



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

**ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA**



T E S I S

**“ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE LAS CAPAS BORURADAS FORMADAS
SOBRE LA SUPERFICIE DE UN ACERO AISI 4150 ENDURECIDO A TRAVÉS
DEL TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO DE BORURIZACIÓN”**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN INGENIERÍA MECÁNICA**

**PRESENTA
FRANCISCO MEDEL GONZÁLEZ**

**ASESOR
DR. MARTÍN ORTIZ DOMÍNGUEZ**

Ciudad Sahagún, Hidalgo, Marzo 2019



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Escuela Superior de Ciudad Sahagún
Campus Sahagún



P.D.L.I.M. FRANCISCO MEDEL GONZÁLEZ
P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que el Jurado que le fue asignado a su trabajo de titulación denominado **"Estudio de la Cinética de las Capas Boruradas Formadas sobre la Superficie de un Acero AISI 4150 Endurecido a través del Tratamiento Termoquímico de Borurización"**, y que después de revisarlo han decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE	Mtro. Alberto Arenas Flores
PRIMER VOCAL	Dr. Martín Ortiz Domínguez
SEGUNDO VOCAL	Mtro. Arturo Cruz Avilés
TERCER VOCAL	Dr. Miguel Ángel Flores Rentería
SECRETARIO	Mtra. Yira Muñoz Sánchez
PRIMER SUPLENTE	Dr. Justo Fabián Montiel Hernández
SEGUNDO SUPLENTE	Mtro. Julio César Lozano Rodríguez

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
"AMOR, ORDEN Y PROGRESO"
Cd. Sahagún, Hgo., a 6 de marzo de 2019

M. en C. Yira Muñoz Sánchez
Coordinadora de la Licenciatura en Ingeniería Mecánica



Carretera Ciudad Sahagún-Otumba s/n, Zona
Industrial Ciudad Sahagún, Tepeapulco, Hidalgo,
C. P. 43990
Teléfono: 52 (771) 71 720 00 ext 5300
jorge_zuno@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx



Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento a mis padres, al Sr. J. Guadalupe Medel Duarte y la Sra. Herlinda González Cano, quienes me han inspirado y guiado por un buen camino, gracias padres por estar en mi vida debo decir que me siento orgulloso de ser su hijo.

A mis hermanos, Ignacio Medel y Rodolfo Medel por ser mi ejemplo de vida, por nunca dejarme solo, por apoyarme en mis estudios y en cada aspecto de mi vida.

A mi pareja Angélica Marisol Ortiz por estar en cada momento clave de los últimos años, gracias por brindarme tu amor incondicional.

A mis compañeros de la licenciatura, en especial a mi amigo Ángel Jesús Morales Robles, con quien entendí el valor de la amistad y el trabajo en equipo.

A mis maestros de licenciatura, especialmente al Mtro. Arturo Cruz Avilés y al Mtro. Luis Enrique Martínez Martínez, por todo su apoyo, guía y consejos durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Martín Ortiz Domínguez, por enseñarme el valor de la ciencia y el desarrollo de tecnología, gracias por la confianza, y sobre todo gracias por su tiempo, el cual con nada voy a poder pagar.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, mi Alma Mater durante mis estudios de preparatoria y de licenciatura, institución de la cual estoy agradecido por la formación en el ámbito profesional y como un miembro funcional de la sociedad.



Resumen

En este trabajo de investigación se estudió la cinética de crecimiento de las capas de boruro de hierro (Fe_2B) formadas sobre la superficie de un acero borurado AISI 4150, a través de la solución exacta de la segunda ley de Fick en el rango de temperaturas de 1123-1273 K para cada tiempo de tratamiento de 2, 4, 6 y 8 h. Las capas boruradas con morfología aserrada fueron obtenidas mediante el tratamiento termoquímico de borurización.

Se estableció una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento (Fe_2B /substrato). Asimismo, se asumió que el crecimiento del espesor de las capas obedece la ley de crecimiento parabólico ($v^2 = 4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}} t$) y con ello se pudo estimar el coeficiente de difusión del boro ($D_{\text{Fe}_2\text{B}}$). Para validar el modelo de difusión propuesto, se hizo una comparación de los espesores obtenidos experimentalmente y los estimados por el modelo de difusión para diferentes condiciones de tiempo y temperatura de tratamiento.

Finalmente, la caracterización mecánica, se llevó a cabo empleando pruebas de microdureza con un microdurómetro Vickers, para evaluar el gradiente de dureza a lo largo de la capa borurada. Asimismo, la caracterización fisicoquímica se llevó a cabo mediante ensayos de microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), y difracción de rayos X (DRX).

Palabras clave: modelo de difusión, borurización, coeficiente de difusión, caracterización mecánica, caracterización fisicoquímica.



Abstract

In this work the growth kinetics of the iron boride (Fe_2B) layers formed on the surface of borided AISI 4150 steel was studied, through the exact solution of Fick's second law in the temperature range of 1123-1273 K for each treatment time of 2, 4, 6 and 8 h. The borided layers with sawn morphology were obtained by the powder pack boriding process.

In the model of diffusion established an equation of mass balance at the growth interface (Fe_2B /substrate). In the diffusion model (transient), it was assumed that the growth of the boride layer obeys the parabolic growth law ($x^2 = 4D_{\text{Fe}_2\text{B}}t$) and under these assumptions, the diffusion coefficient ($D_{\text{Fe}_2\text{B}}$) can be estimated. The present model was extended to predict the thickness of each boride layers and verified experimentally for the different boriding conditions.

