láminas.

Para estudiar como varía el coeficiente cinético hay que tener presente lo que ocurre en las láminas durante la cementación. A partir de cierto tiempo de exposición, el contenido de carbono en la superficie aumenta más rápidamente en las láminas delgadas. Es en éstas, donde se observa una caída más pronunciada del coeficiente cinético. Si se admite, en principio, que el coeficiente cinético es función de la actividad de carbono en la superficie, a_s , que varía desfasadamente con el tiempo de tratamiento en una y otra lámina, se pasa de la ecuación cinética [49]

a la siguiente:

$$J_s = \int k_a(a_g, a_s) (a_g - a_s) \quad [57]$$

donde $k_a(a_g, a_s)$ no debe ser considerado en rigor como un coeficiente cinético. Para estudiar la función $k_a(a_g, a_s)$, partiremos de los resultados de incorporación a 925°C, en la atmósfera de potencial de carbono de 1,0%C. Una vez encontrada la función, se comprobará su validez para las demás condiciones experimentales.

De los valores del coeficiente cinético, en función del tiempo de exposición, Figura 30, se obtiene, mediante ajuste por mínimos cuadrados, una función de tipo polinómico que representa su variación media. Estos polinomios son los siguientes: $k_a = 0,665 \cdot 10^{-6} - 0,8507 \cdot 10^{-7}t + 0,6778 \cdot 10^{-8}t^2$ para la lámina más delgada, y $k_a = 0,5797 \cdot 10^{-6} - 0,1765 \cdot 10^{-7}t + 0,4924 \cdot 10^{-9}t^2$ para la más gruesa. En ambas ecuaciones t representa el tiempo en minutos. A partir de estas curvas ajustadas, se determinan los contenidos de carbono en las láminas en función del tiempo, por resolución del modelo matemático cuando se acepta la condición de contorno en la superficie, $J_s = f(t, a_s)$. Partiendo de estos contenidos, que se ajustan bien con los experimentales, se acepta que el coeficiente cinético es constante dentro de cada uno de los intervalos definidos por dos tiempos consecutivos de exposición. Mediante la utilización del procedimiento de cálculo del coeficiente cinético, apartado 4.7, se obtiene el valor de $k_a(a_g, a_s)$ que mejor justifica el contenido de carbono al final del primer intervalo de tiempo. Simultáneamente se deduce el correspondiente valor de a_s al final de dicho intervalo. Partiendo del perfil de cementación calculado en la lámina, para este primer intervalo, se determina el valor de $k_a(a_g, a_s)$ que, mantenido constante a lo largo del segundo intervalo de tiempo, explique mejor el contenido medio de carbono correspondiente al segundo tiempo ensayado y el valor de a_s . Sucesivamente se determinan las mismas variables para los demás intervalos. En la Figura 32 se representan los valores medios así determinados, en función de la actividad de carbono en la superficie, que definen una forma de varia-

ción para $k_a(a_g, a_s)$. Cada tramo horizontal corresponde al valor calculado en un intervalo de tiempo. La actividad de carbono en la superficie, al comienzo y final del intervalo, limita el tramo.

Puesto que se ha formulado la hipótesis de que el coeficiente cinético depende únicamente de a_s , la función $k_a(a_g, a_s)$, tiene que ajustarse a los resultados obtenidos con ambas láminas. Para encontrar unos puntos que sustituyan a los tramos horizontales de la Figura 32, se considerarán representativos los puntos medios de cada uno de ellos.

Esto es válido para

todos los tramos, a excepción del primero, como consecuencia de la imprecisión en el tiempo de iniciación de la incorporación y al aumento brusco de a_s . Los valores de $k_a(a_g, a_s)$ correspondientes a los centros de los intervalos, se encuentran representados en la Figura 33. Supuesta una forma de variación lineal, el ajuste por mínimos cuadrados, lleva a la siguiente ecuación: $k_a(a_g, a_s) = (0,78 - 0,65 a_s) \cdot 10^{-6}$, cm/s, cuando $a_g = 0,725$, con un coeficiente de correlación de 0,92 y un error estandar de la estimación de $0,36 \cdot 10^{-7}$ cm/s. Se acepta que la ecuación es válida también para los instantes iniciales de incorporación, cuando son pequeñas las actividades de carbono en la superficie del acero.

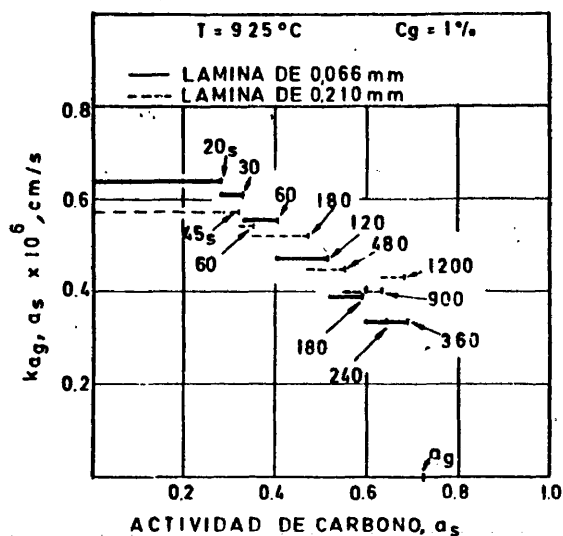


Figura 32.- Valores medios de $k_a(a_g, a_s)$, en cada intervalo de tiempo, en función de la actividad de carbono en superficie.

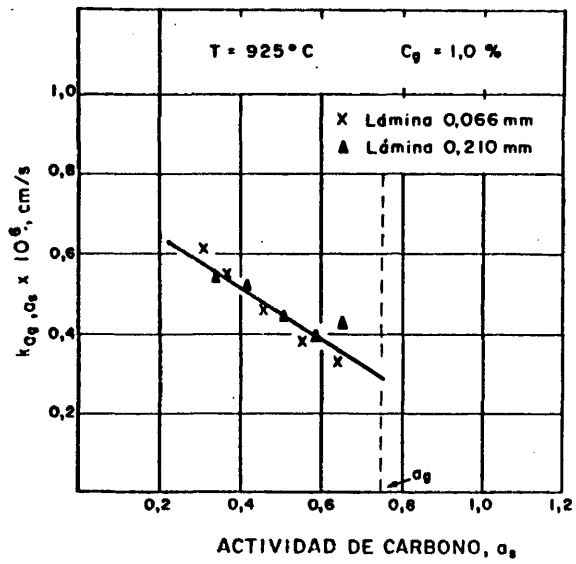


Figura 33.- $k_a(a_q, a_s)$ en función de la actividad de carbono en superficie.

6.2.1 Procedimiento de cálculo de la función lineal deducida para $k_a(a_g, a_s)$.

La relación $k_a(a_g, a_s)$, se puede expresar en función de dos parámetros, A y B, en la forma siguiente: $k_a(a_g, a_s) = A + Ba_s$. Los valores de estos parámetros se determinan directamente, a partir de los contenidos medios de carbono obtenidos experimentalmente en láminas, por el procedimiento que a continuación se expone. Fijado un potencial de carbono y supuesta una pareja de valores de A y B, es posible calcular, mediante la resolución del modelo matemático, los perfiles de cementación en las láminas y por tanto los contenidos medios de carbono correspondientes a los distintos tiempos de tratamiento. Comparando estos contenidos medios calculados con los experimentales, se comprueba en que medida son válidos los valores de A y B aceptados inicialmente. Por tanto, habrá que determinar los valores de A y B que hacen mínima la suma de cuadrados de las desviaciones, $SCD(A, B)$, entre los contenidos medios de carbono calculados y experimentales.

En la Figura 34 se representa el esquema gráfico del procedimiento utilizado. Se comienza por calcular la SCD correspondiente a unos valores inicialmente asignados para A y B (A_0, B_0) que definen el punto 0 de la citada figura. Aceptado un radio vector de módulo r, se traza la circunferencia de centro (A_0, B_0). Sobre esta circunferencia se eligen n puntos (en este caso 1, 2, ..., 6) equiespaciados. Calculando los valores de SCD correspondientes a estos nuevos puntos, se compara con la obtenida para el centro 0. En el supuesto de que al punto 2 corresponde el mínimo de SCD, se hará centro en 2 y, con radio r, se traza otra circunferencia, sobre la cual se eligen otros 6 puntos (7, ..., 12). Si alguno de estos nuevos puntos diese un valor de SCD menor que la correspondiente al centro 2, se trazaría una nueva circunferencia con iguales criterios. Cuando ningún punto de la circunferencia mejore el valor del centro, se divide por dos el módulo del radio vector y se traza una nueva circunferencia con el mismo centro. El procedimiento continua, con igual criterio, hasta que el módulo del radio vector sea menor que un valor prefijado. Se considera entonces que se ha encontrado los valores

de A y B buscados. El proceso es parecido al utilizado para encontrar el mínimo de una función de dos variables en el método de la pendiente de mayor descenso (144). El número de puntos n ,

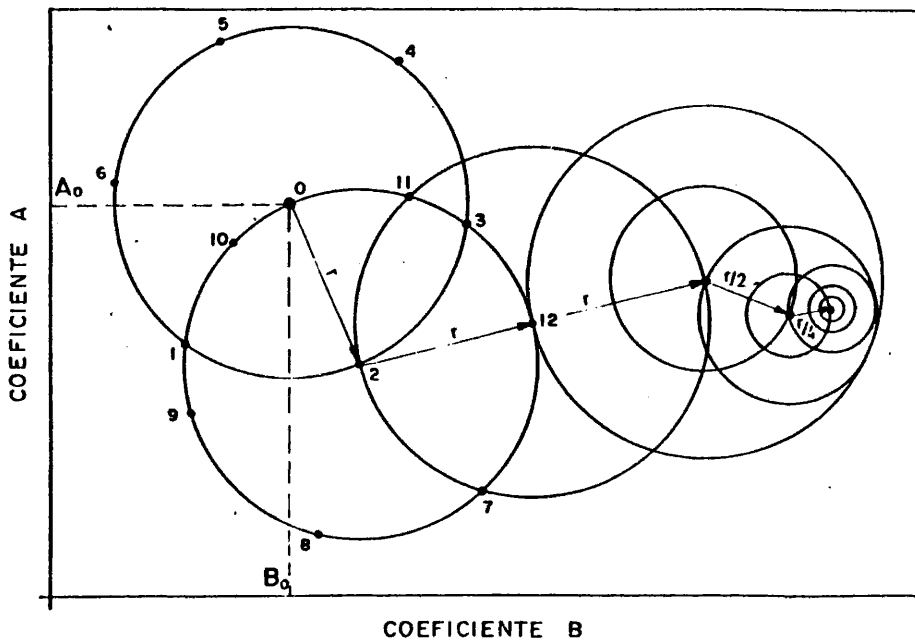
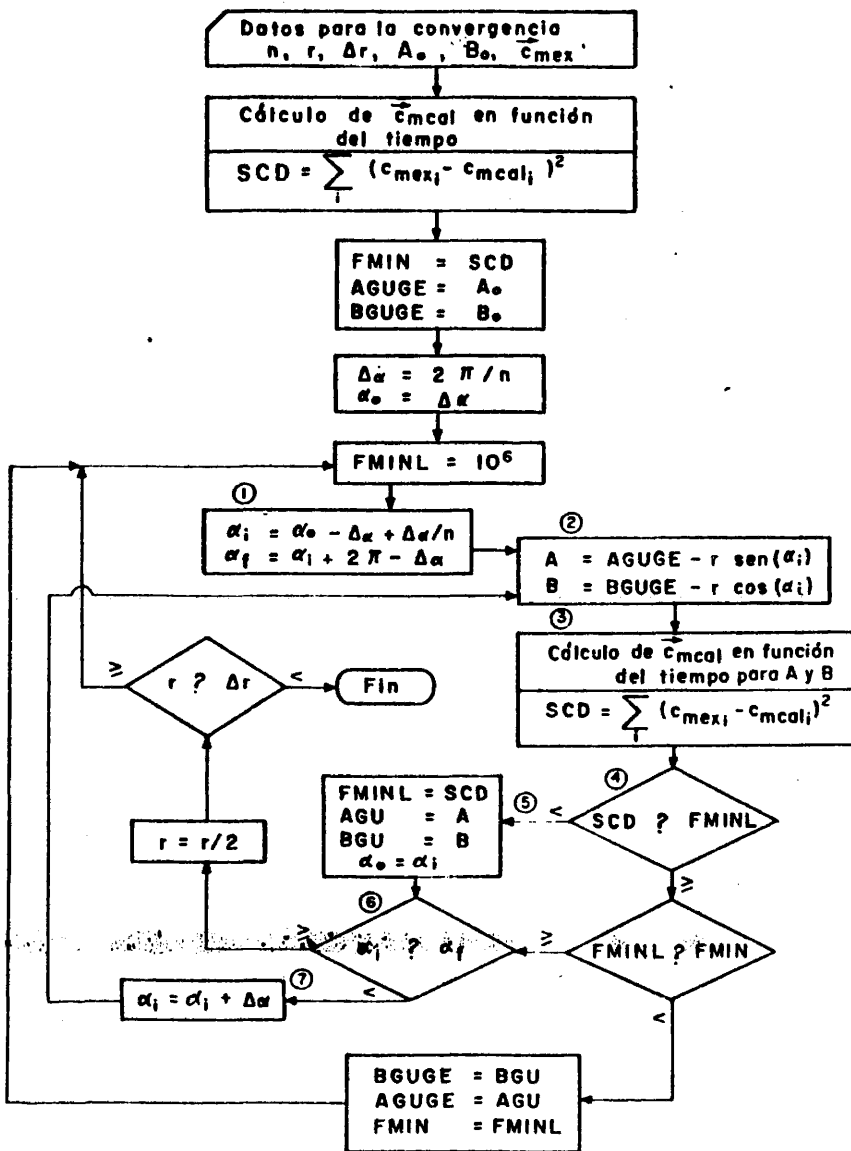


Figura 34.- Esquema gráfico del procedimiento de cálculo de los parámetros de la función $k_a(a_g, a_s)$.

utilizado para la determinación de A y B, puede ser tan elevado como se quiera. Para conseguir una buena aproximación, compatible con un tiempo asequible de cálculo en el ordenador, basta con tomar $n = 7$.

En la Figura 35 se indica el ordinograma del procedimiento de cálculo seguido para su resolución en ordenador. Los datos de partida son:

Figura 35.- ORDINOGRAMA DE CALCULO PROPUESTO PARA LA DETERMINACION DE LOS PARAMETROS A Y B DE LA FUNCION $k_{a,r,\alpha}$



- número de puntos sobre la circunferencia, n .
- módulo inicial del radio vector, r .
- cota para el módulo del radio vector, Δr . Si r es menor que Δr la convergencia termina.
- valores iniciales de A y B , A_0 y B_0 .
- vector de contenidos medios de carbono experimentales correspondientes a los tiempos de ensayo, para un determinado potencial de carbono, \vec{c}_{mex} .

Con los valores iniciales A_0 , B_0 , resolviendo el modelo matemático, se obtiene el vector de contenidos medios de carbono calculados que se representa por \vec{c}_{mcal} . La suma de cuadrados de las desviaciones entre \vec{c}_{mex} y \vec{c}_{mcal} se representa por SCD. Los valores A_0 , B_0 y SCD se guardan respectivamente en AGUGE, BGUGE y FMIN y constituyen la información relativa al centro de la primera circunferencia de la Figura 34.

Empézanndo con un ángulo α_i en (1), se calculan en (2), las coordenadas del primer punto de la circunferencia que permitirá obtener su SCD en (3). Como este valor será inferior al de FMINL, se pasa a (5) donde se guardan, en AGU y BGU, las coordenadas de dicho punto que puede ser un posible nuevo centro. En FMINL se almacena el valor de SCD y, en α_o , la dirección α_i . (En las celdas AGUGE, BGUGE y FMIN se guardan las coordenadas del centro de la circunferencia y su SCD correspondiente. En AGU, BGU, FMINL y α_o se almacenan las coordenadas, el valor de SCD y la dirección del punto, sobre la circunferencia, que da un valor de SCD menor, y que puede ser un posible nuevo centro de otra circunferencia). Al ser α_i menor que α_o , se incrementa el valor de α_i en (7). Esto proporciona en (2), las coordenadas del segundo punto de la circunferencia. En tanto que se cumpla que SCD sea inferior a FMINL, en (4), se seguirán explorando puntos de la circunferencia; en otro caso, se compararía FMINL con FMIN. En caso de ser menor FMINL se toman como coordenadas del nuevo centro, los valores de AGU y BGU que hicieron mínima la SCD. En el caso de que FMINL sea mayor o igual que

FMIN, hay que continuar explorando en la circunferencia hasta que, en (6) el valor de α_i sea mayor o igual que α_j . En este caso ningún punto de la circunferencia da una SCD inferior a la correspondiente al centro, y, por tanto, hay que dividir por dos el módulo del radio vector y explorar nuevamente los puntos de la nueva circunferencia. La convergencia termina cuando el valor de r sea inferior a Δr . Los valores de A y B buscados serán los correspondientes a AGUGE y BGUGE. Para el cálculo es conveniente partir de unos valores A_0 y B_0 no muy alejados de la solución final puesto que, partiendo de un punto muy alejado, se prolonga el cálculo y el mínimo encontrado puede ser un mínimo relativo.

6.2.2 Ecuaciones cinéticas propuestas.

Utilizando el procedimiento de convergencia, indicado en el apartado 6.2.1, para el cálculo de los parámetros A y B de la función $k_a(a_g, a_s)$, a partir de los resultados de cementación de las láminas de acero en atmósferas endotérmicas de potencial de carbono igual o superior a 0,8%C, para las temperaturas de 925 y 975°C, se obtienen los valores recogidos en la TABLA XIII. En dicha tabla figuran también los valores correspondientes a las velocidades iniciales de cementación, J_0 , para $a_s=0$, así como los errores cuadráticos medios de las desviaciones entre los contenidos medios de carbono experimentales y los calculados. Estos errores oscilan entre 0,005 y 0,015%C, correspondiendo éste al potencial de carbono más elevado. En las Tablas 9, 10 y 11 del Apéndice están reflejadas las diferencias entre los contenidos medios de carbono experimentales y calculados, para cada pareja de valores A y B, y para todos los tiempos de exposición.

TABLA XIII.- VALORES DE LOS PARAMETROS A Y B DE LA ECUACION $J_s = (A+Ba_s)(a_g-a_s)$, EN FUNCION DE LA ACTIVIDAD DE CARBONO a_g , DEDUCIDOS DE LOS ENSAYOS CON LÁMINAS DE 0,066 Y 0,210mm DE ESPESOR, DE ACERO CON 0,037%C, PARA POTENCIALES DE CARBONO \geq 0,80%C.

C_g (%)	a_g	A 10^6 cm/s	B 10^6 cm/s	$J_0 10^6$ g/cm ² s	E.C.M. AMBAS LAMINAS EN %C	E.C.M. LAMINA 0,066mm EN %C	E.C.M. LAMINA 0,210mm EN %C
TEMPERATURA DE 925°C							
0.80	.553	1.01	-0.87	4.37	.006	.007	.004
0.90	.637	0.87	-0.73	4.33	.005	.006	.004
1.00	.725	0.75	-0.62	4.29	.006	.007	.005
1.10	.818	0.64	-0.47	4.08	.008	.009	.008
1.20	.915	0.54	-0.37	3.89	.012	.012	.012
TEMPERATURA DE 975°C							
0.80	.471	1.26	-1.78	4.66	--	--	.007
0.90	.543	1.18	-1.71	5.05	--	--	.006
1.00	.618	1.06	-1.47	5.12	--	--	.005
1.10	.696	0.94	-1.25	5.15	--	--	.007
1.20	.779	0.83	-1.04	5.05	--	--	.010
1.30	.866	0.72	-0.86	4.89	--	--	.015

Comparando los errores cuadráticos medios indicados en la TABLA XIII, con los obtenidos al aceptar la ecuación cinética de primer orden, TABLA XII, resulta que, en las atmósferas endotér-

micas de potencial de carbono igual o superior a 0,8%C, estos errores se reducen aproximadamente a una tercera parte, cuando se considera la ecuación cinética, expresada en términos de actividades, representativa del proceso de incorporación de carbono, en la forma siguiente:

$$J_s = \rho k'_a (1 - b a_s) (a_g - a_s) \quad [58]$$

donde $k'_a = A$, cm/s, y $b = -B/A$, adimensional. En esta ecuación cinética, correspondiente a atmósferas endotérmicas enriquecidas con propano, k'_a tiene que ser considerado como un coeficiente cinético global, independiente del tiempo y de la actividad de carbono en la superficie del acero. La ecuación incluye a la de primer orden, en el caso particular de que el parámetro b sea cero. En un trabajo anterior(112) propusimos esta ecuación cinética, para poder justificar los resultados de cementación de láminas en atmósfera endotérmica de potencial de carbono del 1,0%C, llegando a la misma por vía diferente.

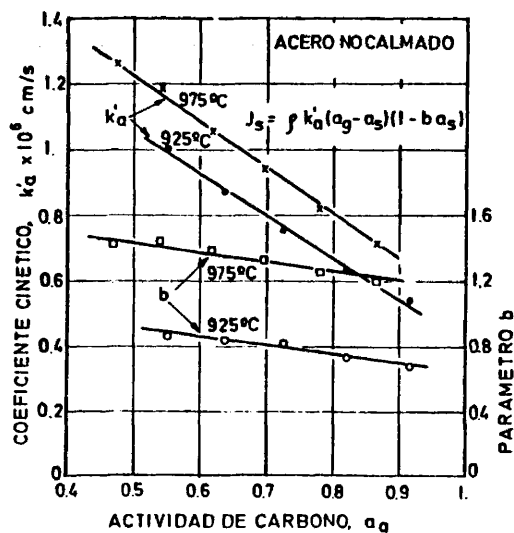


Figura 36.-Valores de k'_a y de b .

En la Figura 36 se representa como varían k'_a y b en función de la actividad de carbono a_g , para las dos temperaturas de ensayo. Puede aceptarse una disminución lineal de ambos al aumentar a_g . Aunque el coeficiente cinético global k'_a aumenta por efecto de la temperatura, también lo hace, en valor absoluto, el parámetro b , con lo que resulta difícil predecir directamente como repercute en las velocidades de cementación.

Sin embargo, para el caso particular de $a_s=0$, el flujo inicial de carbono aumenta ligeramente con la temperatura. Según la TABLA XIII, J_0 es de $3,9$ a $4,4 \cdot 10^{-6} \text{g/cm}^2\text{s}$ para 925°C y $4,7$ a $5,1 \cdot 10^{-6} \text{g/cm}^2\text{s}$ para 975°C . Estos flujos iniciales de carbono son sensiblemente mayores que los obtenidos en las atmósferas endotérmicas de potencial de carbono menor y no adicionadas con propano, TABLA IX.

La ecuación cinética [58] pone de manifiesto que no existe linealidad entre la velocidad de cementación y la actividad de carbono en la superficie del acero, Figura 37. La separación del comportamiento de la atmósfera, con respecto a una ecuación cinética de primer orden, es tanto más acentuada cuanto más elevados son el potencial de carbono y la temperatura.

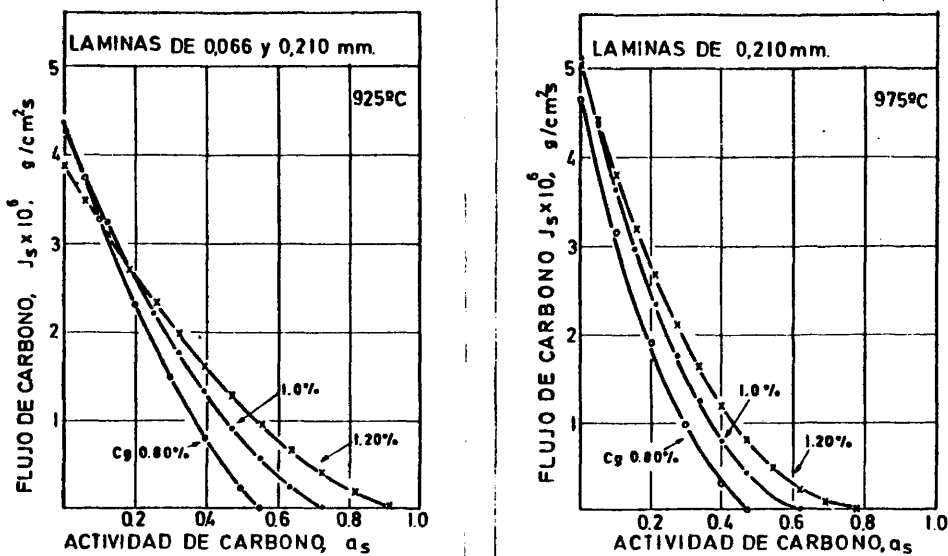


Figura 37.- Flujo de carbono en la superficie de la lámina, en función de la actividad de carbono a_s .

Si se tiene en cuenta como varía la velocidad de incorporación de carbono, en la superficie de la lámina, en función de la concentración de carbono en la misma, c_s , se pone de manifiesto que tampoco existe linealidad en la función $J_s=f(c_s)$. Con ésto se elimina también la posibilidad de aceptar que es válida la ecuación cinética de primer orden, expresada en términos de concentraciones, como ha sido utilizada muy frecuentemente (14) (16) (19 a 23) (26 a 31).

Entre las distintas posibilidades estudiadas para expresar $J_s=f(c_s)$, se considera que la forma más conveniente de plantearla es la siguiente:

$$J_s = \rho \frac{k_c^2}{c_s^n} (c_g - c_s) \quad [59]$$

donde k_c , en cm/s, representa un coeficiente cinético global y n un parámetro adimensional, distinto de cero, que tiene en cuenta la separación de la linealidad en la función $J_s=f(c_s)$.

El mismo procedimiento de convergencia descrito en el apartado 6.2.1 también es utilizable para estimar k_c y n . En la TABLA XIV se indican los valores obtenidos, para 925 y 975°C, co-

TABLA XIV.- VALORES DE k_c Y n DE LA ECUACION [59], DEDUCIDOS DE LOS ENSAYOS DE LAMINAS DE 0.066 Y 0.210mm DE ESPESOR, DE ACERO CON 0.037% C, PARA POTENCIALES DE CARBONO $\geq 0.80\%$.

C_g (%)	$k_c \cdot 10^6$ cm/s	n	$J_s \cdot 10^5$ g/cm ² s PARA $C_s =$.00037	E.C.M. AMBAS LAMINAS EN %	E.C.M. LAMINA .066mm EN %	E.C.M. LAMINA .210mm EN %
TEMPERATURA DE 925°C						
0.80	2.21	.603	1.55	.009	.010	.008
0.90	2.01	.603	1.59	.008	.009	.007
1.00	1.79	.606	1.63	.010	.010	.010
1.10	1.66	.603	1.63	.013	.012	.013
1.20	1.64	.590	1.58	.017	.016	.018
TEMPERATURA DE 975°C						
0.80	1.81	.621	1.47	--	--	.008
0.90	1.84	.603	1.47	--	--	.008
1.00	1.65	.607	1.51	--	--	.008
1.10	1.45	.617	1.59	--	--	.009
1.20	1.49	.597	1.52	--	--	.011
1.30	1.36	.600	1.55	--	--	.016

respondientes a los resultados del ensayo con láminas de acero, en atmósfera de potenciales de carbono iguales o superiores a 0,8% C, contenidos en las TABLAS IV, V y VI. Los valores obtenidos para n oscilan en el entorno de 0,6, con independencia del potencial de carbono y de la temperatura de ensayo. Aceptando un valor único de $n=0,6$, con independencia del potencial de carbono y de la temperatura, se deducen los valores de k_c reseñados en la TABLA XV. Los e.c.m., de las diferencias entre los contenidos de carbono experimentales en las láminas y los calculados, que resultan al considerar que n es único, no difieren sensiblemente de los que se obtienen al considerar cada uno de los valores particulares, TABLAS XIV y XV. Comparando estos e.c.m., con los obtenidos al utilizar la ecuación [58], expresada en términos de actividades, TABLA XIII, resultan ser ligeramente superiores.

TABLA XV.- VALORES DE k_c DE LA ECUACION [59], DEDUCIDOS DE LOS ENSAYOS DE LAMINAS DE 0.066 Y 0.210mm DE ESPESOR, DE ACERO CON 0.037% C, PARA POTENCIALES DE CARBONO $\geq 0.80\% C$, $n=0.60$.

C_g (%)	k_c 10^6 cm/s	J_s 10^5 g/cm ² s para cs=.00037	E.C.M. AMBAS LAMINAS EN %C	E.C.M. LAMINA 0.066mm EN %C	E.C.M. LAMINA 0.210mm EN %C
TEMPERATURA DE 925°C					
0.80	2.23	1.53	.009	.010	.008
0.90	2.03	1.57	.008	.009	.007
1.00	1.86	1.61	.009	.009	.009
1.10	1.71	1.63	.012	.012	.012
1.20	1.57	1.65	.017	.017	.017
TEMPERATURA DE 975°C					
0.80	2.02	1.39	--	--	.008
0.90	1.85	1.43	--	--	.008
1.00	1.71	1.47	--	--	.008
1.10	1.58	1.51	--	--	.009
1.20	1.46	1.53	--	--	.011
1.30	1.36	1.55	--	--	.015

En las Tablas 12, 13 y 14 del Apéndice se indican las desviaciones entre los contenidos medios de carbono experimentales y los calculados para las distintas condiciones de ensayo, incluyendo los tiempos cortos de exposición, para los que se aprecia una ma

por desviación de signo negativo.

En la Figura 38 se observa que los valores de k_c , para 975 °C, son ligeramente inferiores a los obtenidos a 925 °C, para igual potencial de carbono. Puede aceptarse que k_c disminuye linealmente con el potencial de carbono de la atmósfera. La ecuación [59] no permite definir una velocidad inicial de cementación ya que es infinita cuando el contenido de carbono en la superficie tiende a cero. Para el contenido inicial de carbono en el acero, 0,037%,

se deducen unas velocidades de cementación finitas, TABLAS XIV y XV, pero varias veces superiores a los determinados con la ecuación [58]. Los resultados experimentales, Figura 10, indican que, para los tiempos cortos de exposición son más acordes con la realidad los flujos superficiales deducidos de acuerdo con la última ecuación. Sin embargo, no suponen diferencias significativas en los perfiles de cementación calculados aceptando una u otra ecuación.

En la Figura 39 están representadas las curvas de cementación calculadas, a partir de las ecuaciones [58] y [59], para distintos tiempos de tratamiento, en una atmósfera de potencial

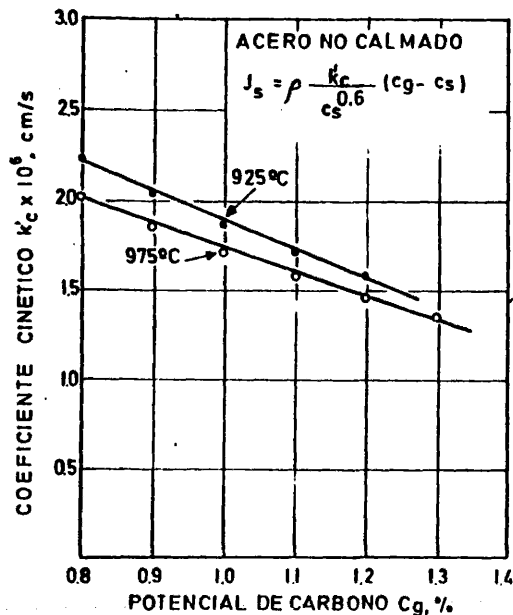


Figura 38.- Coeficiente cinético k_c de la ecuación [59] para $n=0,6$, en función del potencial de carbono.

de carbono de 1,0%C, $a_g=0,725$, a 925°C , aceptando los valores de $k'_a=0,754 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$ y $b=-0,815$, y $k'_c=1,86 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$, deducidos. La

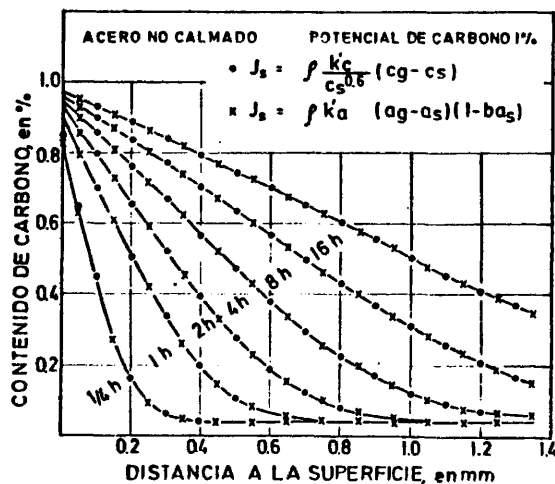


Figura 39.- Perfiles de cementación calculados para distintos tiempos, al considerar las ecuaciones cinéticas [58] y [59].

discrepancia en cuanto a velocidades iniciales de incorporación se percibe únicamente en los perfiles calculados para un cuarto de hora, donde hay una separación pequeña, de 0,03%C, entre los contenidos de carbono en superficie. No existen diferencias sensibles para los perfiles estimados para tiempos superiores. La subida brusca del contenido de carbono en la superficie del acero, durante los instantes

iniciales de tratamiento, hace que el desarrollo del perfil, para tiempos normales en cementación, esté poco condicionado por las velocidades iniciales de incorporación.

Los errores cuadráticos medios, obtenidos al considerar las desviaciones entre los contenidos medios de carbono experimentales en las láminas y los calculados, al utilizar las distintas ecuaciones cinéticas, [49], [58] y [59], Figura 40, ponen de manifiesto hechos significativos. Con la ecuación cinética de primer orden, [49], se obtienen unos e.c.m. que crecen linealmente al aumentar el potencial de carbono de la atmósfera por encima de 0,7%C, TABLAS X, XI y XII, pero que son inferiores a 0,01%C cuando los potenciales de carbono son más reducidos. Los e.c.m.

aumentan muy acentuadamente para potenciales de carbono superiores, siendo significativos no solo por su orden de magnitud sino, tambien, por el signo de las desviaciones a lo largo del tiempo.

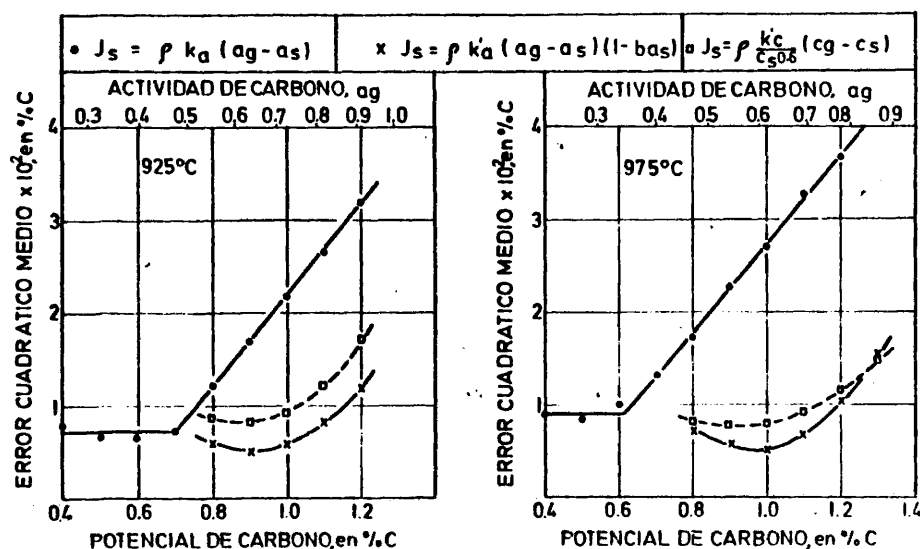


Figura 40.- Errores cuadráticos medios de las desviaciones entre los contenidos de carbono experimentales y calculados al considerar las ecuaciones cinéticas [49] , [58] y [59].

Para potenciales de carbono elevados, se reducen considerablemente los e.c.m. cuando se aceptan las ecuaciones [58] y [59]. Entre éstas, se obtiene el mínimo de error con la utilización de la ecuación [58], que implica la determinación de dos coeficientes, k'_a y b . La ecuación [59] presenta mayor simplicidad puesto que $n=0,6$ y precisa unicamente de la estimación del coeficiente cinético k_c . Aunque los e.c.m. obtenidos con la ecuación [59] son ligeramente superiores a los deducidos con la [58], aquella puede ser perfectamente utilizada para el cálculo de perfiles de cementación y a pesar de la discrepancia en las velocidades iniciales de incorporación.

6.3 Comparación entre los perfiles de cementación calculados con las ecuaciones cinéticas aceptadas y los obtenidos experimentalmente en las probetas de espesor superior al afectado por el tratamiento.

Los resultados de la Figura 20, sobre variación del contenido de carbono en la superficie del acero C 10 k(a) y de la profundidad efectiva de cementación, para igual tiempo de tratamiento, en función del potencial de carbono de la atmósfera, permiten suponer que son diferentes las ecuaciones cinéticas representativas del proceso de incorporación, según sean las condiciones de operación. Por ello se va a comprobar si las ecuaciones cinéticas, aceptadas como consecuencia de los ensayos efectuados con láminas de acero, satisfacen a los resultados obtenidos de perfiles de cementación en las probetas de espesor superior al afectado por el tratamiento.

En principio, se pretende confirmar si la ecuación cinética de primer orden, expresada como $J_s = \rho k_a (a_g - a_s)$ o bien $J_s = \rho k_{PH_2O/PH_2} (a_g - a_s)$, justifica los perfiles de cementación obtenidos en los aceros C 10 k(a), C 10 k(b), 12CrMo4 y 15NiCr11, a 925 y 975°C, cuando la atmósfera es de potencial de carbono igual o inferior a 0,7%C. A partir de cada uno de los perfiles de cementación obtenidos, es posible calcular el coeficiente cinético k_a , que mejor responde a los resultados experimentales. Este cálculo se efectúa de acuerdo con el apartado 4.7, mediante resolución del modelo matemático, buscando el valor que hace mínima la suma de cuadrados de las desviaciones entre los contenidos de carbono experimentales y calculados. También puede deducirse cual es el coeficiente cinético que mejor justifica, conjuntamente, todos los perfiles de cementación conseguidos, para tiempos distintos de tratamiento, en iguales condiciones de ensayo. En la TABLA XVI se recogen los valores del coeficiente k_a y de la constante cinética, $k = k_a PH_2 / PH_2O$, calculados a partir de los perfiles de cementación representados en las Figuras 16, 18, 19 y 23. Los resultados obtenidos del ensayo con láminas se encuentran reflejados en los dos recuadros últimos de la tabla.

TABLA XVI.- COEFICIENTE Y CONSTANTE CINÉTICA, DE LAS ECUACIONES [49] Y [29], DEDUCIDOS EN ATMÓSFERAS ENDOTÉRMICAS DE POTENCIALES DE CARBONO $\leq 0.7\%C$ CON ACEROS DIVERSOS.

ACERO	FI- GU- RA (%C)	Cg	a _g	TEM- PERA- TURA, EN °C	TIEM- PO, EN H	COEF. CINET. k _a 10 ⁶ CADA PERFIL cm/s	COEF. CINET. k _a 10 ⁶ CONJUN- TO cm/s	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	CONST. CINET. k 10 ⁵ EN cm/s
C10K(A)	16	.525	.34	925	2	.26	.27	.015	
					3	.31			
					6	.24			
C10K(A)	18 19	.655	.47	925	2	.26	.21	.012	1.79
					3	.17			
C10K(B) 12CRMO4 15NICR11	23	.65 .71 .6C	.353	975	4	.45		.0114	3.95 2.19 2.19
						.25			
						.25			
NO CALMADO	8 Y 9	.4C	.253	925	ENSAYOS CON LAMINAS TABLA XI	1.60	1.60 1.32 1.05 0.87	.0230	6.96
		.50	.323			.0185			
		.6C	.396			.0160			
		.70	.473			.0128			
NO CALMADO	11	.40	.216	975	ENSAYOS CON LAMINAS TABLA XI	1.65	1.65 1.31 1.05 0.88	.0162	10.2
		.5C	.275			.0130			
		.6C	.338			.0105			
		.6C	.338			.0105			
		.70	.403			.0087			

En la TABLA XVII se muestran los perfiles de cementación experimental y los calculados con los valores de los coeficientes cinéticos de la TABLA XVI. Cuando se dispone de varios perfiles, se utiliza el valor del coeficiente cinético que mejor explica los resultados de todos. La desviación máxima encontrada es de 0,017%C. Los e.c.m. de las desviaciones, para cada perfil, son siempre inferiores a 0,01%C.

Los resultados confirman que la ecuación cinética de primer orden, expresada en términos de actividades de carbono, es representativa del proceso de incorporación de carbono en los distintos aceros ensayados, para cementación en las atmósferas de bajo potencial de carbono. La composición del acero afecta sensiblemente en los valores de la constante cinética, TABLA XVI. Es máxima en el acero no calmado con silicio y se reduce considerable

TABLA XVII.- PERFILES DE CEMENTACION EXPERIMENTALES Y CALCULADOS.

ACERO C10K(A)- 925°C- $C_g = .525\%$ - $k_a = .27 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$ -FIG.16

DISTANCIA A LA SU- PERFICIE, EN mm	CONTENIDO DE CARBONO, EN %, PARA					
	2 HORAS		3 HORAS		6 HORAS	
	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.
.05	.43	.440	.44	.455	.47	.475
.15	.37	.370	.40	.398	.42	.435
.25	.30	.305	.35	.342	.38	.394
.35	.25	.246	.30	.289	.35	.354
.45	.21	.199	.255	.243	.315	.316
.55	.17	.163	.215	.204	.28	.280
.65	.14	.139	.18	.173	.25	.247
.75	.12	.124	.15	.149	.22	.218
.85	.105	.115	.14	.133	.20	.193
.95	.105	.110	.13	.122	.18	.172
1.05	.105	.107	.12	.115	.16	.155

ACERO C10K(A)-925°C- $C_g = .695\%$ - $k_a = .21 \cdot 10^{-6} \text{ cm/s}$ -FIGS. 18 Y 19

DISTANCIA A LA SU- PERFICIE, EN mm	CONTENIDO DE CARBONO, EN %, PARA			
	2 HORAS		3 HORAS	
	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.
.05	.57	.562	.57	.586
.15	.49	.472	.50	.512
.25	.40	.384	.425	.438
.35	.315	.305	.355	.367
.45	.25	.238	.295	.303
.55	.20	.188	.24	.248
.65	.16	.154	.20	.203
.75	.13	.132	.165	.170
.85	.12	.119	.14	.146
.95	.105	.112	.13	.129
1.05	.105	.108	.115	.119

DISTINTOS ACEROS- 975°C- CUATRO HORAS- FIG.23

DISTANCIA A LA SU- PERFICIE, EN mm	CONTENIDO DE CARBONO, EN %, PARA					
	C10K(B) $C_g = .65\%$ $k_a = .45 \cdot 10^{-6}$		12CRN04 $C_g = .71\%$ $k_a = .25 \cdot 10^{-6}$		15NICR11 $C_g = .60\%$ $k_a = .25 \cdot 10^{-6}$	
	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.
.05	.59	.581	.605	.598	.53	.512
.15	.545	.534	.55	.553	.48	.469
.25	.49	.486	.505	.507	.44	.426
.35	.44	.438	.46	.462	.38	.384
.45	.39	.391	.42	.419	.35	.343
.55	.35	.346	.375	.377	.305	.305
.65	.30	.303	.335	.339	.27	.269
.75	.26	.264	.31	.305	.24	.237
.85	.215	.230	.28	.274	.21	.209
.95	.155	.200	.255	.247	.18	.185
1.05	.17	.174	.23	.224	.16	.164

mente en el acero no aleado C 10 k(a). Las constantes cinéticas que se obtienen en los ensayos con los aceros aleados 12CrMo4 y 15NiCr11 son sensiblemente menores que las correspondientes determinadas con el no aleado C 10 k(b).