Finally, the mechanical characterization was carried out microhardness tests using a Vickers microdurometer, to evaluate the hardness gradient along the borided layer. Also, the physicochemical characterization was carried out by Optical and Scanning Electronic Microscopy, Energy Dispersive Spectroscopy and X Ray Diffraction.

Keywords: diffusion model, boriding, diffusion coefficient, mechanical characterization, physicochemical characterization.



Índice

Introducción.....	1
Antecedentes.....	7
Estudio del problema.....	10
Propuesta de solución.....	11
Justificación.....	12
Objetivo general.....	13
Objetivos específicos.....	13
Metodología.....	14
Estructura de la tesis.....	15
Aportaciones.....	16
Alcance.....	17
Limitaciones.....	17
Referencias.....	18
 Capítulo 1 . Estado del arte.....	23
Nomenclatura del capítulo.....	24
1.1. Tratamientos termoquímicos.....	25
1.1.1. Etapas del proceso termoquímico.....	33
1.2. Difusión de átomos.....	34
1.2.1. Mecanismos de formación de las capas difusivas.....	40
Referencias.....	44



Capítulo 2 . Borurización	47
Nomenclatura del capítulo	48
2.1. Generalidades de la borurización.....	49
2.2. Ventajas del tratamiento de borurización	55
2.3. Desventajas del tratamiento de borurización	57
2.4. Espesores de capa aconsejables dependiendo de la aplicación	58
2.5. Características mecánicas de las capas boruradas	59
2.5.1. Resistencia al desgaste de las capas boruradas.....	60
2.6. Aplicación del tratamiento de borurización en pasta en herramientas de corte	61
2.6.1. Comportamiento de los herramientas de corte endurecidos por borurización.....	63
2.7. Resistencia a la corrosión de las capas boruradas	67
2.8. Esfuerzos residuales producidos por el proceso de borurización	68
2.9. Influencia de los elementos de aleación en el crecimiento de las capas boruradas.....	69
Referencias	81
 Capítulo 3 . Teoría de difusión: Leyes de Fick.....	85
Nomenclatura del capítulo	86
3.1. Leyes de difusión por transferencia de masa.....	89
3.2. Equilibrio	90
3.3. La energía libre de Gibbs en aleaciones binarias	92
3.4. Determinación de la frecuencia de saltos w	99



3.5. Relación de saltos atómicos con el coeficiente de difusión	101
Referencias	111
 Capítulo 4 . Cinética de crecimiento de las capas boruradas Fe_2B , con dependencia en el tiempo	113
Nomenclatura del capítulo	114
4.1. Introducción	115
4.2. Modelo de difusión.....	116
Referencias	134
 Capítulo 5 . Implementación del tratamiento termoquímico de borurización y análisis de resultados.....	139
Nomenclatura del capítulo	140
5.1. Procedimiento experimental	141
5.1.1. Borurización en polvo.....	141
5.1.2. Preparación metalográfica	149
5.1.3. Difracción de rayos X	151
5.1.4. Medición de la capa borurada	156
Referencias	157
 Capítulo 6 . Presentación y discusión de resultados.....	159
Nomenclatura del capítulo	160
6.1. Resultados y discusiones	161
6.1.1. Microscopía óptica	161



6.1.2. Microscopía electrónica de barrido	165
6.1.3. Electrones retrodispersados (EDS)	167
6.1.4. Análisis de la difracción de rayos X	169
6.1.5. Etapas de crecimiento de los boruros de hierro (etapa 1 de crecimiento)	170
6.1.6. Crecimiento de los cristales Fe_2B dentro del substrato (etapa 2 de crecimiento)	177
6.1.7. Estimación de la energía de activación del boro con el modelo dependiente del tiempo (estado transitorio)	178
6.1.8. Validación experimental del modelo matemático de difusión	184
6.1.9. Microdureza Vickers	185
Referencias	200
Conclusiones	203
Trabajos futuros	205



Índice de figuras

Figura (a) Cigüeñal. Fuente: Autoría propia.	4
Figura (b) Engrane. Fuente: Autoría propia.	4
Figura (c) Eje. Fuente: Autoría propia.....	5
Figura (d) Mesa rotatoria. Fuente: Bilbao Exhibition Centre, (2018).	5
Figura (e) Esquema de una válvula de escape refrigerada por sodio. Fuente: Autoría propia.....	6
Figura (f) Piñón-cremallera. Fuente: Autoría propia, (2014).....	6
Figura 1.1 Clasificación general de los tratamientos termoquímicos. Fuente: Autoría Propia.	25
Figura 1.2 Reacciones en el medio saturante. Fuente: Autoría propia.....	33
Figura 1.3 Reacciones en el límite de separación de las fases. Fuente: Autoría propia.	34
Figura 1.4 Difusión de átomos. Fuente: Autoría propia.	35
Figura 1.5 Esquema de la capa difusiva. Fuente: Autoría propia.	37
Figura 1.6 Mecanismos de difusión 1) Simple intercambio entre átomos vecinos, 2) Anillo de zener o intercambio cíclico, 3) Movimiento por vacantes, 4) Movimiento simple intersticial 5) Mecanismo mixto, 6) Movimiento “craudiónico”. Fuente: Autoría Propia.	40
Figura 1.7 Diagrama de equilibrio y difusión. Fuente: Autoría propia.....	42
Figura 2.1 Reacciones del sustrato con el medio borurante. Fuente: Autoría propia.	49
Figura 2.2 Durezas superficiales, unidades en Vickers, obtenidas por diferentes métodos de endurecimiento superficial. Fuente: Rodríguez, 2010.	51



Figura 2.3 Ejemplos de componentes sometidos al proceso de borurado, a) cojinetes, b) anillos para las bombas de extracción de petróleo, c) émbolos para la industria del vidrio, d) válvulas de bola. Fuente: Hernández, 2010.	54
Figura 2.4 Concentración de esfuerzos residuales en la interfase de crecimiento FeB/Fe ₂ B: (a) Grieta producida por un choque térmico y (b) Grieta producida por impacto mecánico-microindentación Vickers. Fuente: Ortiz, 2013.	55
Figura 2.5 Prueba de microdureza Vickers de la sección transversal de un acero borurado AISI M2 endurecido a 1273 K con 8 h de tiempo de tratamiento. Fuente: Campos, Ortiz, Tapia, Rodríguez, Jiménez and Chavez, 2012.	59
Figura 2.6 Micrografía de la sección transversal de un hierro Armco borurado. Microgrietas en la vecindad de una porosidad. Fuente: Kulka, Pertek, Klimek, 2006.	60
Figura 2.7 Buriles de acero AISI M2 recubiertas por pasta de carburo de boro para ser sometidas al tratamiento de borurización. Fuente: Campos, Farah, López, Bermúdez, Rodríguez, Villa, 2008.	61
Figura 2.8 Buriles fabricados de acero AISI M2 recubiertas por pasta de carburo de boro para ser sometidas al tratamiento de borurización. Fuente: Campos, Farah, López, Bermúdez, Rodríguez, Villa Velázquez, 2008.	62
Figura 2.9 (a) Desgaste por flanco producido en un acero borurado grado herramienta con parámetros experimentales de 1173 K, 4 mm de espesor de pasta y una velocidad de corte de 60 m/min (5X), (b) Mismo perfil 10X, (c) Falla en la punta de la herramienta (20X). Fuente: Campos, Farah, López, Bermúdez, Rodríguez, Villa, 2008.	66
Figura 2.10 Morfología aserrada de una capa borurada aislada por ataque con ácido clorhídrico durante 16 h. Fuente: Fichtl, 1981.	68
Figura 2.11 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con	



una temperatura de tratamiento de 1123 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. Fuente: Autoría propia..... 71

Figura 2.12 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 4150, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. Fuente: Autoría propia..... 72

Figura 2.13 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1025, con una temperatura de tratamiento de 1223 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. Fuente: Autoría propia..... 73

Figura 2.14 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1518, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. Fuente: Autoría propia..... 74

Figura 2.15 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 12L14, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. Fuente: Autoría propia..... 75

Figura 2.16 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 9840, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. Fuente: Autoría propia..... 76

Figura 2.17 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1026, con una temperatura de tratamiento de 1223 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. Fuente: Autoría propia..... 77

Figura 2.18 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI T1, con una



temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. Fuente: Autoría propia. 78

Figura 2.19 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI O1, con tiempo de tratamiento de 6 h durante diferentes temperaturas de tratamiento: (a) 1123 K, (b) 1173 K, (c) 1223 K y (d) 1273 K. Fuente: Autoría propia. 79

Figura 2.20 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI H13, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. Fuente: Autoría propia. 80

Figura 3.1 Adolf Fick (1829-1901). Fuente: Oxford Reference, 2018 89

Figura 3.2 Variación de la energía libre de Gibbs, el estado de equilibrio “A” está en equilibrio débilmente estable, la configuración “B” se encuentra en equilibrio inestable y la configuración “C” está en equilibrio fuertemente estable. Fuente: Autoría propia. 91

Figura 3.3 Energía libre del compuesto intersticial. Fuente: Autoría propia. 93

Figura 3.4 Variación de G_1 con composición X_A ó X_B . Fuente: Autoría propia. 93

Figura 3.5 $\Delta S_{\text{comp.inters.}}$ es la entropía del compuesto intersticial que aumenta al formar un mol de solución. Fuente: Autoría propia. 97

Figura 3.6 (D) Representación de la energía libre de red al momento de que un átomo se mueva de (A) a (C). Fuente: Autoría propia. 99

Figura 3.7 Representación esquemática de la difusión unidireccional de átomos en una red cristalina. Fuente: Autoría propia. 102

Figura 3.8 Consideración de un átomo intersticial en una celda cúbica cristalina. Fuente: Autoría propia. 103

Figura 3.9 Gráfica de pendiente de $\ln D$ vs. $1/T$. Fuente: Autoría propia. 107