Los perfiles de cementación obtenidos en atmósferas adicionales con propano y de potencial de carbono elevado, superior a 0,8%C, muestran que son diferentes las condiciones de incorporación del carbono. A partir de los perfiles obtenidos en el acero C 10 k(a), con 1, 2, 4 y 7 horas de tratamiento, en atmósfera de potencial de carbono de 0,98%C y 925°C, representados en la Figura 17, se han determinado los coeficientes cinéticos que figuran en la TABLA XVIII correspondientes a las ecuaciones $J_s = \rho k_a (a_g - a_s)$ y $J_s = \rho k_c^2 (c_g - c_s) / c_s^{0,6}$. También se indican los coeficientes cinéticos deducidos a partir de cada dos perfiles consecutivos. Estos cálculos han sido realizados con los procedimientos indicados en los apartados 4.6 y 4.7. El coeficiente cinético k_a medio, deducido a partir de los valores obtenidos para cada perfil particular, $0,10 \cdot 10^{-6}$ cm/s, es mayor que el medio determinado a partir de cada dos perfiles consecutivos, $0,088 \cdot 10^{-6}$ cm/s. En cualquier caso, estos valores de k_a son muy inferiores a

TABLA XVIII.-VALORES DEDUCIDOS PARA LOS COEFICIENTES CINÉTICOS k_a Y k_c , DE LAS ECUACIONES [49] Y [59], A PARTIR DE LOS PERFILES DE CEMENTACION SOBRE PROBETAS CILÍNDRICAS DEL ACERO C 10 k (a). ATMÓSFERA DE $c_g = 0,98\%C$ Y 925°C.

TIEMPO EN H	COEF.CINET. $k_a \cdot 10^6$ cm/s PARA CADA PERFIL	COEF.CINET. $k_a \cdot 10^6$ cm/s PARA EL CONJUNTO	COEF.CINET. $k_c \cdot 10^6$ cm/s PARA CADA PERFIL	COEF.CINET. $k_c \cdot 10^6$ cm/s PARA EL CONJUNTO
1	0.11		0.39	
2	0.10		0.39	
4	0.11		0.46	
7	0.094	0.10	0.41	0.41
DE 1 A 2	0.084		0.35	
DE 2 A 4	0.096		0.44	
DE 4 A 7	0.085	0.088	0.41	0.40

los que corresponderían de acuerdo con la relación P_{H_2O}/P_{H_2} en la atmósfera, que es del orden de 0,011. Según los resultados de la TABLA XVI, para esta relación, el valor de k_a debería ser $0,19 \cdot 10^{-6}$ cm/s, casi el doble del observado. Estos hechos confirman que hay diferencias en el comportamiento de la atmósfera. Los denominados coeficientes cinéticos k_c^- , TABLA XVIII, no muestran diferencias cuando se consideran el resultado medio deducido de los cuatro perfiles individuales, $0,41 \cdot 10^{-6}$ cm/s, y el análogo obtenido a partir de cada dos perfiles consecutivos, $0,40 \cdot 10^{-6}$ cm/s. En consecuencia los ensayos sobre probetas cilíndricas confirman las conclusiones deducidas con las láminas de acero.

En la Figura 41 se muestran los coeficientes cinéticos k_c^- de la ecuación [59], calculados a partir de los distintos perfiles de cementación

obtenidos a 925°C en aceros C 10 k(a), 12CrMo4 y 15NiCr11, presentados en las Figuras 17, 18, 19, 21, 22, 25 y 26, en función de la concentración de carbono alcanzada en equilibrio con la atmósfera, e independiente del tiempo de tratamiento. También se representan los resultados del ensayo de láminas contenidos en la TABLA XV. Como ya se ha puesto de manifiesto en la cementación con atmósferas de poten-

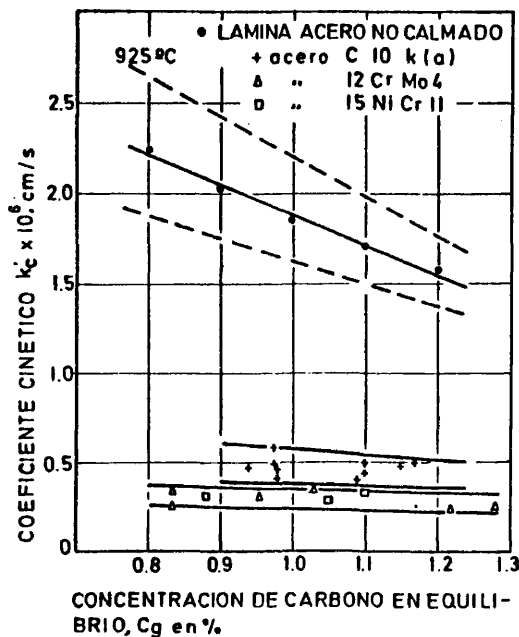


Figura 41.- Coeficiente cinético k_c^- de la ecuación [59], deducido a partir de los ensayos de cementación de distintos aceros, a 925°C .

cial bajo de carbono, los coeficientes cinéticos varían notablemente por efecto de los aleantes en el acero. La presencia de silicio, en proporciones que son normales en los aceros de cementación, da lugar a una disminución notable del coeficiente cinético, en comparación con el obtenido en el acero no calmado con dicho elemento. La mayor proporción de aleantes, en los aceros 12CrMo4 y 15NiCr11, origina que los coeficientes cinéticos sean inferiores a los deducidos con el C 10 k(a). El conjunto de los resultados se agrupan en bandas de dispersión que muestran, también, una disminución lineal cuando aumenta el potencial de carbono de la atmósfera. La banda de dispersión señalada a trazos, para el acero no calmado con silicio, ha sido deducida por consideración de los límites superior e inferior de los contenidos de carbono en las láminas, de acuerdo con los resultados de las Figuras 8 y 9. La amplitud de las bandas demuestra que la incorporación de carbono tiene lugar con variaciones sensibles en el comportamiento de la atmósfera, para condiciones de tratamiento que son aparentemente análogas.

De los ensayos realizados a 975°C, cuyos resultados se recogen en la Figura 24, se deduce que los valores de k_c^0 de la ecuación [59], son 0,66, 0,36 y 0,42 10^{-6} cm/s, para los aceros C 10 k(b), 12CrMo4 y 15NiCr11 y contenidos de carbono en equilibrio de 1,12, 1,22 y 1,05% C, respectivamente. Estos coeficientes cinéticos son ligeramente superiores a los obtenidos a 925°C, Figura 41, para los aceros aleados. En el acero C 10 k(b) el resultado es análogo al deducido a partir de la Figura 22, 0,67 10^{-6} cm/s, para el mismo potencial de carbono y 925°C. Existen diferencias entre los coeficientes cinéticos obtenidos con los dos aceros no aleados C 10 k(a) y (b).

En la TABLA XIX se indican los perfiles de cementación experimentales y los calculados con los coeficientes cinéticos k_c^0 de la ecuación [59], deducidos para las atmósferas de potencial de carbono $> 0,8\% C$. El conjunto de los perfiles de cementación experimentales obtenidos a 925 y 975°C, puede ser justificado en

TABLA XIX.- PERFILES DE CEMENTACION EXPERIMENTALES Y CALCULADOS.

ACERO C10K(A)- 925°C- $C_g = .98\%$ - $k_c = .41 \cdot 10^{-6}$ cm/s- FIG.17

DISTAN- CIA A LA SU- PERFI- CIE, mm	CONTENIDO DE CARBONO, EN %, PARA							
	1 HORA		2 HORAS		4 HORAS		7 HORAS	
	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.
.05	.59	.603	.66	.679	.76	.745	.80	.791
.15	.45	.454	.56	.569	.68	.666	.735	.731
.25	.33	.325	.46	.461	.605	.586	.675	.670
.35	.23	.225	.36	.362	.525	.506	.615	.607
.45	.15	.163	.275	.278	.445	.429	.55	.545
.55	.12	.130	.21	.214	.365	.358	.495	.484
.65	.105	.114	.165	.169	.30	.296	.435	.425
.75	.105	.108	.13	.140	.245	.244	.375	.371
.85	.105	.106	.11	.123	.20	.202	.33	.321
.95	.105	.105	.105	.114	.165	.171	.28	.276
1.05	.105	.105	.105	.109	.14	.148	.24	.238

ACERO C10K(A)- 925°C- DOS HORAS- FIG.18

DISTAN- CIA A LA SU- PERFI- CIE, mm	CONTENIDO DE CARBONO, EN %, PARA									
	$C_g = .975\%$		$C_g = 1.09\%$		$C_g = 1.10\%$		$C_g = 1.15\%$		$C_g = 1.17\%$	
	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.
.05	.73	.728	.73	.738	.76	.777	.78	.794	.805	.820
.15	.61	.615	.615	.621	.65	.657	.67	.672	.69	.695
.25	.51	.502	.505	.504	.545	.536	.555	.548	.57	.569
.35	.40	.395	.40	.395	.435	.421	.44	.430	.455	.447
.45	.305	.303	.32	.302	.335	.321	.34	.327	.355	.340
.55	.22	.231	.24	.229	.25	.242	.25	.246	.27	.255
.65	.17	.179	.185	.178	.19	.186	.19	.188	.20	.194
.75	.13	.146	.14	.145	.14	.150	.15	.151	.155	.154
.85	.11	.126	.12	.125	.12	.128	.125	.129	.125	.130
.95	.105	.115	.11	.115	.11	.116	.11	.116	.11	.117
1.05	.105	.11	.105	.11	.105	.110	.105	.110	.105	.111

ACERO C10K(A)- 925°C- TRES HORAS- FIG.19

DISTAN- CIA A LA SU- PERFICIE, EN mm	CONTENIDO DE CARBONO, EN %, PARA					
	$C_g = .94\%$		$C_g = .975\%$		$C_g = 1.10\%$	
	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.
.05	.705	.716	.72	.743	.78	.801
.15	.62	.626	.635	.651	.70	.703
.25	.54	.536	.56	.558	.60	.603
.35	.46	.448	.48	.467	.515	.504
.45	.375	.366	.40	.382	.425	.412
.55	.305	.295	.325	.307	.34	.325
.65	.24	.237	.26	.245	.27	.261
.75	.195	.192	.215	.198	.22	.208
.85	.165	.160	.17	.164	.17	.170
.95	.135	.138	.14	.140	.135	.144
1.05	.12	.124	.12	.125	.11	.127

TABLA XIX.- CONTINUACION.

DISTINTOS ACEROS- 525°C- CUATRO HORAS- FIG.21

DISTANCIA A LA SU- PERFICIE, EN mm	CONTENIDO DE CARBONO, EN %, PARA					
	10CR18 C _g =1.18%		12CRMO4 C _g =1.29%		15NICR11 C _g =1.11%	
	k _C ¹⁰ =10 ⁻⁶		k _C ¹² =10 ⁻⁶		k _C ¹⁵ =10 ⁻⁶	
	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.
.05	.87	.894	.83	.842	.78	.786
.15	.75	.803	.755	.757	.70	.702
.25	.70	.709	.67	.671	.625	.615
.35	.62	.614	.60	.585	.535	.529
.45	.535	.519	.52	.502	.46	.446
.55	.445	.429	.44	.426	.385	.370
.65	.36	.347	.375	.358	.32	.302
.75	.255	.277	.315	.300	.26	.245
.85	.235	.219	.27	.254	.205	.200
.95	.19	.175	.23	.219	.17	.165
1.05	.16	.143	.205	.194	.135	.141

DISTINTOS ACEROS- 525°C- SIETE HORAS- FIG.22

DISTANCIA A LA SU- PERFICIE, EN mm	CONTENIDO DE CARBONO, EN %, PARA					
	10CR18 C _g =1.12%		12CRMO4 C _g =1.22%		15NICR11 C _g =1.05%	
	k _C ¹⁰ =10 ⁻⁶		k _C ¹² =10 ⁻⁶		k _C ¹⁵ =10 ⁻⁶	
	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.
.05	.525	.948	.855	.862	.77	.787
.15	.87	.882	.79	.799	.71	.725
.25	.80	.813	.725	.735	.655	.661
.35	.73	.742	.66	.670	.59	.597
.45	.66	.669	.60	.605	.535	.533
.55	.565	.596	.535	.541	.48	.470
.65	.525	.524	.48	.480	.42	.411
.75	.47	.454	.43	.423	.36	.355
.85	.405	.388	.38	.371	.32	.305
.95	.345	.329	.34	.325	.27	.261
1.05	.255	.276	.30	.285	.225	.223

DISTINTOS ACEROS- 575°C- SEIS HORAS- FIG.24

DISTANCIA A LA SU- PERFICIE, EN mm	CONTENIDO DE CARBONO, EN %, PARA					
	10CR18 C _g =1.12%		12CRMO4 C _g =1.22%		15NICR11 C _g =1.05%	
	k _C ¹⁰ =10 ⁻⁶		k _C ¹² =10 ⁻⁶		k _C ¹⁵ =10 ⁻⁶	
	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.
.05	.90	.905	.885	.871	.775	.787
.15	.85	.851	.81	.819	.725	.736
.25	.80	.794	.76	.766	.68	.685
.35	.74	.737	.71	.713	.63	.632
.45	.68	.679	.66	.659	.585	.580
.55	.625	.620	.61	.606	.54	.528
.65	.57	.563	.56	.554	.49	.478
.75	.51	.506	.51	.504	.445	.430
.85	.45	.452	.46	.456	.40	.384
.95	.40	.400	.41	.412	.35	.341
1.05	.36	.352	.37	.371	.305	.302

TABLA XIX.- CONTINUACION.

DISTINTOS ACEROS- 925°C- TRES HORAS- FIG.25

DISTANCIA A LA SU- PERFICIE, EN mm	CONTENIDO DE CARBONO, EN %, PARA			
	12CRMO4 $C_g=1.04\%$		15NICR11 $C_g=0.88\%$	
	$k_c=$ $.35 \cdot 10^{-6}$		$k_c=$ $.33 \cdot 10^{-6}$	
	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.
.05	.70	.739	.62	.628
.15	.645	.651	.555	.544
.25	.57	.562	.47	.461
.35	.48	.477	.39	.382
.45	.405	.398	.31	.310
.55	.34	.329	.25	.249
.65	.285	.273	.19	.200
.75	.24	.230	.15	.164
.85	.205	.199	.12	.138
.95	.18	.178	.11	.121
1.05	.17	.164	.10	.110

ACERO 12CRMO4- 925°C- FIG.26

DISTANCIA A LA SU- PERFICIE, EN mm	CONTENIDO DE CARBONO, EN %, PARA					
	$C_g=.835\%$		$C_g=.835\%$		$C_g=.954\%$	
	$k_c=$ $.34 \cdot 10^{-6}$		$k_c=$ $.26 \cdot 10^{-6}$		$k_c=$ $.31 \cdot 10^{-6}$	
	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.	EXP.	CAL.
.05	.525	.522	.57	.552	.68	.697
.15	.40	.405	.475	.466	.62	.626
.25	.305	.305	.39	.386	.56	.554
.35	.24	.232	.305	.315	.49	.484
.45	.20	.187	.24	.258	.43	.418
.55	.17	.163	.20	.215	.375	.358
.65	.15	.152	.17	.166	.325	.305
.75	.145	.148	.16	.168	.275	.262
.85	.145	.146	.15	.157	.24	.227
.95	.145	.145	.145	.151	.21	.201
1.05	.145	.145	.145	.148	.19	.182

base a la ecuación cinética [59], siempre que se tenga en cuenta que los aleantes del acero condicionan los respectivos coeficientes cinéticos.

6.4 Interpretación de los resultados experimentales de cementación en atmósfera endotérmica con adición de propano de enriquecimiento.

Para interpretar los resultados sobre incorporación de carbono a partir de la atmósfera endotérmica enriquecida con propano, es necesario tener en cuenta conjuntamente los datos sobre composición del gas y del equilibrio alcanzado en el acero. Cuando es elevado el potencial de carbono de la atmósfera, $\geq 0,8\%C$, que corresponde a valores de $a_g \geq 0,553$ o $\geq 0,471$, para 925 y 975 $^{\circ}C$ respectivamente, la ecuación cinética [58], $J_s = \rho k_a'(1-ba_s)(a_g - a_s)$, es representativa del proceso de incorporación. En las Figuras 42 y 43 se representan las actividades de carbono a_{c_2} y a_{c_3} , definidas a partir de la composición de la atmósfera, en función de la alcanzada en el acero una vez establecido el equilibrio, a_g . Los valores particulares de cada una de estas actividades de carbono están recopiladas en las Tablas 7 y 8 del Apéndice. Se observa que, para $a_g > 0,5$, las actividades a_{c_2} y a_{c_3} son inferiores a a_g . La separación entre ellas es tanto más elevada cuanto mayor es la actividad de carbono alcanzada. Las líneas dibujadas a trazos en las figuras se consideran representativas del comportamiento general de la atmósfera.

En las atmósferas no enriquecidas con propano, los flujos iniciales de carbono son independientes de a_g , $J_0 = 3,3 \cdot 10^{-6} g/cm^2s$ a 925 $^{\circ}C$ y $2,8 \cdot 10^{-6} g/cm^2s$ para 975 $^{\circ}C$, TABLA IX. En las atmósferas de potencial de carbono $\geq 0,8\%C$, las velocidades iniciales de cementación son superiores, en el entorno de $J_0 = 4,2 \cdot 10^{-6} g/cm^2s$ a 925 $^{\circ}C$ y $5,0 \cdot 10^{-6} g/cm^2s$ para 975 $^{\circ}C$, TABLA XIII. Como el contenido de monóxido de carbono de la atmósfera varía muy ligeramente en el conjunto de las experiencias ($P_{CO-925^{\circ}C} = 0,2204 + 0,0071 a_g$; $P_{CO-975^{\circ}C} = 0,2227 + 0,0029 a_g$, en atm), no es posible aceptar que los flujos iniciales observados, en las atmósferas de $a_g > 0,5$, puedan ser atribuidos exclusivamente a la reacción parcial de cementación {3}. En caso contrario, habría que admitir que se acelera dicha reacción como consecuencia de la introducción del hidrocarburo. Dado que los contenidos de carbono alcanzados por

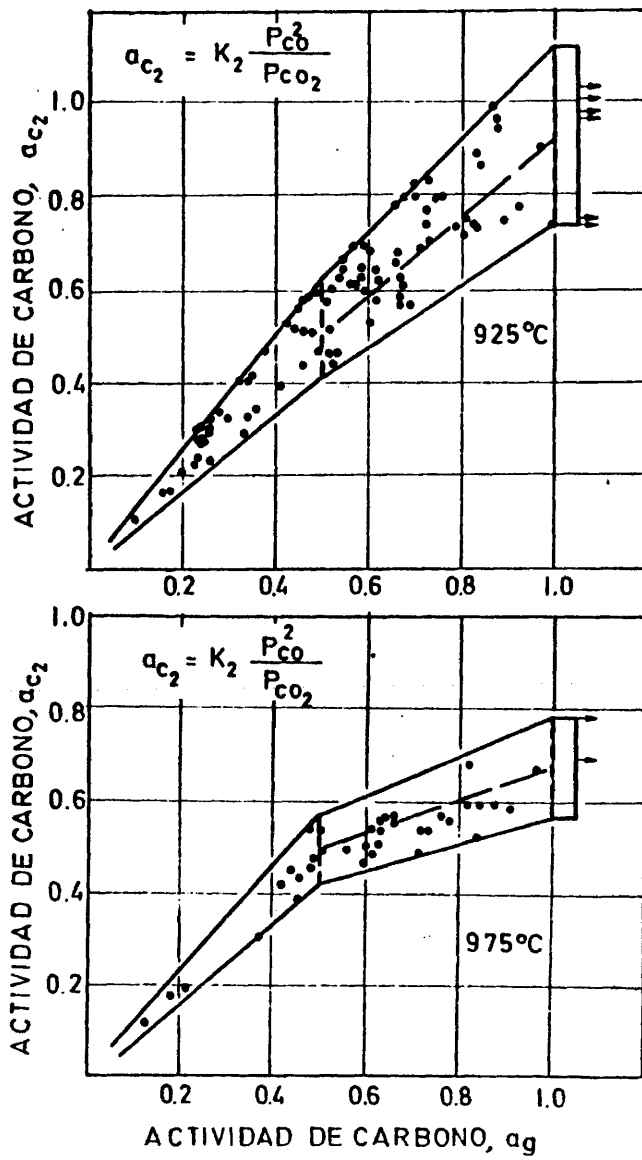


Figura 42.- Actividad de carbono a_{c_2} , en la atmósfera, en función de la actividad de carbono alcanzada en las láminas en equilibrio con la misma, a_g .

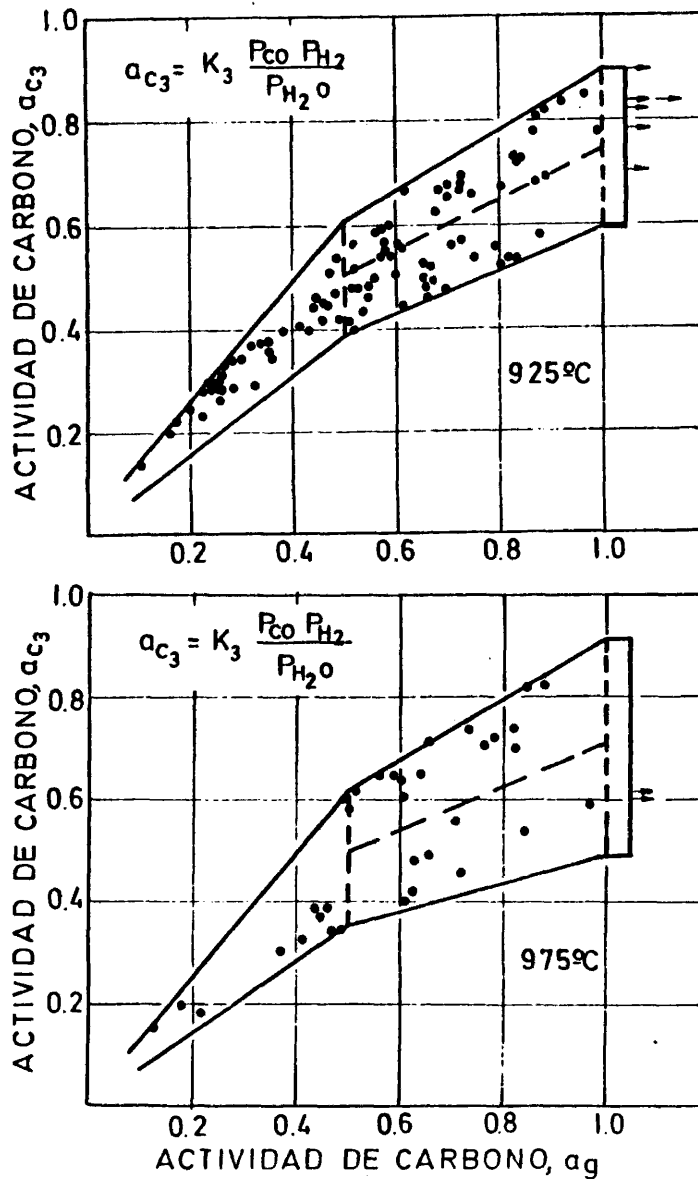


Figura 43.- Actividad de carbono a_{C_3} , en la atmósfera, en función de la actividad de carbono alcanzada en las láminas en equilibrio con la misma, a_g .

las láminas, una vez establecido el equilibrio químico entre el acero y la atmósfera, son superiores a los predecibles a partir de la reacción parcial de cementación {3}, el estado de equilibrio tampoco puede ser justificado, exclusivamente, por dicha reacción. A la misma conclusión se llega con respecto a la reacción {2}. Las diferencias observadas entre a_g y a_{c_3} o a_{c_2} obligan a admitir que existe la contribución de otra reacción.