Figura 3.10 Esquematzación de la segunda Ley de Fick. Fuente: Autoría propia.	108
Figura 4.1 Perfil de concentración de boro en la capa Fe_2B . Fuente: Autoría propia.	119
Figura 4.2 Balance de masa de la fase Fe_2B . Fuente: Autoría propia.	127
Figura 4.3 Descripción gráfica del método de Newton-Raphson. Fuente: Autoría propia.	131
Figura 4.4 Pendientes relativas respecto a cada temperatura de tratamiento. Fuente: Autoría propia.	132
Figura 5.1 Sección del lingote de acero AISI 4150. Fuente: Autoría propia.	145
Figura 5.2 Probeta de acero AISI 4150. Fuente: Autoría propia.	145
Figura 5.3 Dispositivo montador de probetas. Fuente: Autoría propia.	146
Figura 5.4 Pulidora Buehler. Fuente: Autoría propia.	146
Figura 5.5 Contenedor para tratamiento de borurización. Fuente: Autoría propia.	147
Figura 5.6 Mufla con atmósfera controlada para tratamiento termoquímico. Fuente: Autoría propia.	149
Figura 5.7 Pulidora Phoenix Beta. Fuente: Autoría propia.	150
Figura 5.8 Ataque químico. Fuente: Autoría propia.	150
Figura 5.9 Microscopio metalográfico marca Olympus GX51 Fuente: Olympus, 2013.	151
Figura 5.10 Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta Fuente: Universidad Politécnica de Cartagena, s.f.	151



Figura 5.11 Difractómetro Inel, modelo EQUINOX 2000. Fuente: Autoría propia.	152
Figura 5.12 Esquemización del funcionamiento de un difractómetro de rayos X. Fuente: Autoría propia.	153
Figura 5.13 Interferencias de acuerdo al ángulo de desviación (2θ). Fuente: Autoría propia.	155
Figura 5.14 Estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo de la fase Fe_2B , donde $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y $a = b (\neq c)$, con $a = 0.5109 \text{ nm}$ y $c = 0.4249 \text{ nm}$. Fuente: Autoría propia.	155
Figura 5.15 Medición de capas boruradas. Fuente: Autoría propia.	156
Figura 6.1 Morfología aserrada de la capa Fe_2B formada en la superficie del acero AISI 4150 a una temperatura de 1123 K, para: a) 2 h; b) 4 h; c) 6 h y d) 8 h de tiempo de tratamiento. Fuente: Autoría propia.	161
Figura 6.2 Morfología aserrada de la capa Fe_2B formada en la superficie del acero AISI 4150 a una temperatura de 1173 K, para: a) 2 h; b) 4 h; c) 6 h y d) 8 h de tiempo de tratamiento. Fuente: Autoría propia.	162
Figura 6.3 Morfología aserrada de la capa Fe_2B formada en la superficie del acero AISI 4150 a una temperatura de 1223 K, para: a) 2 h; b) 4 h; c) 6 h y d) 8 h de tiempo de tratamiento. Fuente: Autoría propia.	163
Figura 6.4 Morfología aserrada de la capa Fe_2B formada en la superficie del acero AISI 4150 a una temperatura de 1273 K, para: a) 2 h; b) 4 h; c) 6 h y d) 8 h de tiempo de tratamiento. Fuente: Autoría propia.	164
Figura 6.5 Fotomicrografías obtenidas con Microscopía Electrónica de Barrido en la sección transversal de las muestras boruradas del acero AISI 4150 a la temperatura de 1173 K durante diferentes tiempos de tratamiento: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h, and (d) 8 h. Fuente: Autoría propia.	166



- Figura 6.6** Micrografías SEM de las secciones transversales de la imagen de microestructura de la capa de boruro AISI 4150 obtenida a 1173 K con un tiempo de exposición de 2 h, (a) y (b) espectro EDS de la muestra borurada. Fuente: Autoría propia..... 168
- Figura 6.7** Difractograma del acero borurado AISI 4150. Fuente: Autoría propia. 170
- Figura 6.8** Muestra de hierro con un tiempo de tratamiento de 1 h a la temperatura de 1123 K en contacto con potencial químico de boro bajo (ver Tabla 6.1): (a) imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido de cristales de B_4C (áreas oscuras) en la superficie del sustrato y cristales acirculares de Fe_2B creciendo sobre la superficie del metal en las zonas de contacto B_4C -metal; (b) detalles del crecimiento de los cristales Fe_2B en (a), después de la remoción de las partículas de carburo de boro. Fuente: Autoría propia. 172
- Figura 6.9** Direcciones y planos cristalográficos. Fuente: Autoría propia..... 173
- Figura 6.10** Proyección de los átomos de hierro Fe sobre el plano perpendicular (001) en el cual un salto atómico de B lleva a cabo en la fase Fe_2B . Fuente: Autoría propia..... 174
- Figura 6.11** Metalografía de una sección transversal de una muestra de hierro puro donde se puede apreciar cavidades en la superficie debido al crecimiento de cristales Fe_2B dentro del sustrato. Fuente: Autoría propia. 175
- Figura 6.12** Representación esquemática de las etapas del crecimiento termoquímico de los cristales Fe_2B : etapa 1, crecimiento sobre la superficie del material; etapa 2, crecimiento en el interior del material; etapa 3, el crecimiento profundo conduce a una fuerte orientación preferencial (002). Fuente: Autoría propia. 176
- Figura 6.13** Micrografías con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de cristales Fe_2B creciendo en la superficie del metal, donde (a) detenido, o



(b) forzado a cambiar de dirección como consecuencia de estar en contacto con cristales adyacentes. Fuente: Autoría propia..... 178

Figura 6.14 Espesor al cuadrado de la capa borurada Fe_2B (v^2) vs. Tiempo de borurización (t) para diferentes temperaturas. Fuente: Autoría propia. 179

Figura 6.15 Representación del tiempo de tratamiento. Fuente: Autoría propia. 181