La reacción {1}, $\{CH_4\} \rightleftharpoons [C]_{Fe-\gamma} + 2\{H_2\}$, ofrece la posibilidad de justificar los resultados de equilibrio ya que, las actividades $a_{c_1} = K_1 P_{CH_4} / P_{H_2}^2$ son, en cualquier caso, superiores a los valores de a_g alcanzados, Tablas 7 y 8 del Apéndice. En relación con la contribución de la reacción de cementación a partir de hidrocarburos, es preciso tener en cuenta la presión de oxígeno de la atmósfera. De acuerdo con las reacciones {11}, {12} y {13}, pueden estimarse distintas presiones parciales de oxígeno. En las Figuras 44 y 45 se indica, a escala doblelogarítmica, la presión parcial de oxígeno definida a partir de la actividad de carbono en el acero y la proporción de monóxido de carbono de la atmósfera, en ordenadas; en función de las deducidas a partir de las relaciones P_{CO_2}/P_{CO} y P_{H_2O}/P_{H_2} en la fase gaseosa. Estas presiones de oxígeno, independientemente de la manera de definir las, son inferiores a 10^{-19} atm, cuando la actividad de carbono alcanzada por la lámina es $\geq 0,5$. Se alcanzan, incluso, valores en el entorno de 10^{-20} atm, para $925^\circ C$, deducidos de acuerdo con la reacción {11}, cuando los contenidos de carbono en la austenita son próximos al límite de solubilidad. Hay que aceptar por tanto la posibilidad de que, en la incorporación del carbono, contribuya la reacción a partir del metano. Ello está de acuerdo con los estudios realizados por LANGE y SCHENK (116), sobre cementación en metano e hidrógeno, y por GRABKE y cols. (119) (120) en el caso de mezclas de monóxido de carbono, hidrógeno y vapor de agua cuando la relación de $P_{H_2O}/P_{H_2} \leq 0,01$.

La forma no lineal de la variación del flujo de carbono, a través de la superficie del acero, en función de la actividad de carbono en la misma, Figura 37, pone de manifiesto, sin embargo,

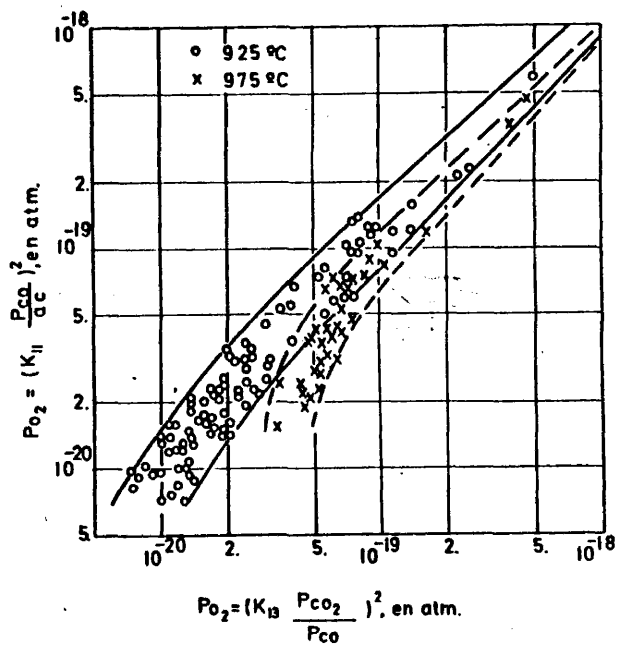
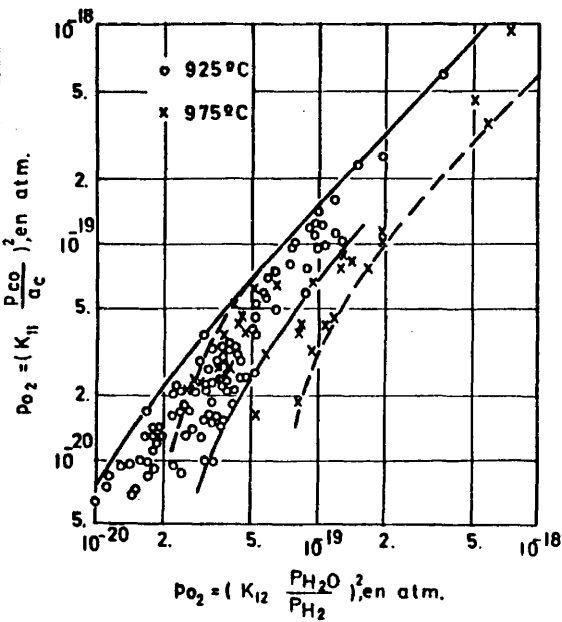


Figura 44.- Presión parcial de oxígeno, deducida de acuerdo con la reacción {11}, en función de la definida a partir de la reacción {13}.

Figura 45.- Presión parcial de oxígeno, deducida de acuerdo con la reacción {11}, en función de la definida a partir de la reacción {12}.



que el proceso global de incorporación no puede ser explicado, exclusivamente, a partir de las reacciones parciales de cementación {3} y {1}. La curvatura de la función $J_s = f(a_s)$ es tanto más acentuada cuanto mayor es la actividad de carbono alcanzada en el equilibrio, a_g .

De la consideración de los valores de a_g y a_{c_3} , junto a la variación del flujo en función de a_s , puede definirse parcialmente como transcurre la incorporación. A modo de ejemplo, se interpretan los resultados de cementación obtenidos a 925°C en la atmósfera de potencial de carbono de 1,0% C, $a_g = 0,725$. En la Figura 46(a) se indica, en línea continua, cual es la velocidad de incorporación de carbono en función de la actividad del mismo en la superficie. De acuerdo con la Figura 43, $a_{c_3} = 0,61$. En el supuesto de aceptar que la reacción parcial de cementación {3} se comporta de manera análoga a la observada en las atmósferas no adicionadas con propano, el flujo inicial de carbono originado por esta reacción sería de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \text{ s}$. La línea dibujada a

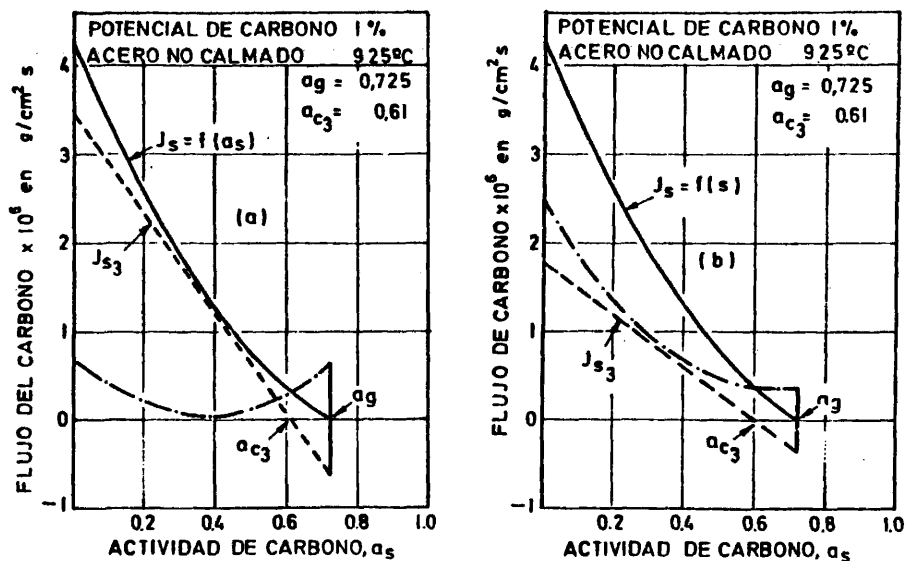


Figura 46.- Flujo de carbono en función de la actividad del mismo en superficie.

trazos en la figura representaría el flujo de carbono, J_{s3} , debido a la reacción {3}. Este supuesto no puede ser aceptado, puesto que las otras reacciones participantes, tendrían que presentar una variación anormal en la incorporación del carbono, como la indicada por la curva a trazos y puntos de la Figura 46(a). En la Figura 46(b) se indica el límite máximo que es posible asignar a la contribución de la reacción parcial de cementación {3}, en la incorporación de carbono. Esta contribución ha sido obtenida al tener en cuenta que, cuando la actividad de carbono en la superficie del acero es igual a a_{c3} , el flujo de carbono es debido exclusivamente a la participación de las otras reacciones de cementación distintas de la {3} y aceptando que la contribución de ellas se mantiene constante entre a_{c3} y a_g . Necesariamente hay que aceptar que se produce una inhibición pronunciada de la reacción parcial de cementación {3}.

Siguiendo el mismo criterio tenido en cuenta en la Figura 46(b), son posibles de deducir los máximos de participación atribuibiles a la reacción {3}, para los distintos potenciales de carbono de la atmósfera y a las dos temperaturas de ensayo. Estos resultados están indicados en la TABLA XX. En ella, J_0 representa la velocidad inicial de cementación obtenida a partir de la

TABLA XX.- VELOCIDADES INICIALES DE CEMENTACION EN FUNCION DE LA ACTIVIDAD DE CARBONO ALCANZADA EN EL ACERO Y LA CONTRIBUCION DE DISTINTAS REACCIONES PARCIALES, PARA $a_g > 0,50$, ACERO CON 0.037% C.

TEMPERATURA (°C)	a_g	a_{c3}	J_0	J_{03max}	J_{0resto}	$J_s (a_{c3})$
			10^6 g/cm ² s	10^6 g/cm ² s	10^6 g/cm ² s	10^6 g/cm ² s
925	.553	.53	4.37	2.27	2.11	.098
925	.637	.57	4.33	2.01	2.32	.24
925	.725	.61	4.29	1.81	2.48	.34
925	.818	.65	4.08	1.68	2.40	.43
925	.915	.70	3.89	1.57	2.33	.48
975	.543	.515	5.05	1.23	3.82	.067
975	.618	.55	5.12	1.08	4.04	.13
975	.696	.58	5.15	0.99	4.16	.20
975	.779	.62	5.04	0.88	4.17	.22
975	.866	.655	4.89	0.81	4.09	.26

ecuación [58], TABLA XIII, y $J_{O_3\max}$ el máximo de contribución que puede justificarse de acuerdo con la reacción {3}. Al aumentar a_g , o el potencial de carbono de la atmósfera, disminuye esta velocidad inicial de incorporación atribuible a la reacción {3}. A su vez esta contribución es menor a 975°C que a 925°C. Los flujos iniciales mínimos, debidos a otras reacciones de cementación, se deducen como diferencia entre J_0 y $J_{O_3\max}$. Estos flujos se indican en la TABLA XX como $J_{O\text{resto}}$ y son sensiblemente independientes del potencial de carbono, siendo mayores a 975°C. Las velocidades de cementación originadas por las otras reacciones de cementación, cuando es nula la incorporación debida a la reacción {3}, es decir para $a_s = a_{C_3}$, están indicados en la TABLA XX por $J_s(a_{C_3})$. Este flujo de carbono aumenta con el potencial de carbono de la atmósfera a las temperaturas ensayadas, coincidiendo con la disminución en la relación de P_{H_2O}/P_{H_2} . Esta relación varía entre 0,011 y 0,0067 a 925°C, y 0,0065 y 0,0041 a 975°C, para los intervalos de a_g reseñados en la tabla.

Aceptando que la cementación tiene lugar con la sola participación con junta de las reacciones {1}, {2} y {3}, puede deducirse la contribución parcial de cada una de ellas, siguiendo el procedimiento gráfico representado en la Figura 47. En esta figura se indican las posiciones de los puntos correspondientes a a_{C_2} , a_{C_3} y a_g , para la atmósfera de 1,0% de potencial de carbono, a 925°C. Cuando el contenido de carbono en la superficie del ace

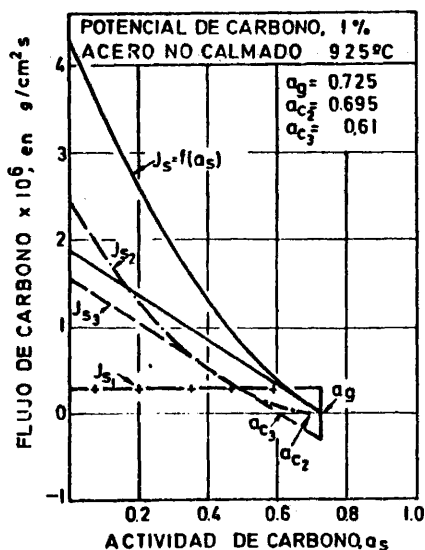


Figura 47.-Flujo de carbono en función de la actividad del mismo en superficie.

ro es precisamente el correspondiente a a_{C_2} , es nula la contribución de la reacción parcial de cementación {2}. Para actividades de carbono en superficie superiores a a_{C_2} y hasta a_g puede despreciarse la contribución de la citada reacción, de acuerdo con la ecuación cinética [27], ya que el valor que adopta la relación $(a_{C_2}-a_g)/a_g$ es muy pequeño. Considerando lineal la función $J_g=f(a_g)$ en el pequeño intervalo entre a_{C_2} y a_g , se obtiene la línea recta que pasa por los puntos $(a_{C_2}, J_g(a_{C_2}))$ y $(a_g, 0)$ y que corta al eje de ordenadas en $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \text{ s}$. Esta línea representa la contribución de todas las reacciones parciales de cementación que dan lugar a una variación lineal del flujo de carbono en función de a_g . De acuerdo con el estudio bibliográfico, estas reacciones pueden ser la {3} y la {1}. Como diferencia entre la función $J_g(a_g)$ y la línea recta, así trazada, se obtiene la curva, J_{S_2} , representada a trazos y puntos, que indica la contribución de la reacción parcial de cementación {2}. Dada la forma de la línea curva trazada se puede aceptar perfectamente que, entre a_{C_2} y a_g , la función $J_g(a_g)$ sea lineal. La contribución de la reacción {2} es importante cuando es bajo el contenido de carbono en la superficie del acero, ya que, independientemente del valor absoluto de la constante cinética, el término $(a_{C_2}-a_g)/a_g$ alcanza valores elevados. Puesto que la incorporación de carbono a partir del metano no varía, significativamente, con la actividad de carbono en la superficie (53) (114) (130), la línea recta J_{S_3} que pasa por el punto $(a_{C_3}, 0)$ y es paralela a la recta anteriormente trazada, indica la incorporación de carbono consecuencia de la reacción parcial de cementación {3}. La diferencia entre ambas líneas, representa la contribución debida a la incorporación a partir del metano, representada por trazos y cruces, J_{S_1} .

Se deduce que es muy importante la contribución del metano en el proceso global de incorporación, cuando las actividades de carbono en la superficie del acero son elevadas y, realmente, es la que condiciona el desplazamiento entre a_{C_3} y a_g . En los instantes iniciales de la cementación contribuyen simultáneamente

todas las reacciones parciales en la incorporación del carbono. Conforme aumenta la actividad de carbono en la superficie del acero, disminuyen las velocidades de incorporación correspondientes a las reacciones {2} y {3}. Para actividades de carbono superiores a a_{c_3} la reacción {3} tiene efecto negativo en la incorporación y lo mismo ocurre con la reacción {2}, si a_g es superior a a_{c_2} . Cuando se alcanza el equilibrio, entre el acero y la atmósfera, la reacción parcial {1} es la única que sigue aportando carbono. Esto se pone de manifiesto en los resultados de cementación por el aumento lento en el contenido de carbono en la superficie, cuando éste es próximo al alcanzado en el equilibrio.

Siguiendo igual criterio, para el conjunto de los resultados, se obtiene la contribución inicial de cada reacción que figuran en la TABLA XXI para las distintas condiciones de ensayo. A pesar de haber mayores dificultades para hacer una descomposición precisa de la contribución de las tres reacciones, a la temperatura superior, como consecuencia de la mayor separación entre a_{c_2} y a_g , se pone de manifiesto que hay una concordancia muy aceptable con los resultados de la TABLA XX en cuanto a definir la participación de la reacción {3}.

TABLA XXI.- VELOCIDADES INICIALES DE INCORPORACION Y CONTRIBUCION DE CADA UNA DE LAS TRES REACCIONES PARCIALES CONSIDERADAS, EN FUNCION DE LA ACTIVIDAD DE CARBONO ALCANZADA EN EL ACERO. PARA $a_g > 0.50$. ACERO CON 0.037% C.

TEMPERATURA (°C)	a_g	a_{c_2}	a_{c_3}	$J_0 \cdot 10^6$ g/cm ² s	$J_{O_3} \cdot 10^6$ g/cm ² s	$J_{O_2} \cdot 10^6$ g/cm ² s	$J_{O_1} \cdot 10^6$ g/cm ² s
925	.553	.55	.53	4.37	2.19	2.09	.095
925	.637	.62	.57	4.33	1.85	2.27	.22
925	.752	.69	.61	4.29	1.58	2.41	.30
925	.818	.77	.65	4.08	1.39	2.33	.36
925	.915	.85	.70	3.89	1.26	2.24	.39
975	.543	.515	.515	5.05	1.23	3.75	.067
975	.618	.54	.55	5.12	1.14	3.84	.14
975	.696	.57	.58	5.15	1.04	3.89	.21
975	.779	.595	.62	5.05	1.00	3.78	.26
975	.866	.625	.655	4.89	0.94	3.65	.30

En la Figura 48 se representan, los flujos iniciales de carbono debidos a cada reacción en particular, junto con el total, J_0 , deducidos para 925°C y según los resultados recogidos en las TABLAS IX y XXI. Para actividades de carbono $a_g < 0,5$ el único flujo inicial a tener en cuenta es el correspondiente a la reacción parcial de cementación {3}, $J_0 = J_{O_3}$. La figura pone de manifiesto que, cuando se ha procedido a la adición de propano de enriquecimiento, $a_g > 0,5$, tiene lugar incorporación de carbono a partir del metano, J_{O_1} , y también directa a partir del monóxido de carbono, J_{O_2} , al mismo tiempo que se produce una inhibición de la reacción {3}. El valor de J_{O_1} aumenta con la actividad de carbono a_g , J_{O_2} se mantiene prácticamente en un mismo orden de magnitud y el valor de J_{O_3} disminuye apreciablemente al aumentar a_g .

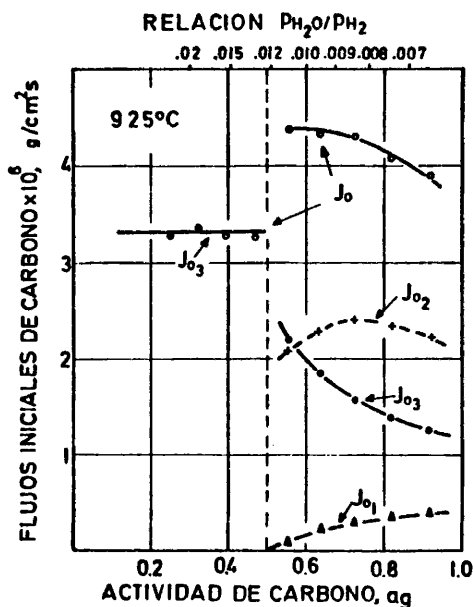


Figura 48.- Flujos iniciales de carbono en función de la actividad a_g .

Las velocidades iniciales de cementación asignadas para la reacción {2} en la Figura 48, J_{O_2} , son del mismo orden de magnitud que la obtenida por SHATYNSKI y GRABKE (119) en las mezclas de monóxido de carbono y helio, $1,7 \cdot 10^{-6}$ g/cm²s a 920°C y $P_{CO} = 0,23$ atm. Sin embargo, la línea J_{S_2} de la Figura 47 indica que se presentan unas velocidades de cementación, para esta reacción, que son apreciables durante todo el proceso de incorporación. Esto supone una separación grande con respecto a lo aceptado para justificar el comportamiento en las atmósferas no adicionadas con propano.

Esto supone una separación grande con respecto a lo aceptado para justificar el comportamiento en las atmósferas no adicionadas con propano.

Resumiendo, se deduce que las condiciones de cementación que tienen lugar en las atmósferas endotérmicas de potenciales elevados de carbono, en las que se ha procedido a la adición de propano de enriquecimiento, presentan diferencias fundamentales respecto de lo observado en las de bajo potencial. Ello se manifiesta tanto durante la incorporación como también en el estado de equilibrio alcanzado. La incorporación de carbono debida a la reacción {3} disminuye apreciablemente cuando aumenta a_g . Ello coincide con el aumento de la contribución de la cementación a partir de hidrocarburos. Si se aceptan que las reacciones {1}, {2} y {3} son las únicas que definen la incorporación del carbono, es necesario atribuir importancia a la cementación directa a partir del monóxido de carbono. En este caso, la pérdida de linealidad en la función $J_s=f(a_g)$ es consecuencia de la reacción {2}. Los desfases entre a_g y a_{C_3} o a_{C_2} hay que atribuirlos a la participación de la reacción {1}. La ecuación cinética [58], $J_s = \rho k_a'(1-ba_s)(a_g-a_s)$, representa la contribución simultánea de las distintas reacciones que intervienen en la interacción entre la atmósfera y el acero. Tanto k_a' como b son funciones de a_g y de la temperatura.