Figura 6.16 Sección transversal de acero AISI 4150 con $t_0^{Fe_2B} = 32.50$ min. Fuente: Autoría propia..... 181

Figura 6.17 Las pendientes del gráfico de $\ln D_{Fe_2B}$ vs $1/T$ determinan la energía de activación Q_{Fe_2B} . Fuente: Autoría propia. 183

Figura 6.18 Microdurómetro Vickers, empleado para las pruebas de dureza en las capas boruradas. Fuente: Autoría propia. 188

Figura 6.19 Representación del espaciamiento mínimo entre microindentaciones. Fuente: Autoría propia..... 189

Figura 6.20 Ensayo de dureza Vickers. Fuente: Autoría propia..... 190

Figura 6.21 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1123 K durante 2 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1123 K, durante 2 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.2 N. Fuente: Autoría propia. 192

Figura 6.22 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1123 K durante 4 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1123 K, durante 4 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.2 N. Fuente: Autoría propia. 192

Figura 6.23 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1123 K durante 6 h de tiempo de



exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1123 K, durante 6 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.2 N. Fuente: Autoría propia. 193

Figura 6.24 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1123 K durante 8 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1123 K, durante 8 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.2 N. Fuente: Autoría propia. 193

Figura 6.25 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1173 K durante 2 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1173 K, durante 2 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. Fuente: Autoría propia. 194

Figura 6.26 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1173 K durante 4 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1173 K, durante 4 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. Fuente: Autoría propia. 194

Figura 6.27 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1173 K durante 6 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1173 K, durante 6 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. Fuente: Autoría propia. 195

Figura 6.28 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1173 K durante 8 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1173 K, durante 8 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. Fuente: Autoría propia. 195



Figura 6.29 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1223 K durante 2 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1223 K, durante 2 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. Fuente: Autoría propia. 196

Figura 6.30 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1223 K durante 4 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1223 K, durante 4 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. Fuente: Autoría propia. 196

Figura 6.31 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1223 K durante 6 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1223 K, durante 6 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. Fuente: Autoría propia. 197

Figura 6.32 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1223 K durante 8 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1223 K, durante 8 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. Fuente: Autoría propia. 197

Figura 6.33 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1273 K durante 2 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1273 K, durante 2 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. Fuente: Autoría propia. 198

Figura 6.34 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1273 K durante 4 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro



formado a la temperatura de tratamiento de 1273 K, durante 4 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.5 N. Fuente: Autoría propia. 198

Figura 6.35 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1273 K durante 6 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1273 K, durante 6 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.5 N. Fuente: Autoría propia. 199

Figura 6.36 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1273 K durante 8 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1273 K, durante 8 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.5 N. Fuente: Autoría propia. 199



Índice de tablas

Tabla 1.1 Microdurezas en unidades Vickers HV de distintos materiales producidas por diferentes tratamientos térmicos y termoquímicos.....	26
Tabla 2.1 Punto de fusión y microdureza en diferentes fases de boruro de hierro formadas durante el borurado en diferentes materiales (Díaz del Castillo, 2007). 52	
Tabla 2.2 Aplicaciones industriales de diferentes aceros borurados (Rodríguez, 2010).	53
Tabla 2.3 Valores comunes de pendientes para herramientas de corte.	64
Tabla 2.4 Comportamiento de herramientas endurecidas por el tratamiento de borurización en comparación con herramientas no tratadas termoquímicamente (ver ecuación (2.1)).	66
Tabla 5.1 Composición química del acero AISI 4150 (Azo Materials, 2012).....	141
Tabla 6.1 Potenciales químicos de carburo de boro (B_4C).....	171
Tabla 6.2 El parámetro de crecimiento normalizado al cuadrado y las constantes de crecimiento como una función de la temperatura de borurización.....	180
Tabla 6.3 Coeficientes de difusión (D_{Fe_2B}).	182
Tabla 6.4 Comparación de los espesores de capa obtenidos experimentalmente y los estimados por la ecuación (6.2).	184



Introducción

En la actualidad las exigencias tecnológicas ponen de manifiesto la necesidad de disponer de materiales metálicos con elevadas prestaciones cuando son sometidos a condiciones de servicio críticas, como por ejemplo, las matrices metálicas empleadas en los procesos metalúrgicos de trabajo en frío y en caliente donde los materiales necesitan alta tenacidad y elevada dureza superficial, especialmente a alta temperatura. Los tratamientos térmicos superficiales generalmente tienen por objeto el endurecimiento de la superficie de los metales y por consiguiente, el aumento de la resistencia al desgaste, conservando la ductilidad y tenacidad del núcleo (Davis, 2002).

El endurecimiento superficial del acero puede ser conseguido, fundamentalmente mediante dos procedimientos, el primero de ellos se le conoce como tratamiento termoquímico en el cual se modifica la composición química de la superficie mediante la difusión de algún elemento químico como puede ser carbono, nitrógeno, boro, azufre, entre otros; el segundo es conocido simplemente como tratamiento superficial en el cual es modificada sólo la microestructura de la superficie (Davis, 2002; Sinha, 1991).

Los tratamientos más comunes son carburización, nitruración, carbonitruración y borurización o boruración (Davis, 2002). Estos procesos se aplican comúnmente a piezas de acero de bajo carbono para lograr una capa exterior dura, resistente al desgaste reteniendo un núcleo tenaz y dúctil.

Una de las principales razones para endurecer el acero es retardar el desgaste en superficies. El temple superficial se realiza calentando la capa superficial del acero hasta una temperatura superior al punto crítico, para austenitización, y con el enfriamiento posterior a una velocidad superior a la crítica para obtención de la martensita. El objetivo fundamental del temple superficial es aumentar la dureza superficial, la resistencia al desgaste y el límite de fatiga de la pieza que se trata. El núcleo de la pieza se conserva dúctil y tenaz y soporta las cargas de impacto.



Los aceros de medio y alto carbono pueden endurecerse en la superficie por endurecimiento mediante flama, por inducción y en electrolito.

En los últimos 10 años se ha fortalecido la investigación básica y aplicada en el endurecimiento superficial de materiales metálicos ya sean aleaciones ferrosas y no ferrosas. El impacto de los tratamientos superficiales en México se refleja en el continuo establecimiento de nuevas industrias, centros tecnológicos y grupos de investigación que tratan de cubrir las necesidades del mercado. El estudio de todos estos procesos ha despertado un enorme interés en los últimos años, tanto a nivel académico como industrial, debido sobre todo al continuo crecimiento de las aplicaciones industriales. Entre los sectores que se ven beneficiados se encuentran los sectores manufacturero, mecánico, automotriz, aeronáutico, energético, químico y bioquímico, electrónico, biomédico, entre otros.

Aunque ya en la industria metalmecánica existen procesos como la nitruración, carburización o cementación, carbonitruración; el tratamiento termoquímico de borurización ha tenido un desarrollo importante en los últimos años en muchos sitios del mundo, debido a que su implementación permite que las piezas puedan ser usadas en aplicaciones más exigentes, particularmente en lo referente a su resistencia al desgaste y al incremento de su vida útil respecto a aquellas a las que se ha aplicado otro tipo de proceso termoquímico. (Brakman, Gommers & Mittemeijer, 1989; Sinha, 1991; Stewart, 1997; Yoon, Jee & Lee, 1999; Davis, 2002).

Son susceptibles de aplicarles el tratamiento de borurización todos los tipos de acero excepto los de alto contenido en aluminio y silicio. Las piezas tratadas deberán templarse y revenirse después del tratamiento (Sinha, 1991). El propósito de este proceso es aplicarlo en la superficie de aleaciones ferrosas y no ferrosas para modificar sus propiedades químicas y mecánicas tales como la resistencia a la abrasión, al desgaste, a la corrosión y límite de fatiga.



En la borurización se difunden átomos de boro (B) en una matriz de Hierro (Fe) y subsecuentemente se forman fases del tipo $(Fe^1, M) B$ y $(Fe, M)_2 B_1$ donde M son los elementos de aleación presentes en el sustrato y que difunden en las capas de boruro de hierro (Brakman, Gommers & Mittemeijer, 1989). Este tratamiento también puede dar solución a numerosos problemas en piezas que se encuentran sometidas a estados de corrosión y desgaste.

En el componente sometido a tratamiento de borurización, se pueden formar una fase Fe_2B^2 o dos fases boruradas FeB^3/Fe_2B . Por ello, la estimación del espesor de la capa de boruro de hierro formada sobre la superficie del sustrato, permite la optimización y la automatización del proceso de borurización sólida, en donde el conocimiento de los parámetros experimentales como lo es el tiempo, la temperatura de tratamiento y el potencial químico es esencial (Anthymidis, Stergioudis & Tsipas, 2001; Anthymidis, Stergioudis & Tsipas, 2002; Anthymidis, Zinoviadis, Roussos & Tsipas, 2002; Batsch & Leonhardt, 1999; Bourithis & Papadimitriou, 2003; Bourithis, Papaefthymiou & Papadimitriou, 2002; Brakman, Gommers & Mittemeijer, 1989; Cabeo, Laudien, Biemer, Rie & Hoppe, 1999; Davis, Wilbur, Williamson, Wei & Vajo, 1998; Gidikova, 1999; Keddani, Ortiz, Campos, & Martínez, 2010; Kulka & Pertek, 2003; Kulka & Pertek, 2003; Lee, Kim & Kim, 2004; Lei, Jiang & Liu, 1990).

La selección del acero AISI 4150, es debido al amplio espectro de propiedades útiles en piezas que son sometidas a esfuerzos a un bajo costo. Al templearlo se logra una gran dureza tanto en la superficie como en el núcleo, teniendo además

¹El hierro es un elemento químico de número atómico 26 situado en el grupo 8, periodo 4 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es Fe y tiene una masa atómica de 55, 847 u.

²Diboruro de hierro, forman una estructura cristalina tetragonal. Los átomos de boro están separados unos de otros y la distancia B-B más corta es 213 pm. La distancia Fe-B es 218 pm y la distancia Fe-Fe es 240-272 pm. Los boruros de hierro tienen propiedades de la cerámica como la alta dureza y propiedades de los metales, como la conductividad térmica y la conductividad eléctrica.

³Monoboruro de hierro, tiene cadenas zig-zag de átomos de boro que están formadas por siete átomos de hierro. Forman una estructura cristalina ortorrómbica. La distancia de enlace simple B-B es 178 pm, la distancia Fe-B es 215-220 pm y la distancia Fe-Fe es 240-272 pm.

un comportamiento muy homogéneo, de igual manera también tienen una muy buena resistencia al desgaste. En las Figuras (a), (b), (c), (d), (e) y (f), se presentan las aplicaciones más importantes de este acero.