Para el cálculo y predicción de perfiles de cementación, puede utilizarse la ecuación cinética [59], $J_s = \rho k_c'(c_g-c_s)/c_s^{0,6}$, en la que intervienen concentraciones unitarias de carbono en lugar de actividades. Hay que tener en cuenta que las velocidades de incorporación de carbono, difieren sensiblemente de las obtenidas a partir de la ecuación [58], para tiempos cortos de tratamiento. Esto no afecta cuando se consideran tiempos que son normales en los ciclos habituales de cementación.

7. INFLUENCIA DE DISTINTOS FACTORES EN LA FORMACION DE LOS PERFILES DE CEMENTACION Y SU CONTROL MEDIANTE ORDENADOR.

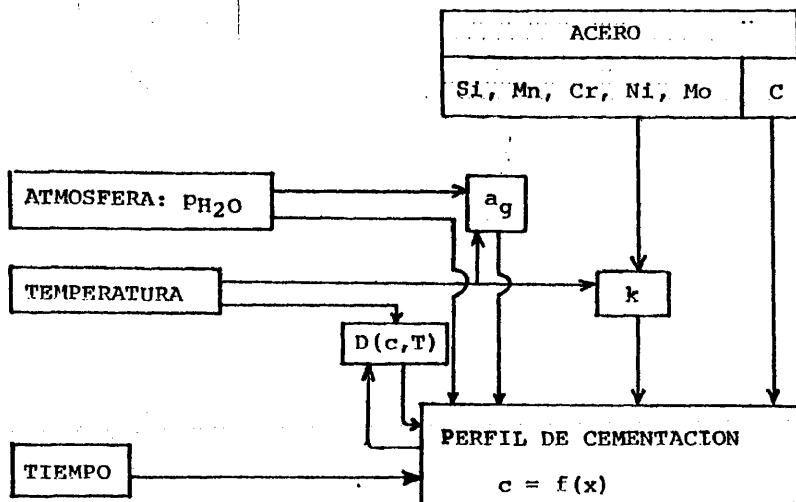
El ordenador permite resolver el modelo matemático del proceso de cementación, calcular perfiles de incorporación y controlar su formación. Para llegar al control efectivo del proceso, el ordenador tiene que operar en tiempo real y estar provisto de un sistema para la conversión y toma directa de los datos. En el estudio realizado, se ha puesto de manifiesto que el modelo matemático de la cementación es diferente en función de que a la atmósfera endotérmica se haya adicionado o no propano de enriquecimiento. La diferencia estriba, exclusivamente, en la forma de establecer la condición de contorno en la superficie del acero, para definir el flujo de carbono o velocidad de cementación. Esto hace que tengan que ser considerados factores diversos en la formación del perfil, como consecuencia de la relación existente entre ellos y los parámetros o términos que intervienen en la ecuación cinética representativa.

El comportamiento a cementación del acero está suficientemente definido por el contenido inicial de carbono y la proporción de los distintos elementos de aleación, prescindiendo del efecto que pueda tener el estado superficial. Como variables independientes del proceso hay que considerar la temperatura de operación, el tiempo de tratamiento y la característica que define el comportamiento de la atmósfera. La variable que define como actúa la atmósfera es diferente en función del procedimiento de preparación, afectando grandemente en la formación del perfil.

Cuando es reducido el potencial de carbono de la atmósfera, $\leq 0,7\%C$, no enriquecida con propano en la cámara del horno, la ecuación cinética conviene plantearla en la forma $J_s = f k (P_{H_2O} / P_{H_2}) (a_g - a_s)$, ecuación [29]. La constante cinética muestra una variación normal por efecto de la temperatura. Siendo en estas atmósferas prácticamente constantes las presiones parciales de monóxido de carbono y de hidrógeno, es posible predecir por cálculo el equilibrio alcanzado en el acero. Para ello es sufi-

ciente disponer de información sobre la proporción de vapor de agua o de anhídrido carbónico. En el esquema que figura a continuación se señala como se relacionan las distintas variables para llegar a la estimación del perfil de cementación.

ATMOSFERA NO ADICIONADA DE PROPANO;
POTENCIAL DE CARBONO $\leq 0,7\%C$

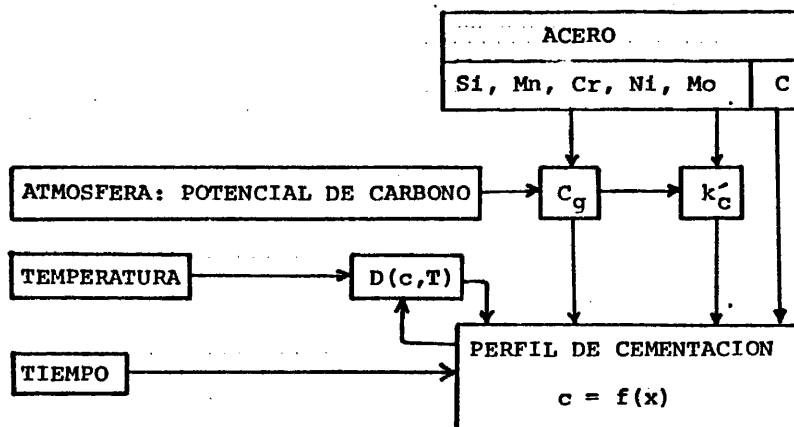


El perfil de cementación creado afecta en el coeficiente de difusión del carbono a aplicar para cada región de la capa cementada. Con la restricción apuntada en cuanto a potencial de carbono, es evidente que este esquema se aplica al tratamiento en atmósfera controlada que, generalmente, será distinto de cementación.

Cuando la atmósfera es de uso normal para cementación, adicionada con propano de enriquecimiento y de potencial de carbono elevado $> 0,7\%C$, la ecuación cinética se plantea en la forma $J_s = \rho k_c (a_q - c_s) / c_s^{0,6}$, ecuación [59], que define la condición de contorno en la superficie del acero. Se considera que es válida para cualquier proceso de cementación siempre que la duración del

tratamiento sea superior a la media hora. Puesto que ninguno de los componentes de la atmósfera define, por sí solo, satisfactoriamente el potencial de carbono de la misma, se ha de proceder a determinarlo directamente. A continuación se indica el esquema donde se agrupan y relacionan los factores que intervienen en la formación del perfil de cementación.

ATMOSFERA ADICIONADA DE PROPANO;
POTENCIAL DE CARBONO $> 0,7\%C$



El coeficiente cinético global k'_c depende de la presencia y proporción de aleantes en el acero y de la concentración de carbono alcanzada en equilibrio con la atmósfera, c_g . La temperatura de operación no afecta sensiblemente en el coeficiente cinético, aunque su influencia es decisiva en la formación del perfil por su efecto sobre el coeficiente de difusión del carbono, condicionado también a la propia formación de la capa cementada. Cuando se eleva la temperatura de trabajo es posible operar con potenciales de carbono más elevados compatibles con el máximo de solubilidad del carbono en la austenita.

A continuación se pone de manifiesto el efecto cuantitativo

de los factores enumerados, distintos de la temperatura, en los resultados del tratamiento de cementación. Se pretende llegar a conclusiones en cuanto al control con ordenador del proceso. Para ello se estiman, por resolución del modelo matemático a que se ha llegado, los contenidos de carbono en la superficie del acero y la profundidad efectiva de cementación para las distintas condiciones de tratamiento. Estos datos definen satisfactoriamente el perfil de cementación cuando se opera en condiciones invariables de tratamiento. Se fija, convencionalmente, la profundidad efectiva como la distancia a la superficie del punto de la curva de cementación en el que se obtiene 0,45%C.

Supuesto que la cementación se realiza a 925°C, sobre un acero como el C 10 k(a), en la Figura 49 se representan los re-

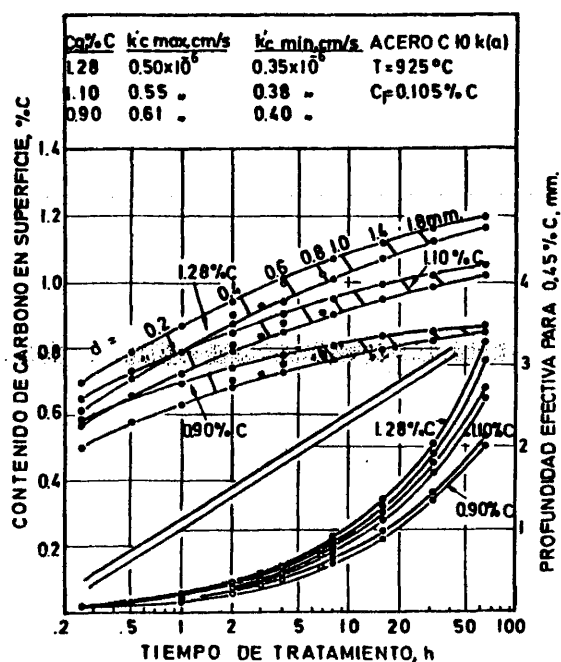


Figura 49.-Contenido de carbono en superficie y profundidad de cementación, en función del tiempo de tratamiento, 925°C.

sultados alcanza dos en función del tiempo de tratamiento. Los puntos negros se ñalados corresponden a tiempos de 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 8, 16, 32 y 64 horas. Se considera que las proporciones alcanzadas en equilibrio, C_g , son de 0,90, 1,10 y 1,28%C. Este último equivale a una actividad de carbono en la austenita igual a la unidad. Co-

mo coeficientes cinéticos se toman los límites de la banda de dispersión de resultados de la Figura 41. Los puntos marcados con círculo son representativos de los resultados experimentales de la Figura 20. Sobre las bandas que indican los contenidos de carbono en superficie, se han trazado las líneas representativas de igual profundidad de cementación.

La Figura 49 pone de manifiesto que ciertas proporciones de carbono en la superficie del acero, junto a profundidades efectivas de cementación, son posibles de obtener en condiciones que son óptimas para cementación. Así, un contenido de carbono en su superficie de 0,9%C y una profundidad de cementación de 0,6mm, pueden conseguirse a 925°C, con atmósfera de potencial de carbono de 1,1%C, en 5,5 horas. Igual profundidad de cementación puede obtenerse en 4,5 horas si el potencial de carbono de la atmósfera es de 1,28%C, pero entonces el contenido de carbono en superficie será de 0,98%C. A pesar de que disminuye el coeficiente cinético al aumentar el potencial de carbono de la atmósfera, resulta conveniente elevar éste para alcanzar la profundidad de cementación deseada en el menor tiempo posible. Sin embargo, hay que compatibilizar esta disminución del tiempo de tratamiento con el contenido de carbono presente en la superficie. Incluso a las 64 horas de tratamiento, esta proporción de carbono es sensiblemente inferior a la que se alcanzaría en equilibrio con la atmósfera.

Si la capa cementada ha de ser de profundidad muy elevada y limitado el carbono máximo presente en la misma, se ha de operar en dos ciclos para trabajar en condiciones óptimas. Un primer periodo de incorporación acelerada para favorecer la formación de la capa, con atmósfera de potencial de carbono elevado, seguido de otro periodo de difusión. Aunque es relativamente grande la variación relativa en los coeficientes cinéticos asignados, los perfiles estimados a partir de un valor medio son perfectamente válidos para controlar la formación del perfil de cementación.

El contenido de carbono en algunos aceros de cementación oscila entre límites amplios, de 0,07 a 0,23%C, conservando igual el resto de elementos de aleación. Es grande la influencia de este contenido inicial de carbono en la profundidad efectiva de cementación alcanzada para iguales condiciones de tratamiento, Figura 50. Sin embargo, no tiene la menor trascendencia en el contenido de carbono de la superficie. Para los cálculos se ha tomado un coeficiente cinético medio $k_c = 0,42 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$, correspondiente al acero no aleado C 10 k(a), para 925°C y $C_g = 1,28\% \text{C}$.

El tratamiento de distintos aceros, en la misma atmósfera, puede dar lugar a resultados de cementación muy diferentes, como consecuencia de las variaciones en la composición química del material. Así, en la Figura 51, se reúnen los resultados obtenidos por cálculo pa-

ra un acero no aleado y otros cromo-molibdeno y níquel-cromo, en los que el contenido inicial de carbono se considera igual a 0,15%C y con proporción de aleantes igual a la de los aceros ensayados. La atmósfera, de potencial de carbono 1,20%C, da lugar

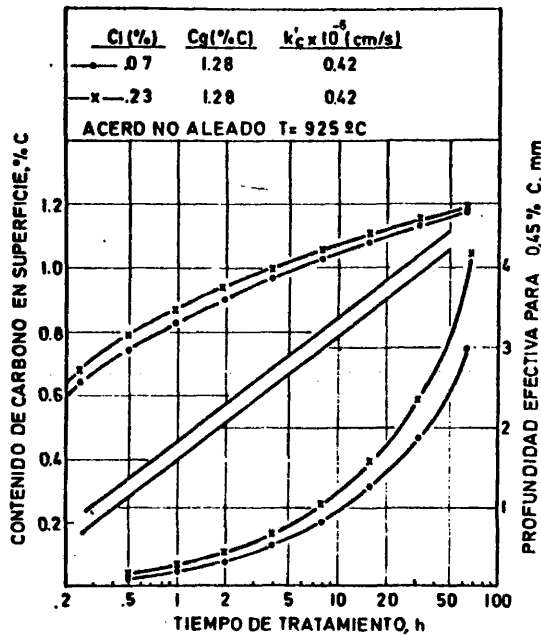


Figura 50.- Influencia del contenido inicial de carbono en el contenido del mismo en superficie y en la profundidad de cementación, en función del tiempo de tratamiento.

a unos contenidos de carbono, en el equilibrio, para los aceros níquel-cromo o cromo-molibdeno, de 1,13 y 1,30%C. Se aceptan los valores medios

del coeficiente cinético k_c deducidos de la

Figura 41. Se evidencia que,

en el acero que contiene una proporción alta de níquel, se

obtienen perfiles de cementación menos desarrollados: tanto el contenido de carbono en

superficie como la profundidad efectiva de cementación son

menores que en los otros aceros. En el

acero cromo-molibdeno se obtie-

nen profundidades de cementación que son del mismo orden que en el

acero no aleado, pero los contenidos de carbono en superficie son superiores en el

acero no aleado, hasta tiempos relativamente largos de tratamiento, del orden de 20 horas. Estos hechos se

ponen de manifiesto en los resultados experimentales, Figuras 21, 22 y 24 a pesar de las diferencias en cuanto a contenidos

iniciales de carbono en los distintos aceros.

Hay que destacar que las diferencias en composición química

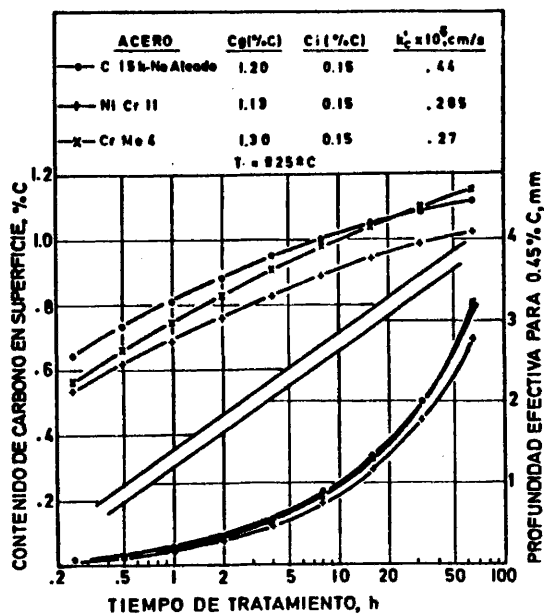


Figura 51.- Contenido de carbono en superficie y profundidad de cementación, en función del tiempo, para tres aceros en la misma atmósfera de potencial de carbono 1,20%, a 925°C.

de los aceros son una de las causas que mas contribuyen en las discrepancias de comportamiento a cementación. El efecto de los aleantes sobre el coeficiente cinético debe ser tenido en cuenta de una forma general, sin considerar las diferencias que puedan haber entre aceros incluidos dentro de un mismo tipo. Por el contrario, es necesario conocer con precisión el contenido de carbono del acero particular a tratar y la proporción de los distintos aleantes. En aceros comprendidos dentro de un mismo tipo, puede ocurrir que haya diferencias de hasta diez centésimas en la proporción de carbono que se alcanza en el equilibrio y ello repercute grandemente en el resultado de cementación. Evidentemente hay que disponer de un análisis sobre el producto de acero para controlar la formación del perfil.

Con los sistemas de control térmico actualmente en uso, se estima que la temperatura de cementación puede fijarse con un error de $\pm 10^{\circ}\text{C}$. Del control indirecto del potencial de carbono de la atmósfera, auxiliado del procedimiento de determinación directa con láminas, cabe esperar que dicha característica de la atmósfera se conozca con un error de $\pm 0,05\% \text{C}$, a niveles del $1,0\% \text{C}$. El coeficiente cinético, deducido de ensayos realizados en condiciones aparentemente análogas, presenta una variación de un 20% respecto del valor medio. Si se desprecian las diferencias de composición química que pueden tener los distintos productos procedentes de una misma colada, la proporción de cada constituyente puede estimarse con una dispersión del orden de: $\pm 0,01\% \text{C}$, $\pm 0,02\% \text{Mn}$, $\pm 0,02\% \text{Si}$, $\pm 0,03\% \text{Cr}$, $\pm 0,02\% \text{Ni}$ y $\pm 0,01\% \text{Mo}$. Todas estas dispersiones, que han de considerarse como normales, en los factores que condicionan el proceso de cementación, se traduce en imprecisiones a la hora de predecir o controlar los perfiles. El perfil de cementación estará comprendido dentro de una banda, cuya amplitud es función de las dispersiones de dichos factores. Teniendo en cuenta los límites de variación de las distintas variables enumeradas, se llega a la conclusión de que un 95% de las capas cementadas obtenidas se diferenciarán como máximo en

un 0,06%C en el contenido de carbono en superficie, y en un 10% en la profundidad efectiva de cementación, con respecto al perfil suministrado por el ordenador.

8. CONCLUSIONES

La utilización del ordenador, para la resolución del modelo matemático del proceso de cementación, ha permitido tener en cuenta, en la interpretación de los resultados de cementación, la influencia de la difusión del carbono en las probetas. Para ello se acepta la forma de variación conocida para el coeficiente de difusión del carbono en función de su concentración en la austenita. Las conclusiones deducidas están basadas en la explicación de los resultados con independencia de los espesores de probetas ensayadas y de los tiempos de cementación utilizados. Entre las distintas ecuaciones cinéticas consideradas se acepta, como representativa de la incorporación de carbono, aquella que hace mínima la suma de cuadrados de las desviaciones entre los resultados experimentales y los calculados a partir de la resolución del modelo matemático del proceso. Del conjunto de resultados obtenidos en una planta piloto de cementación con atmósfera endotérmica propano-aire, a 925 y 975°C, utilizando distintos aceros y con potenciales de carbono que son inferiores al límite de solubilidad del carbono en la austenita, se deducen las siguientes conclusiones:

1ª) La incorporación de carbono en el acero tiene lugar de forma diferente para distintos niveles del potencial de carbono de la atmósfera endotérmica. Ello se manifiesta conjuntamente en el estado de equilibrio alcanzado y en la cinética de cementación.

2ª) Cuando el potencial de carbono de la atmósfera es reducido, igual o inferior a 0,7% C, la cementación tiene lugar preferentemente a partir de la reacción parcial $\{CO\} + \{H_2\} \rightleftharpoons [C]_{Fe-\gamma} + \{H_2O\}$ y de acuerdo con la ecuación cinética:

$$J_s = \rho k_a (a_g - a_s)$$

siendo $k_a = k \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$. De la variación de la constante cinética k en función de la temperatura, se deduce que la energía de acti

vación de la reacción de incorporación es de 22900 cal/mol. Se excluye la validez de la ecuación cinética análoga expresada en términos de concentraciones, utilizada con profusión.

3^a) La incorporación de carbono, a partir de atmósferas endotérmicas de potencial de carbono elevado y normales en cementación, en las que se ha procedido a la adición de propano de enriquecimiento, tiene lugar de acuerdo con la ecuación cinética:

$$J_s = \rho k_a' (1 - ba_s) (a_g - a_s)$$

Tanto el coeficiente cinético global k_a' como el parámetro b disminuyen linealmente con a_g . Esta incorporación es el resultado conjunto de las reacciones parciales de cementación $\{CH_4\} \rightleftharpoons [C]_{Fe-\gamma} + 2\{H_2\}$, $2\{CO\} \rightleftharpoons [C]_{Fe-\gamma} + \{CO_2\}$ y $\{CO\} + \{H_2\} \rightleftharpoons [C]_{Fe-\gamma} + \{H_2O\}$. Esta última reacción sufre una inhibición parcial importante, cuando se produce cementación directa a partir del hidrocarburo. La cuantía de la contribución de cada una de ellas varía al progresar la cementación, en función de la actividad de carbono presente en la superficie del acero.

4^a) En las atmósferas endotérmicas de potencial de carbono elevado, enriquecidas con propano, también es posible definir la incorporación de carbono en el acero por medio de la ecuación:

$$J_s = \rho \frac{k_c'}{c_s^{0,6}} (c_g - c_s)$$

que presenta la ventaja de utilizar como parámetro único el coeficiente cinético global k_c' . La temperatura de cementación no afecta prácticamente en este coeficiente, que disminuye linealmente con el contenido de carbono alcanzado en el equilibrio con la atmósfera, c_g . Esta formulación de la ecuación cinética se utiliza preferentemente para la estimación de perfiles de cementación.

5^a) Los elementos de aleación considerados como desoxidantes afectan muy sensiblemente en la velocidad de cementación, que disminuye al aumentar su proporción en el acero.