- Cigüeñales

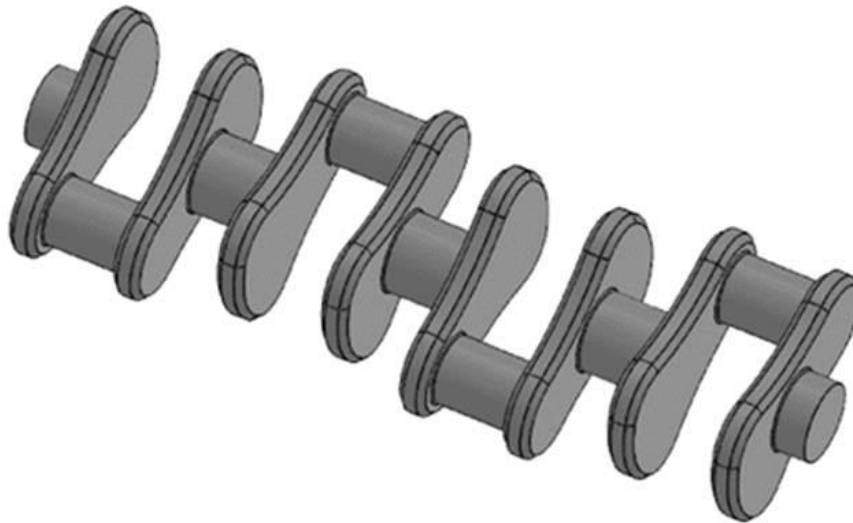


Figura (a) Cigüeñal. **Fuente:** Autoría propia.

- Engranés

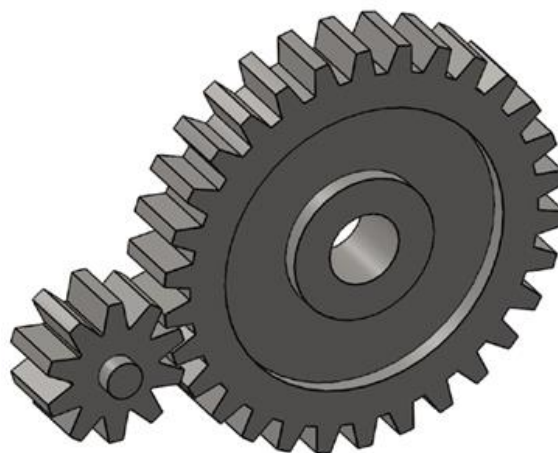


Figura (b) Engrane. **Fuente:** Autoría propia.

- Ejes

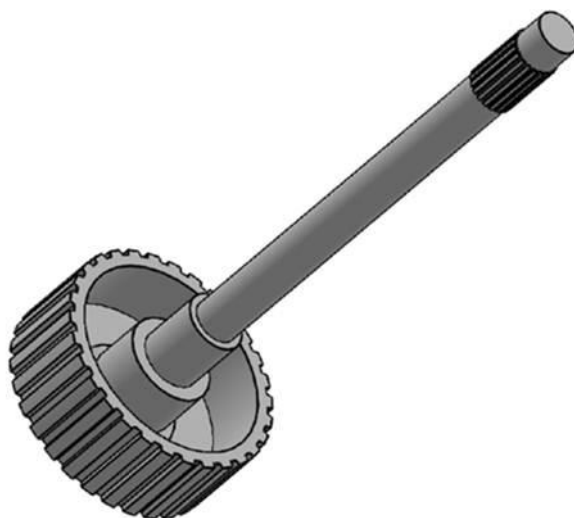


Figura (c) Eje. **Fuente:** Autoría propia.

- Mesas rotatorias

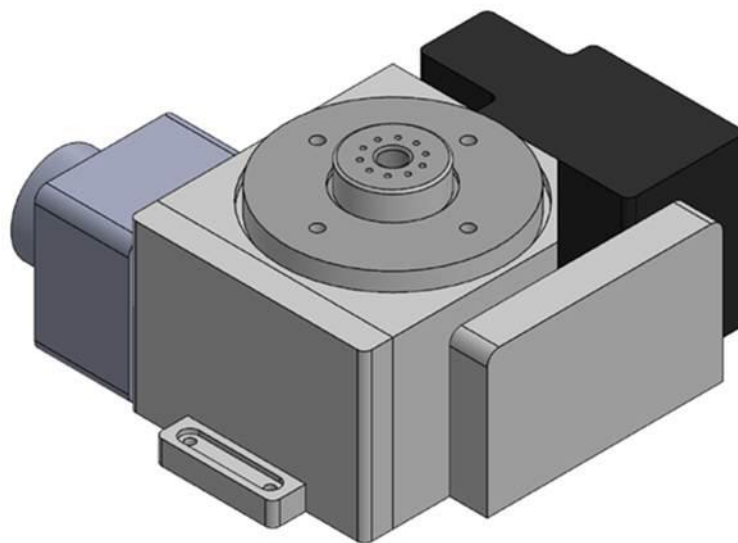


Figura (d) Mesa rotatoria perfeccionada TC/NC. **Fuente:** Bilbao Exhibition Centre, 2018.