6^a) Para controlar la formación del perfil de cementación con ordenador, es necesario disponer de un procedimiento preciso para determinar la actividad o concentración de carbono alcanzada en el acero en equilibrio con la atmósfera por ser una variable de influencia decisiva. El control indirecto del potencial de carbono de la atmósfera, a partir del contenido de anhídrido carbónico o del vapor de agua en la misma, no ofrece una garantía satisfactoria para dicho fin.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Norma UNE 36-006-73. Parte I.- "TRATAMIENTOS TERMICOS DE LOS PRODUCTOS FERREOS. TERMINOLOGIA Y DEFINICIONES". Enero 1973.
- (2) J.POMEY.-"La cementación gazeuse". *Chemie et Industrie*, 54 (1945)1, 23-32 y 54(1945)2, 97-104.
- (3) Comunicación privada. AFISA.
- (4) E.SZPUNAR y T.BURAKOWSKI.-"Tendences actualles dans le developpement des techniques de traitement thermique". XVII Conferencia Internacional de Tratamientos Térmicos, TRATERMAT-78. Barcelona, Mayo 1978.
- (5) A.ROSE y H.P.HOUGARDY.-"Umwandlungsverhalten, Härte und Härtebarkeit der Einsatzstähle". *Forschungsberichte des Landes Nordrhein - West Galen*, n°1946, West-deutscher Verlag, 1968.
- (6) A.LEGAT.-"Factores zur Beeinflussung der Härtebarkeit von Einsatzstählen". *Härtereitechn.Mit.*, 14(1958)1, 51-67.
- (7) H.U.MEYER.-"Einfluss des Molybdäns auf Rand-Kohlstoffgehalt und Randhärte von Einsatzstählen". *Stahl u. Eisen*, 79 (1959)11, 818-21.
- (8) "ATLAS HARDENABILITY OF CARBURIZED STEELS". Climax Molybdeum Co. 1960.
- (9) "CARBURIZING AND CARBONITRIDING". ASM, Metals Park, Ohio, 1977
- (10) R.F.MEHL.-"Diffusion in solid metals". *Trans. AIME.*, 122 (1936) , 11. De (126) pag. 181 y 189.
- (11) I.BARIN y D.NEUSCHUTZ.-"Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzungen und Russgrenzen im System C-CH₄-H₂-CO-H₂O-CO₂". *Arch. Eisenhüttenwes.*, 46(1975)3, 159-64.
- (12) L.SALONEN.-"Einfluss von Aufkolungsatmosphäre und Stückform auf den Kohlenstoff-Gehalt von Einsatzstählen". *Härtereitechn. Mitt.*, 26(1971)2, 92-97.
- (13) B.J.FERNANDEZ, F.MEDINA y J.M.BELLO.-"El potencial de carbono de las atmósferas endotérmicas para tratamiento térmico. Su control y regulación". *Rev.Metal.CENIM.*, 6(1970)4, 387-93.
- (14) J.WUNNING.-"Weiterentwicklung der Gasaufkohlungstechnik". *Härtereitechn. Mitt.*, 23(1968)2, 101-110.
- (15) R.COLLIN, S.GUNNARSON y D.THULIN.-"Ein mathematisches Modell

- zur Berechnung von Aufkohlungsprofilen bei der Gasaufkohlung". Härtereitechn. Mitt., 25(1970)1, 17-22.
- (16) R. COLLIN, S. GUNNARSON y D. THULIN.-"Influence of reaction rate on gas carburizing of steel in a CO-H₂-CO₂-H₂O-CH₄-N₂ atmosphere". J. Iron Steel Inst., 210(1972)10, 777-84.
- (17) R. HOFFMANN y F. NEUMANN.-"Gedanken zum Kohlenstoffübergang beim Aufkohlen von Stahl". Härtereitechn. Mitt., 27(1972)3, 157-62.
- (18) R. COLLIN.-"Mass-transfer characteristics of carburizing atmospheres". HEAT TREATMENT '73, The Metals Society Publ. n^o 163, 1975, 121-24.
- (19) R. MEYER y Th. SCHMIDT.-"Beitrag zur Frage des Kohlenstoffübergangs bei der Gasaufkohlung". Härtereitechn. Mitt., 26(1971)2, 85-92.
- (20) K. RIMMER, E. SCHWARZ y J. WUNNING.-"Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion bei der Gasaufkohlung". Härtereitechn. Mitt., 30(1975)3, 152-60.
- (21) P. KACZALA, P. Y. PEUGEOT y G. MEYNET.-"Etude thermogravimétrique du compartement à la cementation gazeuse d'aciers CD4, NC6 et MC5". Rev. Métallurg., 67(1970)11, 931-43.
- (22) L. SALONEN.-"Einfluss von Legierungselementen, Aufkohlungsatmosphäre und Stückform auf den C -und- N- Gehalt sowie auf die Eigenspannungen bei der Gasaufkohlung". D.Sc. Thesis, Technische Universität Helsinki, 1972.
- (23) P. KACZALA, P. Y. PEUGEOT y G. MEYNET.-"Etude thermogravimétrique du comportement à la cementation gazeuse d'aciers CD4-NC6-MC5. Influence de l'atmosphère de cementation". Traitement Thermique, 72(1973), 33-40.
- (24) P. KACZALA, P. Y. PEUGEOT y G. MEYNET.-"Etude thermogravimétrique du comportement à la cementation gazeuse d'aciers CD4-NC6-MC5. Influence de l'atmosphère de cementation. Deuxième partie". Traitement Thermique, 73(1973), 35-39.
- (25) L. KALINOWSKI.-"An improved mathematical model of diffusion for the description of the carburizing process of steel". Archiwum Budowy Maszyn., 23(1975)3, 335-43.

- (26) R. COLLIN, S. GUNNARSON y D. THULIN.- "A mathematical model for predicting carbon concentration profiles of gas-carburized steel". J. Iron Steel Inst., 210(1972)10, 785-89.
- (27) J. PAVLOSSOGLU.- "Mathematical Models and Computer Simulation in Metallurgical Research". British Steel Corporation, Publ. CDL/MT/7/75.
- (28) J. PAVLOSSOGLU.- "Das Erstellen von mathematischen Modellen und die Anwendung derartiger Modelle bei der Gasaufkohlung". Härtereitechn. Mitt., 32(1977)4, 169-76.
- (29) J. PAVLOSSOGLU.- "Optimisation Model of a Two Stage Boost/Diffusion Treatment". British Steel Corporation, Publ. CDL/MT/8/75.
- (30) A. D. TULLET, N. F. SMITH y A. C. WAKEMAN.- "Computer aided heat treatment". XVII Conferencia Internacional de Tratamientos Térmicos, TRATERMAT-78. Barcelona, Mayo 1978.
- (31) C. DAVES y D. F. TRANTER.- "Application of gas carburizing theory to practice". Metals Technology, 1(1974)9, 397-405.
- (32) Norma UNE 36-013-76.- "ACEROS PARA CEMENTAR". Mayo 1976.
- (33) Norma UNE 7-394-76.- "DETERMINACION Y VERIFICACION DE LA PROFUNDIDAD DE CEMENTACION". Diciembre 1976.
- (34) N. P. MILANO.- "Gear Materials and their Heat Treatment". XVII Conferencia Internacional de Tratamientos Térmicos, TRATERMAT-78. Barcelona, Mayo 1978.
- (35) M. HANSEN y K. ANDERKO.- "CONSTITUTION OF BINARY ALLOYS". Metallurgy and Metallurgical Engineering Series. 2^a Ed. McGraw-Hill Book Company Inc. New York, 1958.
- (36) I. MONTEVECCHI.- "Adattamento agli acciai legati dei diagrammi di equilibrio per atmosfere andotermiche calcolati per acciai al carbonio". La Metallurgia Italiana, 65(1973)12, 684-97.
- (37) S. GUNNARSON.- "Einfluss von Legierungsstoffen auf den Kohlenstoffgehalt von aufgekohlten Einsatzstählen". Härtereitechn. Mitt., 22(1967)4, 293-95.
- (38) R. A. GRANGE y H. M. STEWART. Trans. AIME., 167(1946), 467-90.
- De (40).

- (39) K.W.ANDREWS.-"Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures". J.Iron Steel Inst., 203 (1965)7, 721-27.
- (40) W.STEVEN y A.G.HAYNES.-"The temperature of formation of martensite and bainite in low-alloy steels". J.Iron Steel Inst. 183(1956)4, 349-59.
- (41) B.ZAKHAROV.-"HEAT-TREATMENT OF METALS". Peace Publishers, Moscú 1962.
- (42) F.E.HARRIS.-"The mechanism of carburization". METALS HANDBOOK. Ed. 1948, ASM, Cleveland 3, Ohio. Págs. 678-81.
- (43) P.G.SHEWMON.-"DIFFUSION IN SOLIDS". McGraw-Hill Book Company Inc. New York, 1963.
- (44) I.JENKINS.-"CONTROLLED ATMOSPHERES FOR THE TREATMENT OF METALS". Chapman and Hall Ltd. London, 1946.
- (45) F.W.HAYWOOD.-"Zur Frage der Gasaufkohlung und Karbonitrierung". Härtereitechn. Mitt., 11(1958)2, 23-37.
- (46) G.STAHLI.-"Praktische Erfahrungen bei der Einsatzbehandlung kleiner, ringförmiger Teile mittels geregelter Tropfgasaufkohlung". Härtereitechn. Mitt., 16(1961)2, 93-96.
- (47) O.LIDHOLM y B.LINEBERG.-"Praktische Erfahrungen mit der Gas aufkohlung nach der drip-feed-Methode(Tropf-Gasaufkohlung)" Härtereitechn. u. Wärmebehandlung, 2(1956)4, 21-24.
- (48) M.MOUFLARD y J.POMEY.-"Atmosphères de Cementation a partir d'Azote et de Méthanol". Rev.Metallurg., 58(1961)5, 401-05.
- (49) U.WYSS.-"Grundlagen der Gasaufkohlung und Schutzglühung nach einem neuen Eintropfverfahren". Härtereitechn. Mitt., 17(1962)3, 160-69.
- (50) J.M.BELLO y M.P.ANDRES.-"Algunos puntos de vista en cementación gaseosa por el sistema de goteo". Rev. Metal. CENIM., 3(1967)1, 3-18.
- (51) B.J.FERNANDEZ, F.MEDINA y J.M.BELLO.-"Atmósfera controlada, generada por goteo de metanol, para tratamiento térmico". Rev. Metal. CENIM., 8(1972)3, 167-175.
- (52) P.C.JINDAL.-"Vacuum carburizing gives close carbon control" Metal Progress, 103(1973)4, 78-79.

- (53) J.WUNNING, G.LEYENS y G.WOELK.-"Gesteuerte Aufkohlung in CO-freien Atmosphären". Härtereitechn. Mitt., 31(1976)3, 132-37.
- (54) W.H.BOYD.-"The generation of prepared atmospheres". Industrial Heating, 32(1965)6, 1050-62.
- (55) F.MICHEL.-"Praktische Erfahrungen mit dem Indugas-Vorkammer-Gaskohlungssofen im Düsseldorfer Werk der Auto-Union". Härtereitechn. Mitt., 9(1953)1, 53-62.
- (56) J.POMEY.-"Les traitements thermiques accompagnant les cémentations". Metaux, Corr.-Ind., 26(1951)307, 97-125.
- (57) TH.SCHMIDT.-"Die Erzeugung von Trägergasen für die Gasaufkohlung". Härtereitechn. Mitt., 11(1958)2, 9-22.
- (58) M.MONTERO.-"Aplicación de las leyes de equilibrio químico a la producción de atmósferas endotérmicas y su utilización en tratamientos térmicos". Dyna, 39(1964)6, 247-64.
- (59) M.P.ANDRES y J.M.BELLO.-"Cementación gaseosa". Técnica Metalúrgica, (1967)169, 5-22.
- (60) W.J.GROVES.-"Dew Point vs. CO₂ as furnace atmospheres control check". Industrial Heating, 16(1949)6, 966-1086.
- (61) F.NEUMANN y U.WYSS.-"Aufkohlungswirkung von Gasgemischen in System H₂/CH₄/H₂O - CO/CO₂ - N₂". Härtereitechn. Mitt., 25(1970)4, 253-65.
- (62) S.MANTEA y S.OPREA.-"Untersuchung der physikalisch-chemischen Prozesse, die während der Erhitzung an der Kontaktfläche Stahl/endotherme Atmosphäre stattfinden". Härtereitechn. Mitt., 25(1970)3, 164-67.
- (63) C.A.JACOBSON.-"ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL REACTIONS". Vol.II Reinhold Publishing Corporation. New York 1948, pág. 475, II-1890.
- (64) C.A.JACOBSON.-"ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL REACTIONS". Vol. I. Reinhold Publishing Corporation. New York 1948, pág. 477, II-1896.
- (65) F.D.RICHARDSON.-"The thermodynamics of metallurgical carbides and of carbon in iron". J.Iron Steel Inst., 175(1953)1, 33-51.

- (66) F. NEUMANN, H. SCHENK y W. PATTERSON.-"Eisen-Kohlenstoff-Legierungen in thermodynamischer Betrachtung". Giesserei Techn. wiss. Beih., (1959)23, 1217-46.
- (67) F. NEUMANN y B. PEARSON.-"Beitrag zur Metallurgie der Gasaufkohlung". Härtereitechn. Mitt., 23(1968)4, 296-310.
- (68) JANAF.-"THERMOCHEMICAL TABLES". Michigan: U.S. Depart. Com./ Nat. Bur. Stand./Inst. Appl. Techn. 1965-1968.
- (69) I. LARIN y O. KNAKE.-"THERMOCHEMICAL PROPERTIES OF INORGANIC SUBSTANCES". Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York. Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, 1973.
- (70) O. KUBASCHEWSKI y E. LL. EVANS.-"METALLURGICAL THERMOCHEMISTRY". London Butterworth-Springer LTD., 1951.
- (71) R. P. SMITH.-"Equilibrium of iron-carbon alloys with mixtures of CO-CO₂ and CH₄-H₂". J. Am. Chem. Soc., 68(1946)7, 1163-75.
- (72) E. TURKDOGAN, L. E. LEAKE y C. R. MASSON.-"Thermodynamics of iron-carbon melts". Acta Met., 4(1956)4, 396-406.
- (73) H. SCHENCK y H. KAISER.-"Untersuchungen über die Aktivität des Kohlenstoffs in Kristallisierten binären und ternären Eisen-Kohlenstoff-Legierungen". Arch. Eisenhüttenwes., 31(1960)4, 227-35.
- (74) E. SCHURMANN, TH. SCHMIDT y H. WAGENER.-"Aktivität des Kohlenstoffs im γ -Mischkristall der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen". Giesserei Techn.-wiss. Beih., 16(1964)2, 91-98.
- (75) E. SCHEIL, TH. SCHMIDT y J. WÜNNING.-"Ermittlung der Gleichgewichte von Kohlenoxyd-Kohlensäure-Gemischen mit dem δ -Mischkristall, mit Zementit und mit Graphit". Arch. Eisenhüttenwes., 32(1961)4, 251-60.
- (76) D. D. WAGMAN, J. E. KILPATRICK, W. J. TAYLOR, K. S. PITZER y F. D. ROSSINI.-"Heats, free energies, and equilibrium constants of some reactions involving O₂, H₂, H₂O, C, CO, CO₂ and CH₄". J. Res. nat. Bur. Stand., 34(1945)2, 143-61.
- (77) T. ELLIS, I. M. DAVIDSON y C. BOOSWORTH.-"Some thermodynamics properties of carbon in austenite". J. Iron Steel Inst., 201(1963)7, 582-93.

- (78) R.J.FRUEHAN.-"The rate of carburization of iron in CO-H₂ atmospheres. Part.II. The effect of H₂O and H₂S on the rate of carburization of iron in CO-H₂ atmospheres". Met.Trans., 4(1973)9, 2129-32.
- (79) F.NEUMANN.-"Der Potentialbegriff und seine Aussage im Rahmen thermochemischer Prozesse". Härterei-Techn. Mitt., 33 (1978)4, 192-200.
- (80) F.NEUMANN.-"Metallurgische Gesichtspunkte zur Prozesskontrolle bei der Gasaufkohlung von Stahl". Härterei-Techn. Mitt., 30(1975)1, 12-20.
- (81) K.KALLHARDT.-"Beherrschung der Aufkohlung in Retortenöfen ohne Generator". Härterei-Techn.Mitt., 17(1962)1, 6-9.
- (82) M.MONTERO.-"Termodinámica fundamental de las atmósferas preparadas para el tratamiento térmico de aceros". Rev.Met. CENIM., 6(1970)5, 509-22.
- (83) "GAS CARBURIZING". ASM, Metals Park, Ohio, 1964.
- (84) J.WUNNING.-"Schnellverfahren zur Kontrolle der C-und-N-Potentials von Ofenatmosphären". Härterei-Techn. Mitt., 25 (1970)1, 35-38.
- (85) TH.SCHMIDT y J.WUNNING.-"Über ein neues Gerät zur unmittelbaren Messung des Kohlenstoffpotentials von Ofengasen". Stahl u. Eisen, 80(1960)26, 1952-54.
- (86) E.MAINHARD.-"Gesichtspunkte bei der Auswahl von Gasaufkohlungsanlagen". T.Z.prakt. Metallbearb, 58(1964)10, 543-52.
- (87) R.CHATERJEE-FISCHER, H.MULLER y O.SCHAABER.-"Versuche zur Regelung von Gasatmosphären". Härterei-Techn. Mitt., 19 (1964)4, 220-23.
- (88) N.K.KOEBEL.-"Equilibrium curves. Their application to furnace atmospheres". Steel Processing, 4(1955)4, 247-53.
- (89) TH.SCHMIDT y J.WUNNING.-"Beitrag zur Frage der Kontrolle des Kohlenstoffpotentials von Ofenatmosphären". Härterei-Techn. Mitt., 16(1961)1, 7-12.
- (90) CH.A.MULLER.-"Fundamental principles of automatic atmosphere control". Industrial Gas, 44(1965)5, 7-12 y 24.

- (91) O.W.McMULLAN.-"Infrared control of carburizing gases". In Industrial Gas, 44(1965)7, 14-17 y 28.
- (92) R.CASTRO y L.MOULIN.-"Méthodes de surveillance des atmospheres a potential-carbone controlé". Rev. Metallurg., 63 (1966)6, 489-500.
- (93) N.K.KOEBEL.-"Dew point.- A means of measuring the carbon potential of prepared atmospheres". Metal Progress., 65 (1954)2, 90-96.
- (94) N.P.MILANO.-"Controlling the case hardening of precision parts". Metal Progress., 84(1963)5, 78-81.
- (95) "Instructions for ALNOR Type 7000 Dew pointer". Publ.No. 7240. Alnor Instrument Company. Chicago, Illinois 60610.
- (96) "Higrometre an Clorure de Lithium". Instructions Cal AO501f.No. 1-7405-001-2. Siemens & Halske. y F.LIEMBEG.- Siemens Z. 23(1955), 212-18.
- (97) M.P.ANDRES y J.M.BELLO.-"Cementación gaseosa". Técnica Metalúrgica (1967)170, 39-46.
- (98) B.SCHAFER.-"Taupunktmessgeräte zur Messung und Regelung von Ofenatmosphären". Härtereí-Techn. u. Wärmebehandlung 12(1966)5, 43-46.
- (99) URAS-2: Publ. CG/G 57-25. Hartmann & Braun A.G. Frankfurt/Main.
- (100) H.F.COYLE.-"Controls and their suitability for heat treating furnace atmospheres". Industrial Heating, 34(1967)8, 1450-56 y 34(1967)10, 1882-92 y 2026.
- (101) J.M.BELLO, F.MEDINA y B.J.FERNANDEZ.-"Carbonitruración". Rev. Met. CENIM., 11(1975)5, 248-58.
- (102) R.N.BLUNENTHAL y A.T.MELVILLE.-"Control of carbon potential in heat treating atmospheres using a carbon sensor". Industrial Heating, 43(1976)5, 26-34.
- (103) R.G.H.RECORD.-"Control of carburizing furnace atmospheres using oxigen potential measurements". Metallurgie and Metal Forming, 39(1972)12, 413-16 y 40(1973)1, 19-22.
- (104) C.DAWES y D.F.TRANTER.-"Control de atmósferas cementantes" Reunión Conjunta CENIM-Metals Society. Madrid, Sept.1974.

- (105) R.HOFFMAN.-"Theorie und Praxis der Sauerstoffsonde".Härterei-Techn. Mitt., 34(1979)3, 130-36.
- (106) E.R.G.ECKERT y R.M.DRAKE.-"HEAT AND MASS TRANSFER". McGraw-Hill Book Company. New York 1960.
- (107) R.B.BIRD, W.E.STEWART y P.N.LIGHTFOOT.-"TRANSPORT PHENOMENA".John Wiley & Sons.New York 1960, pág.145. De (12) pág. 96.
- (108) H.J.GRABKE.-"Kinetic und Mechanismen der Oberflächenreaktionen bei der Auf- und Entkohlung und Auf- und Entstickung von Eisen in Gasen".Arch. Eisenhüttenwes., 46(1975)2, 75-80.
- (109) J.WUNNING.-"Gasaufkohlungsverfahren". Zeitschr. wirtsch. Fert., 64(1969)9, 456-64.
- (110) R.MEYER.-"Beitrag zur Aufkohlungsverhalten Technischer Aufkohlungsatmosphären". Härterei-Techn. Mitt., 32(1977)2, 60-68.
- (111) P.MARTIN, J.M.BELLO, B.J.FERNANDEZ y J.RUIZ.-"Sobre la cinética de la cementación en atmósferas endotérmicas". Rev. Metal. CENIM., 13(1977)5, 270-77.
- (112) P.MARTIN, J.M.BELLO, B.J.FERNANDEZ y J.RUIZ.-"Sobre la incorporación de carbono en el acero a partir de atmósferas endotérmicas propano-aire". XVII Conferencia Internacional de Tratamientos Térmicos, TRATERMAT-78. Barcelona, Mayo 1978.
- (113) H.J.GRABKE.-"Die Kinetik der Entkohlung und Aufkohlung von -Eisen in Methan-Wasserstoff-Gemischen". Ber. Busenges. Physik. Chem., 69(1965)5, 409-14.
- (114) H.J.GRABKE.-"Evidence on the surface concentration of carbon on gamma iron from the kinetics of the carburizing in $\text{CH}_4\text{-H}_2$ ". Met. Trans., 1(1970)10, 2972-75.
- (115) R.COLLEIN, M.BRACHACZET y D.THULIN.-"The influence of reaction rate on gas carburizing of steel in $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ atmosphere". J.Iron Steel Inst., 207(1969)8, 1122-28.

- (116) K.LANGE y H.SCHENCK.-"Einfluss der Phasengrenzreaktion auf der Kohlenstofftransport in festen Eisen-Kupfer-Legierungen". Arch. Eisenhüttenwes., 41(1970)5, 413-19.
- (117) E.DOEHLEMANN.-"Entkohlungs -und Kohlungsgeschwindigkeiten von Eisen, Nickel und Kobalt in CO-CO₂-Gemischen". Ztschr. Elektrochem., 42(1936)7, 561-69.
- (118) R.J.FRUEHAN.-"The rate of carburization of iron in CO-H₂ atmospheres: Part. I. Effect of temperature and CO and H₂-Pressures". Met.Trans., 4(1973)9, 2123-27.
- (119) S.R.SHATYNKI y H.J.GRABKE.-"The kinetics of carburization of γ -iron in CO-He and CO-H₂ atmospheres at 920°C". Arch. Eisenhüttenwes., 49(1978)3, 129-33.
- (120) H.J.GRABKE y G.TAUBER.-"Kinetik der Entkohlung von α -und γ -Eisen in H₂O-H₂ - Gemischen und der Aufkohlung in CO-H₂-Gemischen". Arch.Eisenhüttenwes., 46(1975)3, 215-22.
- (121) CH.S.BARRET.-"ESTRUCTURA DE LOS METALES". Ed. Aguilar. Madrid 1957.
- (122) R.P.SMITH.-"The diffusivity of carbon in iron by steady state method". Acta Met., 1(1953)5, 578-87.
- (123) C.WELLS, W.BATZ y R.F.MEHL.-"Diffusion coefficient of carbon in austenite". Trans. AIME., 188(1950)3, 553-60.
- (124) R.E.REED-HILL.-"PRINCIPIOS DE METALURGIA FISICA". Compañía Editorial Continental S.A.. México 1972.
- (125) R.M.ASIMOV.-"Analysis of the variation of the diffusion coefficient of carbon in austenite with concentration". Trans. AIME., 230(1964)3, 611-13.
- (126) W.SEITH.-"DIFFUSION IN METALLEN". 2^a Ed., Springer-Verlag-Berlin, 1955.
- (127) E.A.FALQUERO y W.V.YOUDELIS.-"Field dependence of C electro transport in γ -Fe". Canad.J.Phys., 48(1970)17, 1984-90.
- (128) H.BESTER y K.LANGE.-"Abschätzung mittlerer Werte für Diffusion von Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in festem und flüssigem Eisen". Arch. Eisenhüttenwes., 43(1972)3, 207-13.

- (129) H.CH.LEE y S.J.KIM.-J.Korean Inst. Metals, 10(1972)3,195-201. De "DIFFUSION DATA", no. 1, 1971, Ed., Dr.F.H.WOHEBIER. Trans. Tech. Publications D-3392 Clausthal - Z. Germany.
- (130) K.BUNGARDT, H.PREISEDANZ y T.MERSMANN.-"Aufkohlung von unlegierten und chomlegierten Stählen in Wasserstoff-Benzoldampf-Gemischen". Arch.Eisenhüttenwes., 36(1965)10, 709-816.
- (131) P.L.GRUZIN, V.V.MURAL y A.P.FOKIN.-Fiz.Metal.Metalloved., 35(1973)2, 433-35. De "DIFFUSION DATA", no. 1, 1971, Ed., Dr.F.H.WOHEBIER. Trans. Tech. Publications D-3392 Clausthal - Z. Germany.
- (132) P.MARTIN, J.M.BELLO, B.J.FERNANDEZ y J.RUIZ.-"Estudio del procedimiento de resolución de un modelo matemático del proceso de cementación gaseosa, mediante la utilización de un ordenador".Rev.Metal. CENIM., 12(1976)3, 143-47.
- (133) A.H.COTTRELL.-"METALURGIA FISICA". Ed. Reverté S.A.. Barcelona, 1962.
- (134) C.WAGNER.-"On the solution of diffusion problems involving concentration-dependent diffusion coefficients". Journal of Metals, 4(1952)1, 91-96.
- (135) A.D.PELTON y T.H.ETSELL.-"Analytical solution of Fick's law when the diffusion coefficient varies directly as concentration".Acta Met., 20(1966)96, 516-22.
- (136) J.CRANK.-"THE MATHEMATICS OF DIFFUSION". Clarendon Press. Oxford, 1970.
- (137) J.BENARD, A.MICHEL, J.PHILIBERT y J.TALBOT.-"METALURGIA GENERAL". Ed.Hispano Europea. Barcelona, 1973.
- (138) A.R.MITCHELL.-"COMPUTATIONAL METHOD IN PARTIAL DIFFERENTIAL EQUATIONS".John Wiley and Sons, London, 1969.
- (139) M.LEES.-"A linear tre-level difference scheme for quasilinear parabolic equations". Mathematics of Computation, 20(1966)96, 516-22.
- (140) URAS - 2T: Publ. 42 CG 58-1(fr), Hartmann & Braun A.G., Frankfurt/Main.

- (141) CALDOS - 4T: Publ. 42 CG 20-1, Hartmann & Braun A.G., Frankfurt/Main.
- (142) "How to use the Nova computers". Publ. 015-000009-09. Data General Corporation. Southboro Mass., Octubre 1974.
- (143) W.HEILIGENSTÄEDT.-"Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen". Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, 1966.
- (144) F.SHEID.-"ANALISIS NUMERICO". Schaum. McGraw-Hill, México, 1972.

164

APENDICE

TABLA 1.- CONTINUACION.

Cg(°C)	a _g	TIEMPO DE EXPOSICION, EN S										
		5	10	20	30	60	120	180	240	360		
0.683	0.460	0.064	0.096	0.161	0.217	---	0.529	0.610	---	---	---	
0.683	0.460	0.050	0.083	0.161	0.217	---	0.514	0.595	0.656	---	---	
0.683	0.460	0.046	0.086	---	---	---	---	---	0.644	---	---	
0.683	0.460	0.047	0.085	---	---	---	---	---	---	---	---	
0.683	0.460	0.038	0.097	---	---	---	---	---	---	---	---	
0.621	0.412	---	---	0.186	0.243	0.360	0.475	0.575	0.621	---	---	
0.621	0.412	---	---	0.177	0.243	0.376	0.499	0.547	0.589	---	---	
0.549	0.359	---	---	---	---	0.379	0.449	0.522	---	---	---	
0.549	0.359	---	---	0.144	0.205	0.324	0.438	0.523	---	---	---	
0.549	0.359	0.059	0.089	0.155	0.209	0.336	0.438	0.514	---	---	---	
0.525	0.342	---	---	---	---	---	---	0.539	---	---	---	
0.525	0.342	---	---	---	---	0.299	0.428	0.525	0.510	---	---	
0.405	0.256	---	---	---	---	0.258	0.436	0.475	0.525	0.525	---	
0.373	0.235	---	---	---	---	0.240	0.308	0.374	---	---	---	
0.373	0.235	0.063	---	0.162	0.180	0.253	0.309	---	---	---	---	
0.321	0.200	0.041	0.07	0.110	0.160	0.246	0.305	---	---	---	---	
0.321	0.200	0.041	0.064	0.111	0.147	0.223	0.299	0.307	---	---	---	
0.266	0.164	0.041	0.055	0.115	0.148	0.223	0.299	0.314	---	---	---	
0.266	0.164	0.037	0.058	0.104	0.138	0.199	0.254	0.266	---	---	---	
0.266	0.164	0.036	0.059	0.102	0.142	0.231	0.260	0.266	---	---	---	

TABLA 2.- VALORES DE LOS COEFICIENTES DEL POLINOMIO

$$A + B c_g + C c_g^2$$

OBTENIDOS A PARTIR DE LOS CONTENIDOS MEDIOS DE CARBONO EN LAMINAS DE 0.066mm DE ESPESOR, DE ACERO NO CALMADO, EN FUNCION DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO, A 925°C.

TIEMPO	A 10 ³	B	C	ERROR RELATIVO MEDIO(%)
5	0.3276	0.0469	-1.474	15.1
10	0.2915	0.1486	-7.625	9.1
20	0.2603	0.3290	-14.598	8.4
30	0.2602	0.4388	-17.866	6.0
60	0.1936	0.7038	-26.011	4.9
120	0.0679	0.9273	-24.756	4.0
180	-0.0979	1.1350	-31.812	2.8
240	-0.0961	1.1800	-27.401	3.8
360	-0.0531	1.1385	-18.123	3.4

TABLA 2.- CONTENIDOS MEDIDOS DE CARBONO EN LAMINAS DE 0.210 mm DE ESPESOR, DE ACER C NO CALMADO, EN FUNCION DEL POTENCIAL DE CARBONO DE LA ATMOSFERA. TEMPERATURA 925°C.

C _a (%)	g	TIEMPO DE EXPOSICION, EN S											
		15	30	45	60	180	480	720	900	1200			
1.275	0.991	0.038	0.086	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1.275	0.991	0.045	0.084	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1.275	0.991	0.050	0.083	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1.26	0.975	---	---	---	0.175	0.340	0.703	0.931	1.025	---	---	---	---
1.175	0.885	---	---	---	0.177	0.351	0.704	0.834	0.988	---	---	---	---
1.165	0.880	---	---	0.115	0.168	0.354	0.677	0.833	0.926	---	1.05	---	---
1.15	0.877	---	---	0.138	---	0.380	0.667	---	---	---	1.01	---	---
1.125	0.849	---	---	0.132	0.144	0.343	0.690	0.783	0.905	---	---	---	---
1.106	0.832	0.038	0.077	0.136	0.155	---	0.712	---	---	---	1.01	---	---
1.095	0.730	---	---	0.125	0.150	0.349	0.642	0.795	0.890	---	---	---	---
1.09	0.752	---	---	0.130	---	0.302	0.596	0.815	0.918	---	---	---	---
1.09	0.752	---	---	0.139	---	---	---	---	---	0.852	0.960	---	---
1.03	0.715	---	---	0.102	0.133	0.352	0.654	0.773	0.837	---	---	---	---
1.00	0.725	---	---	0.138	0.140	---	---	---	---	---	---	0.900	---
1.00	0.725	---	---	0.103	0.150	0.336	0.600	0.727	---	---	---	0.895	---
1.00	0.725	---	---	0.111	0.125	---	0.540	---	---	---	---	0.869	---
0.970	0.698	---	---	---	---	---	---	---	---	0.865	---	---	---
0.955	0.695	---	---	0.102	0.134	0.303	0.597	0.701	0.826	0.857	---	---	---
0.955	0.695	---	---	---	0.122	0.311	0.852	0.737	---	---	---	---	---
0.935	0.677	0.042	0.083	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
0.920	0.654	0.036	0.070	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
0.920	0.654	0.036	0.073	---	---	0.304	---	---	0.743	---	---	---	---
0.875	0.616	0.043	0.074	---	---	0.329	---	0.636	0.779	0.817	---	---	---
0.875	0.616	---	---	---	---	---	---	---	0.716	0.837	---	---	---
0.860	0.594	0.036	0.081	---	---	---	---	---	0.755	---	---	---	---
0.837	0.570	0.035	0.079	0.101	0.155	0.319	0.568	0.692	---	---	---	---	---
0.821	0.570	---	0.063	0.110	0.120	---	0.509	---	---	---	---	---	---
0.821	0.570	---	---	0.155	0.155	---	0.508	---	---	---	---	---	---

TABLA 4.- VALORES DE LOS COEFICIENTES DEL POLINOMIO
 $A + B C_g + C C_g^2$
 OBTENIDOS A PARTIR DE LOS CONTENIDOS MEDIOS DE CARBONO EN
 LAMINAS DE 0.210mm DE ESPESOR, DE ACERO NO CALMADO, EN FUNCION
 DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO, A 925°C.

TIEMPO	A 10 ³	B	C	ERROR RELATIVO MEDIO(%)
15	0.3814	0.00262	-0.059	7.3
30	0.3537	0.0730	-2.854	7.0
45	0.3358	0.1304	-4.338	8.3
60	0.3252	0.1608	-4.680	7.4
180	0.1783	0.4421	-13.359	4.0
480	0.0562	0.7589	-15.625	4.4
720	0.0221	0.9456	-19.742	3.9
900	0.0308	0.9472	-11.100	2.7
1200	0.0138	0.9736	-6.730	2.4

TABLA 5.- CONTENIDOS MEDIOS DE CARBONO EN LAMINAS DE 0.210mm DE ESPESOR, DE ACERC NO CALMADO, EN FUNCION DEL POTENCIAL DE CARBONO DE LA ATMOSFERA. TEMPERATURA 575°C.

Cg(%)	g	TIEMPO DE EXPOSICION, EN S						
		45	60	180	300	480	600	720
1.35	0.911		.210	.425	.650	.810	.900	1.02
1.31	0.875			.438				
1.27	0.840		.173		.609			
1.27	0.840		.180	.380	.590	.750	.860	.960
1.25	0.822		.210	.410	.590	.760	.830	.910
1.18	0.762	.132						
1.14	0.729	.191	.173					
1.13	0.721	.190	.190	.390	.600	.720	.810	.820
1.12	0.713			.357				
1.05	0.656			.406			.768	
1.03	0.641			.400			.720	
1.03	0.641					.685	.655	.824
1.03	0.641							.785
1.01	0.625							.823
1.01	0.625						.695	
1.01	0.625		.170	.360	.510	.640	.758	
1.01	0.625		.150	.370		.640	.710	.830
0.950	0.610				.488		.790	
0.990	0.610			.390	.520		.762	
0.980	0.610		.170		.560	.710	.780	
0.980	0.602		.175		.480		.714	
0.980	0.602		.173		.538		.729	

TABLA 5.- CONTINLACION

CG(°C)	a _g	TIEMPO DE EXPOSICION, EN S									
		45	60	180	300	480	600	720			
0.961	0.588	.135	---	---	---	---	---	---	---	---	---
0.940	0.572	.142	---	---	---	---	---	---	---	---	---
0.915	0.554	.130	.157	---	---	---	---	---	---	---	---
0.854	0.509	---	.159	.374	---	---	---	.649	---	---	---
0.850	0.506	.109	.160	.366	---	---	---	.620	---	---	---
0.820	0.485	---	---	---	.459	---	---	---	---	---	---
0.810	0.478	.103	.150	---	.495	---	---	---	---	---	.690
0.772	0.452	.105	.149	.360	.500	---	---	---	.650	---	.726
0.720	0.416	---	---	---	.482	---	---	.530	.671	---	.630
0.470	0.257	---	.150	.340	---	---	---	---	.600	---	.400
0.340	0.131	---	.130	.240	---	---	---	---	.390	---	---
0.240	0.125	---	.090	.130	.150	---	---	.180	.185	---	.195

TABLA 6.- VALORES DE LOS COEFICIENTES DEL POLINOMIO
 $A + E c_g + C c_q^2$
OBTENIDOS A PARTIR DE LOS CONTENIDOS MEDIOS DE CARBONO EN
LAMINAS DE 0.210mm DE ESPESOR, DE ACERO NO CALMADO, EN FUNCION
DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO, A 975°C.

TIEMPO	A 10^3	B	C	ERROR RELATIVO MEDIO(%)
45	0.3226	0.1239	-2.235	9.1
60	0.3290	0.1973	-5.877	6.1
180	0.1547	0.5781	-21.380	4.6
300	0.1052	0.6852	-16.570	4.6
480	0.0462	0.8804	-22.010	3.9
600	-0.0646	1.0350	-28.040	3.8
720	-0.0350	1.0000	-19.810	3.8

TABLA 7.- PRESION PARCIAL DE LOS CONSTITUYENTES ANALIZADOS EN LA
 ATMOSFERA DE DISTINTOS POTENCIALES DE CARBONO. TEMPERATURA 925°C.
 a_g, ac₁, ac₂ y ac₃ DE ACUERDO CON LAS ECUACIONES [6], [2], [3] Y [9].

Cg(%)	ACTIVIDAD DE CARBONO			CO	PRESION PARCIAL (atm)		H ₂
	a _g	ac ₁	ac ₂		CH ₄	H ₂	
0.166	0.109	0.579	0.110	0.104	0.0077	0.0113	0.0114
0.255	0.169	0.817	0.169	0.2195	0.0055	0.0017	0.0098
0.312	0.204	1.046	0.222	0.3149	0.0042	0.0018	0.0078
0.366	0.234	1.217	0.234	0.4097	0.0036	0.0014	0.0066
0.418	0.266	1.372	0.266	0.5044	0.0034	0.0013	0.0061
0.445	0.283	1.457	0.283	0.5991	0.0034	0.0013	0.0059
0.464	0.299	1.527	0.299	0.6938	0.0036	0.0015	0.0064
0.480	0.314	1.584	0.314	0.7885	0.0036	0.0015	0.0061
0.494	0.329	1.631	0.329	0.8832	0.0035	0.0014	0.0059
0.508	0.344	1.670	0.344	0.9779	0.0033	0.0012	0.0056
0.522	0.359	1.702	0.359	1.0726	0.0031	0.0011	0.0054
0.536	0.373	1.728	0.373	1.1673	0.0029	0.0010	0.0052
0.549	0.387	1.750	0.387	1.2620	0.0028	0.0009	0.0050
0.561	0.400	1.768	0.400	1.3567	0.0027	0.0008	0.0048
0.573	0.412	1.783	0.412	1.4514	0.0026	0.0007	0.0047
0.585	0.424	1.796	0.424	1.5461	0.0025	0.0006	0.0046
0.597	0.436	1.807	0.436	1.6408	0.0024	0.0005	0.0045
0.609	0.447	1.817	0.447	1.7355	0.0023	0.0004	0.0044
0.621	0.458	1.826	0.458	1.8302	0.0022	0.0003	0.0043
0.633	0.469	1.834	0.469	1.9249	0.0021	0.0002	0.0042
0.645	0.479	1.841	0.479	2.0196	0.0020	0.0001	0.0041
0.657	0.489	1.848	0.489	2.1143	0.0019	0.0000	0.0040
0.669	0.499	1.854	0.499	2.2090	0.0018	0.0000	0.0039
0.681	0.509	1.859	0.509	2.3037	0.0017	0.0000	0.0038
0.693	0.519	1.864	0.519	2.3984	0.0016	0.0000	0.0037
0.705	0.529	1.868	0.529	2.4931	0.0015	0.0000	0.0036
0.717	0.539	1.872	0.539	2.5878	0.0014	0.0000	0.0035
0.729	0.549	1.876	0.549	2.6825	0.0013	0.0000	0.0034
0.741	0.559	1.879	0.559	2.7772	0.0012	0.0000	0.0033
0.753	0.569	1.882	0.569	2.8719	0.0011	0.0000	0.0032
0.765	0.579	1.885	0.579	2.9666	0.0010	0.0000	0.0031
0.777	0.589	1.888	0.589	3.0613	0.0009	0.0000	0.0030
0.789	0.599	1.891	0.599	3.1560	0.0008	0.0000	0.0029
0.801	0.609	1.894	0.609	3.2507	0.0007	0.0000	0.0028
0.813	0.619	1.897	0.619	3.3454	0.0006	0.0000	0.0027
0.825	0.629	1.899	0.629	3.4401	0.0005	0.0000	0.0026
0.837	0.639	1.902	0.639	3.5348	0.0004	0.0000	0.0025
0.849	0.649	1.905	0.649	3.6295	0.0003	0.0000	0.0024
0.861	0.659	1.908	0.659	3.7242	0.0002	0.0000	0.0023
0.873	0.669	1.911	0.669	3.8189	0.0001	0.0000	0.0022
0.885	0.679	1.914	0.679	3.9136	0.0000	0.0000	0.0021
0.897	0.689	1.917	0.689	4.0083	0.0000	0.0000	0.0020
0.909	0.699	1.920	0.699	4.1030	0.0000	0.0000	0.0019
0.921	0.709	1.923	0.709	4.1977	0.0000	0.0000	0.0018
0.933	0.719	1.926	0.719	4.2924	0.0000	0.0000	0.0017
0.945	0.729	1.929	0.729	4.3871	0.0000	0.0000	0.0016
0.957	0.739	1.932	0.739	4.4818	0.0000	0.0000	0.0015
0.969	0.749	1.935	0.749	4.5765	0.0000	0.0000	0.0014
0.981	0.759	1.938	0.759	4.6712	0.0000	0.0000	0.0013
0.993	0.769	1.941	0.769	4.7659	0.0000	0.0000	0.0012
1.005	0.779	1.944	0.779	4.8606	0.0000	0.0000	0.0011
1.017	0.789	1.947	0.789	4.9553	0.0000	0.0000	0.0010
1.029	0.799	1.950	0.799	5.0500	0.0000	0.0000	0.0009
1.041	0.809	1.953	0.809	5.1447	0.0000	0.0000	0.0008
1.053	0.819	1.956	0.819	5.2394	0.0000	0.0000	0.0007
1.065	0.829	1.959	0.829	5.3341	0.0000	0.0000	0.0006
1.077	0.839	1.962	0.839	5.4288	0.0000	0.0000	0.0005
1.089	0.849	1.965	0.849	5.5235	0.0000	0.0000	0.0004
1.101	0.859	1.968	0.859	5.6182	0.0000	0.0000	0.0003
1.113	0.869	1.971	0.869	5.7129	0.0000	0.0000	0.0002
1.125	0.879	1.974	0.879	5.8076	0.0000	0.0000	0.0001
1.137	0.889	1.977	0.889	5.9023	0.0000	0.0000	0.0000
1.149	0.899	1.980	0.899	5.9970	0.0000	0.0000	0.0000
1.161	0.909	1.983	0.909	6.0917	0.0000	0.0000	0.0000
1.173	0.919	1.986	0.919	6.1864	0.0000	0.0000	0.0000
1.185	0.929	1.989	0.929	6.2811	0.0000	0.0000	0.0000
1.197	0.939	1.992	0.939	6.3758	0.0000	0.0000	0.0000
1.209	0.949	1.995	0.949	6.4705	0.0000	0.0000	0.0000
1.221	0.959	1.998	0.959	6.5652	0.0000	0.0000	0.0000
1.233	0.969	1.999	0.969	6.6599	0.0000	0.0000	0.0000
1.245	0.979	2.000	0.979	6.7546	0.0000	0.0000	0.0000
1.257	0.989	2.000	0.989	6.8493	0.0000	0.0000	0.0000
1.269	0.999	2.000	0.999	6.9440	0.0000	0.0000	0.0000
1.281	1.009	2.000	1.009	7.0387	0.0000	0.0000	0.0000
1.293	1.019	2.000	1.019	7.1334	0.0000	0.0000	0.0000
1.305	1.029	2.000	1.029	7.2281	0.0000	0.0000	0.0000
1.317	1.039	2.000	1.039	7.3228	0.0000	0.0000	0.0000
1.329	1.049	2.000	1.049	7.4175	0.0000	0.0000	0.0000
1.341	1.059	2.000	1.059	7.5122	0.0000	0.0000	0.0000
1.353	1.069	2.000	1.069	7.6069	0.0000	0.0000	0.0000
1.365	1.079	2.000	1.079	7.7016	0.0000	0.0000	0.0000
1.377	1.089	2.000	1.089	7.7963	0.0000	0.0000	0.0000
1.389	1.099	2.000	1.099	7.8910	0.0000	0.0000	0.0000
1.401	1.109	2.000	1.109	7.9857	0.0000	0.0000	0.0000
1.413	1.119	2.000	1.119	8.0804	0.0000	0.0000	0.0000
1.425	1.129	2.000	1.129	8.1751	0.0000	0.0000	0.0000
1.437	1.139	2.000	1.139	8.2698	0.0000	0.0000	0.0000
1.449	1.149	2.000	1.149	8.3645	0.0000	0.0000	0.0000
1.461	1.159	2.000	1.159	8.4592	0.0000	0.0000	0.0000
1.473	1.169	2.000	1.169	8.5539	0.0000	0.0000	0.0000
1.485	1.179	2.000	1.179	8.6486	0.0000	0.0000	0.0000
1.497	1.189	2.000	1.189	8.7433	0.0000	0.0000	0.0000
1.509	1.199	2.000	1.199	8.8380	0.0000	0.0000	0.0000
1.521	1.209	2.000	1.209	8.9327	0.0000	0.0000	0.0000
1.533	1.219	2.000	1.219	9.0274	0.0000	0.0000	0.0000
1.545	1.229	2.000	1.229	9.1221	0.0000	0.0000	0.0000
1.557	1.239	2.000	1.239	9.2168	0.0000	0.0000	0.0000
1.569	1.249	2.000	1.249	9.3115	0.0000	0.0000	0.0000
1.581	1.259	2.000	1.259	9.4062	0.0000	0.0000	0.0000
1.593	1.269	2.000	1.269	9.5009	0.0000	0.0000	0.0000
1.605	1.279	2.000	1.279	9.5956	0.0000	0.0000	0.0000
1.617	1.289	2.000	1.289	9.6903	0.0000	0.0000	0.0000
1.629	1.299	2.000	1.299	9.7850	0.0000	0.0000	0.0000
1.641	1.309	2.000	1.309	9.8797	0.0000	0.0000	0.0000
1.653	1.319	2.000	1.319	9.9744	0.0000	0.0000	0.0000
1.665	1.329	2.000	1.329	10.0691	0.0000	0.0000	0.0000
1.677	1.339	2.000	1.339	10.1638	0.0000	0.0000	0.0000
1.689	1.349	2.000	1.349	10.2585	0.0000	0.0000	0.0000
1.701	1.359	2.000	1.359	10.3532	0.0000	0.0000	0.0000
1.713	1.369	2.000	1.369	10.4479	0.0000	0.0000	0.0000
1.725	1.379	2.000	1.379	10.5426	0.0000	0.0000	0.0000
1.737	1.389	2.000	1.389	10.6373	0.0000	0.0000	0.0000
1.749	1.399	2.000	1.399	10.7320	0.0000	0.0000	0.0000
1.761	1.409	2.000	1.409	10.8267	0.0000	0.0000	0.0000
1.773	1.419	2.000	1.419	10.9214	0.0000	0.0000	0.0000
1.785	1.429	2.000	1.429	11.0161	0.0000	0.0000	0.0000
1.797	1.439	2.000	1.439	11.1108	0.0000	0.0000	0.0000
1.809	1.449	2.000	1.449	11.2055	0.0000	0.0000	0.0000
1.821	1.459	2.000	1.459	11.3002	0.0000	0.0000	0.0000
1.833	1.469	2.000	1.469	11.3949	0.0000	0.0000	0.0000
1.845	1.479	2.000	1.479	11.4896	0.0000	0.0000	0.0000
1.857	1.489	2.000	1.489	11.5843	0.0000	0.0000	0.0000
1.869	1.499	2.000	1.499	11.6790	0.0000	0.0000	0.0000
1.881	1.509	2.000	1.509	11.7737	0.0000	0.0000	0.0000
1.893	1.519	2.000	1.519	11.8684	0.0000	0.0000	0.0000
1.905	1.529	2.000	1.529	11.9631	0.0000	0.0000	0.0000
1.917	1.539	2.000	1.539	12.0578	0.0000	0.0000	0.0000
1.929	1.549	2.000	1.549	12.1525	0.0000	0.0000	0.0000
1.941	1.559	2.000	1.559	12.2472	0.0000	0.0000	0.0000
1.953	1.569	2.000	1.569	12.3419	0.0000	0.0000	0.0000
1.965	1.579	2.000	1.579	12.4366	0.0000	0.0000	0.0000
1.977	1.589	2.000	1.589	12.5313	0.0000	0.0000	0.0000
1.989	1.599	2.000	1.599	12.6260	0.0000	0.0000	0.0000
1.997	1.609	2.000	1.609	12.7207	0.0000	0.0000	0.0000
2.005	1.619	2.000	1.619	12.8			

TABLA 7.- CONTINUACION.

Cg (°C)	ACTIVIDAD DE CARBONO ac ₁	ac ₂	ac ₃	CO	PRESION CO ₂	PARCIAL (atm.) CH ₄	DE H ₂	H ₂ O
0.489	1.3507	0.464	0.422	0.0000	0.0021	0.0019	0.0033	0.0033
0.513	1.2666	0.589	0.340	0.0000	0.0016	0.0021	0.0043	0.0043
0.537	1.1825	0.598	0.519	0.0000	0.0017	0.0017	0.0036	0.0036
0.561	1.1023	0.667	0.565	0.0000	0.0017	0.0022	0.0034	0.0034
0.585	1.0266	0.553	0.482	0.0000	0.0019	0.0024	0.0036	0.0036
0.609	0.9570	0.464	0.428	0.0000	0.0017	0.0019	0.0040	0.0040
0.633	0.8935	0.565	0.478	0.0000	0.0015	0.0022	0.0037	0.0037
0.657	0.8350	0.613	0.466	0.0000	0.0016	0.0022	0.0035	0.0035
0.681	0.7835	0.687	0.545	0.0000	0.0015	0.0022	0.0032	0.0032
0.705	0.7370	0.644	0.595	0.0000	0.0015	0.0022	0.0040	0.0040
0.729	0.6955	0.691	0.504	0.0000	0.0015	0.0022	0.0030	0.0030
0.753	0.6590	0.644	0.456	0.0000	0.0014	0.0027	0.0031	0.0031
0.777	0.6278	0.627	0.598	0.0000	0.0014	0.0027	0.0039	0.0039
0.801	0.5980	0.580	0.515	0.0000	0.0014	0.0028	0.0031	0.0031
0.825	0.5716	0.580	0.476	0.0000	0.0015	0.0028	0.0027	0.0027
0.849	0.5493	0.785	0.529	0.0000	0.0015	0.0026	0.0036	0.0036
0.873	0.5309	0.678	0.483	0.0000	0.0015	0.0026	0.0036	0.0036
0.897	0.5103	0.620	0.559	0.0000	0.0014	0.0028	0.0037	0.0037
0.921	0.4927	0.575	0.423	0.0000	0.0017	0.0027	0.0043	0.0043
0.945	0.4779	0.580	0.410	0.0000	0.0017	0.0029	0.0036	0.0036
0.969	0.4658	0.795	0.424	0.0000	0.0015	0.0027	0.0029	0.0029
0.993	0.4568	0.579	0.697	0.0000	0.0012	0.0022	0.0026	0.0026
1.017	0.4508	0.828	0.680	0.0000	0.0012	0.0022	0.0027	0.0027
1.041	0.4475	0.583	0.560	0.0000	0.0011	0.0025	0.0038	0.0038
1.065	0.4461	0.693	0.474	0.0000	0.0011	0.0025	0.0027	0.0027
1.089	0.4467	0.693	0.674	0.0000	0.0011	0.0025	0.0027	0.0027
1.113	0.4492	0.736	0.674	0.0000	0.0011	0.0025	0.0027	0.0027

TABLA 7.- CONTINUACION.

Cg(%)	ACTIVIDAD DE CARBONO ac1	ac2	ac3	CO	PRESION CO ₂	PARCIAL CH ₄	PARCIAL(atm) H ₂	H ₂ O
1.00	0.725	0.772	0.679	0.2305	0.0013	0.0045	0.2958	0.0027
1.00	0.725	0.828	0.591	0.2326	0.0014	0.0047	0.2861	0.0027
1.00	0.725	0.799	0.537	0.2305	0.0012	0.0032	0.3058	0.0028
1.00	0.725	0.740	0.652	0.2267	0.0011	0.0032	0.3158	0.0027
1.00	0.725	0.748	0.520	0.2368	0.0013	0.0049	0.2909	0.0034
1.00	0.725	0.737	0.532	0.2323	0.0014	0.0049	0.2909	0.0034
1.00	0.725	0.822	0.572	0.2323	0.0011	0.0038	0.2948	0.0034
1.00	0.725	0.879	0.726	0.2287	0.0010	0.0032	0.2909	0.0023
1.00	0.725	0.902	0.679	0.2268	0.0014	0.0041	0.2909	0.0027
1.00	0.725	0.954	0.814	0.2305	0.0010	0.0032	0.2909	0.0027
1.00	0.725	0.944	0.579	0.2319	0.0014	0.0042	0.2909	0.0027
1.00	0.725	0.702	0.597	0.2368	0.0014	0.0042	0.2909	0.0027
1.00	0.725	0.775	0.837	0.2323	0.0012	0.0037	0.3103	0.0027
1.00	0.725	0.906	0.857	0.2319	0.0009	0.0027	0.3103	0.0027
1.00	0.725	0.976	0.734	0.2282	0.0014	0.0043	0.3103	0.0025
1.00	0.725	1.008	0.838	0.2268	0.0010	0.0037	0.3103	0.0022
1.00	0.725	1.024	0.828	0.2257	0.0010	0.0032	0.3006	0.0022
1.00	0.725	1.027	0.701	0.2215	0.0012	0.0024	0.3152	0.0020
1.00	0.725	0.750	0.902	0.2315	0.0012	0.0043	0.3006	0.0020

TABLA 8.- PRESION PARCIAL DE LOS CONSTITUYENTES ANALIZADOS EN LA ATMOSFERA DE DISTINTOS POTENCIALES DE CARBONO. TEMPERATURA 975°C.
 a_1 , a_2 , a_3 Y a_4 DE ACUERDO CON LAS ECUACIONES [6], [2], [3] Y [5].

C_p (%)	ACTIVIDAD DE CARBONO				PRESION PARCIAL (atm) DE			
	a_1	a_2	a_3	a_4	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂
0.240	0.015	0.118	0.152	0.2120	0.0037	0.0019	0.2863	0.0063
0.340	0.095	0.183	0.197	0.2193	0.0026	0.0030	0.2812	0.0031
0.400	0.117	0.305	0.306	0.2239	0.0015	0.0028	0.2970	0.0033
0.450	0.151	0.427	0.391	0.2284	0.0012	0.0019	0.3057	0.0028
0.475	0.164	0.454	0.370	0.2266	0.0011	0.0019	0.3127	0.0028
0.500	0.176	0.439	0.345	0.2248	0.0010	0.0027	0.3106	0.0033
0.525	0.183	0.438	0.317	0.2226	0.0010	0.0026	0.3119	0.0022
0.550	0.194	0.458	0.281	0.2206	0.0009	0.0019	0.3009	0.0017
0.575	0.209	0.443	0.246	0.2187	0.0009	0.0022	0.3009	0.0017
0.600	0.221	0.436	0.211	0.2169	0.0010	0.0019	0.2912	0.0016
0.625	0.234	0.427	0.176	0.2152	0.0010	0.0021	0.2912	0.0016
0.650	0.247	0.417	0.141	0.2135	0.0009	0.0021	0.2912	0.0016
0.675	0.260	0.407	0.106	0.2118	0.0009	0.0019	0.2812	0.0015
0.700	0.273	0.397	0.071	0.2101	0.0009	0.0030	0.2812	0.0015
0.725	0.286	0.387	0.036	0.2084	0.0009	0.0037	0.2812	0.0015
0.750	0.299	0.377	0.001	0.2067	0.0009	0.0042	0.2812	0.0015
0.775	0.312	0.367	0.000	0.2050	0.0009	0.0049	0.2812	0.0015
0.800	0.325	0.357	0.000	0.2033	0.0009	0.0057	0.2812	0.0015
0.825	0.338	0.347	0.000	0.2016	0.0009	0.0065	0.2812	0.0015
0.850	0.351	0.337	0.000	0.2000	0.0009	0.0073	0.2812	0.0015
0.875	0.364	0.327	0.000	0.1983	0.0008	0.0081	0.2812	0.0015
0.900	0.377	0.317	0.000	0.1967	0.0008	0.0089	0.2812	0.0015
0.925	0.390	0.307	0.000	0.1950	0.0008	0.0097	0.2812	0.0015
0.950	0.403	0.297	0.000	0.1933	0.0008	0.0105	0.2812	0.0015
0.975	0.416	0.287	0.000	0.1916	0.0008	0.0113	0.2812	0.0015
1.000	0.429	0.277	0.000	0.1900	0.0007	0.0121	0.2812	0.0015
1.025	0.442	0.267	0.000	0.1883	0.0007	0.0129	0.2812	0.0015
1.050	0.455	0.257	0.000	0.1867	0.0007	0.0137	0.2812	0.0015
1.075	0.468	0.247	0.000	0.1850	0.0007	0.0145	0.2812	0.0015
1.100	0.481	0.237	0.000	0.1833	0.0007	0.0153	0.2812	0.0015
1.125	0.494	0.227	0.000	0.1816	0.0007	0.0161	0.2812	0.0015
1.150	0.507	0.217	0.000	0.1800	0.0007	0.0169	0.2812	0.0015
1.175	0.520	0.207	0.000	0.1783	0.0007	0.0177	0.2812	0.0015
1.200	0.533	0.197	0.000	0.1767	0.0007	0.0185	0.2812	0.0015
1.225	0.546	0.187	0.000	0.1750	0.0007	0.0193	0.2812	0.0015
1.250	0.559	0.177	0.000	0.1733	0.0007	0.0201	0.2812	0.0015
1.275	0.572	0.167	0.000	0.1716	0.0007	0.0209	0.2812	0.0015
1.300	0.585	0.157	0.000	0.1700	0.0007	0.0217	0.2812	0.0015
1.325	0.598	0.147	0.000	0.1683	0.0007	0.0225	0.2812	0.0015
1.350	0.611	0.137	0.000	0.1667	0.0007	0.0233	0.2812	0.0015
1.375	0.624	0.127	0.000	0.1650	0.0007	0.0241	0.2812	0.0015
1.400	0.637	0.117	0.000	0.1633	0.0006	0.0249	0.2812	0.0015
1.425	0.650	0.107	0.000	0.1616	0.0006	0.0257	0.2812	0.0015
1.450	0.663	0.097	0.000	0.1600	0.0006	0.0265	0.2812	0.0015
1.475	0.676	0.087	0.000	0.1583	0.0006	0.0273	0.2812	0.0015
1.500	0.689	0.077	0.000	0.1567	0.0006	0.0281	0.2812	0.0015
1.525	0.702	0.067	0.000	0.1550	0.0006	0.0289	0.2812	0.0015
1.550	0.715	0.057	0.000	0.1533	0.0006	0.0297	0.2812	0.0015
1.575	0.728	0.047	0.000	0.1516	0.0006	0.0305	0.2812	0.0015
1.600	0.741	0.037	0.000	0.1500	0.0006	0.0313	0.2812	0.0015
1.625	0.754	0.027	0.000	0.1483	0.0006	0.0321	0.2812	0.0015
1.650	0.767	0.017	0.000	0.1467	0.0006	0.0329	0.2812	0.0015
1.675	0.780	0.007	0.000	0.1450	0.0006	0.0337	0.2812	0.0015
1.700	0.793	0.000	0.000	0.1433	0.0006	0.0345	0.2812	0.0015
1.725	0.806	0.000	0.000	0.1416	0.0006	0.0353	0.2812	0.0015
1.750	0.819	0.000	0.000	0.1400	0.0006	0.0361	0.2812	0.0015
1.775	0.832	0.000	0.000	0.1383	0.0006	0.0369	0.2812	0.0015
1.800	0.845	0.000	0.000	0.1367	0.0006	0.0377	0.2812	0.0015
1.825	0.858	0.000	0.000	0.1350	0.0006	0.0385	0.2812	0.0015
1.850	0.871	0.000	0.000	0.1333	0.0006	0.0393	0.2812	0.0015
1.875	0.884	0.000	0.000	0.1316	0.0006	0.0401	0.2812	0.0015
1.900	0.897	0.000	0.000	0.1300	0.0006	0.0409	0.2812	0.0015
1.925	0.910	0.000	0.000	0.1283	0.0006	0.0417	0.2812	0.0015
1.950	0.923	0.000	0.000	0.1267	0.0006	0.0425	0.2812	0.0015
1.975	0.936	0.000	0.000	0.1250	0.0006	0.0433	0.2812	0.0015
2.000	0.949	0.000	0.000	0.1233	0.0006	0.0441	0.2812	0.0015

TABLA 9.- DIFERENCIAS ENTRE LOS CONTENIDOS MEDIOS DE CARBONO EXPERIMENTALES Y CALCULADOS CON LA ECUACION [58], PARA LAS LAMINAS DE 0.066mm DE ESPESOR Y 925ac.

TIEMPO (EN S)	POTENCIALES DE CARBONO, EN %		
	0.80	1.00	1.20
5	-.002	.000	.001
10	-.015	-.018	-.018
30	-.004	-.007	-.007
60	-.009	-.007	-.007
120	-.012	-.005	-.004
180	-.003	-.005	-.002
240	-.013	-.017	-.024
360	-.004	-.009	-.004
		-.001	-.017

TABLA 10.- DIFERENCIAS ENTRE LOS CONTENIDOS MEDIOS DE CARBONO EXPERIMENTALES Y CALCULADOS CON LA ECUACION [58], PARA LAS LAMINAS DE 0.210mm DE ESPESOR Y 925ac.

TIEMPO (EN S)	POTENCIALES DE CARBONO, EN %		
	0.80	1.00	1.20
5	-.003	-.001	-.001
30	-.009	-.007	-.006
45	-.005	-.000	-.000
60	-.009	-.001	-.001
180	-.003	-.002	-.000
480	-.002	-.001	-.004
720	-.002	-.007	-.011
900	-.002	-.010	-.023
1200	-.003	-.007	-.019

TABLA 11.- DIFERENCIAS ENTRE LOS CONTENIDOS MEDIOS DE CARBONO EXPERIMENTALES Y CALCULADOS CON LA ECUACION [58], PARA LAS LAMINAS DE 0.210mm DE ESPESOR Y 975 C.

TIEMPO (EN S)	POTENCIALES DE CARBONO, EN %		
	0.80	1.00	1.20
45	-.004	-.003	-.014
60	-.001	-.002	-.006
180	-.013	-.004	-.011
300	-.001	-.003	-.013
480	-.010	-.006	-.014
600	-.007	-.011	-.012
720	-.006	-.006	-.006
		-.002	-.012
		-.002	-.018



TABLA 12.- DIFERENCIAS ENTRE CONTENIDOS MEDIOS DE CARBONO EXPERIMENTALES Y CALCULADOS CON LA ECUACION [55], PARA LAS LAMINAS DE 0.066mm DE ESPESOR Y 925°C.

TIEMPO DE EXPOS. EN S	POTENCIAL DE CARBONO, EN %		
	0.80	1.00	1.10
5	-.024	-.023	-.023
10	-.035	-.041	-.044
20	-.013	-.017	-.022
30	-.008	-.012	-.015
60	-.003	-.006	-.010
120	-.003	-.004	-.008
180	-.003	-.007	-.012
240	-.017	-.010	-.005
360	-.006	-.005	-.010

TABLA 13.- DIFERENCIAS ENTRE CONTENIDOS MEDIOS DE CARBONO EXPERIMENTALES Y CALCULADOS CON LA ECUACION [55], PARA LAS LAMINAS DE 0.066mm DE ESPESOR Y 925°C.

TIEMPO DE EXPOS. EN S	POTENCIAL DE CARBONO, EN %		
	0.80	1.00	1.10
5	-.008	-.008	-.008
10	-.013	-.014	-.015
20	-.008	-.007	-.007
30	-.012	-.009	-.008
60	-.001	-.001	-.001
180	-.005	-.007	-.010
480	-.009	-.006	-.002
720	-.009	-.012	-.024
900	-.002	-.016	-.024
1200		-.010	-.016

TABLA 14.- DIFERENCIAS ENTRE CONTENIDOS MEDIOS DE CARBONO EXPERIMENTALES Y CALCULADOS CON LA ECUACION [55], PARA LAS LAMINAS DE 0.066mm DE ESPESOR Y 975°C.

TIEMPO DE EXPOS. EN S	POTENCIAL DE CARBONO, EN %		
	0.80	1.00	1.10
45	-.008	-.001	-.002
60	-.002	-.003	-.001
180	-.014	-.011	-.007
300	-.003	-.014	-.003
480	-.009	-.009	-.028
600	-.006	-.001	-.025
720	-.008	-.009	-.024