- Válvulas

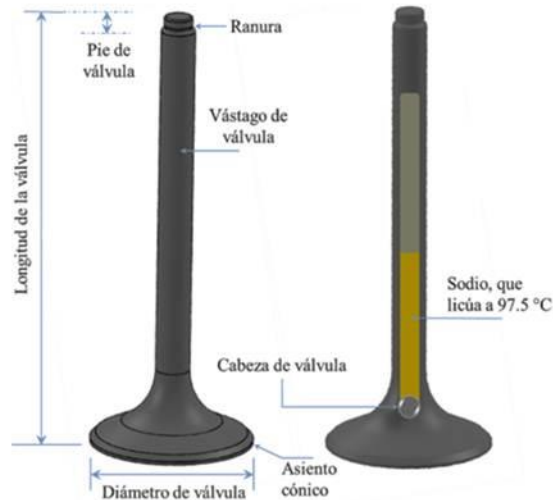


Figura (e) Esquema de una válvula de escape refrigerada por sodio. **Fuente:** Aficionados a la mecánica, 2014.

- Cremalleras

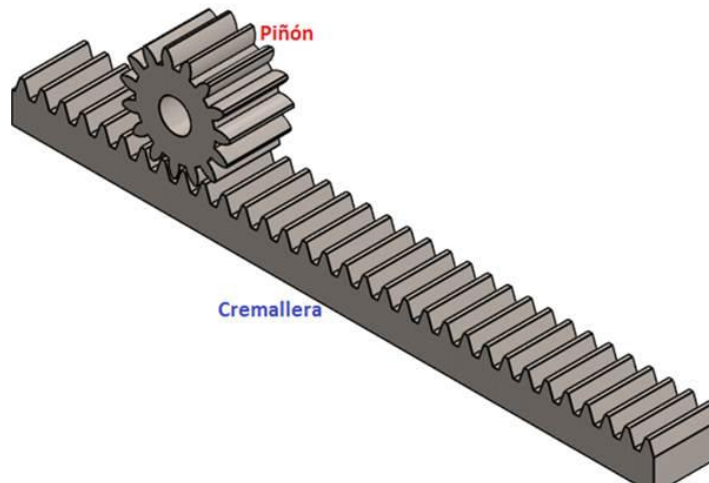


Figura (f) Piñón-cremallera. **Fuente:** Autoría propia.

También es utilizada en piezas forjadas grado herramienta, llaves de mano, destornilladores, espárragos, árboles de levas, flechas hechas para mecanismos hidráulicos, etc.



Antecedentes

El tratamiento termoquímico de borurización ha sido objeto de estudio con el creciente interés de optimizar y automatizar dicho proceso en aplicaciones industriales con la finalidad de sustituir algunos aceros por otros de menor costo y/o que presenten mejores propiedades físicas, mecánicas y químicas superficialmente (Löbig & Hunger, 1997; Maragoudakis, Stergioudis, Omar, Pavlidou & Tsipas, 2002).

En la actualidad muchas empresas se encuentran inmersas en proyectos de mejora u optimización de procesos y automatización de estos, con el fin de lograr óptimos niveles de eficiencia y efectividad al menor costo posible que les permita ser competitivos, rentables y se diferencien de su competencia por su calidad de procesos y servicio al cliente. En consecuencia, durante la ejecución de un proceso intervienen personas, recursos tecnológicos, materiales, tiempo, infraestructura física entre otros. La buena o mala utilización de estos recursos determina al final el grado de satisfacción del cliente final y como consecuencia la rentabilidad de la empresa.

Los estudios realizados se basan principalmente en la cinética de crecimiento y caracterización mecánica de los compuestos formados.

Campos et al., (2003) estimó el coeficiente de difusión del boro D_{Fe_2B} en la capa Fe_2B formada en la superficie de un hierro puro ARMCO®. El modelo cinético fue establecido con la idea propuesta por Backman et al., (1989), que asume la dirección unidireccional del boro en la capa borurada, y dicho crecimiento obedece la ley de crecimiento parabólico $v^2 = kt$ siendo v el espesor de capa y k la constante de crecimiento y t el tiempo de exposición. La ecuación de balance de masa se expresa como:

$$C_{Fe_2B} = D_{Fe_2B} (C_b - C_c) = k(C_c - bC_0). \quad (1.1)$$



Donde C_{Fe_2B} es el perfil de concentración del boro en la capa Fe_2B , C_b la concentración del boro en la superficie del material, C_c la concentración del boro en la interface Fe_2B /substrato, $C_0 \approx 0$ es la concentración de boro en el substrato, b es el volumen específico entre el substrato y la capa Fe_2B , D_{Fe_2B} es el coeficiente de difusión del boro en la capa Fe_2B .

El valor obtenido del coeficiente de difusión D_{Fe_2B} del boro en la capa Fe_2B es representado por la siguiente expresión:

$$D_{Fe_2B} = 1.311 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{151 \times 10^3 \text{ kJ}}{RT}\right) (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}), \text{ para } 1223 \text{ K} \leq T \leq 1323 \text{ K} \quad (1.2)$$

Donde la energía de activación es: $Q = 151 \text{ kJ/mol}$.

Otra aportación hecha por Oliveira et al., (2010) para el acero borurado AISI D2, en la cual las capas FeB y Fe_2B fueron formadas a través del tratamiento de borurización en sales considerando temperaturas de 1123 y 1273 K con un tiempo de exposición constante de 4h.

El crecimiento de las capas boruradas se calculó mediante la expresión:

$$d = kt^{1/2} \quad (1.3)$$

Donde d es el espesor de capa, k es la constante de crecimiento parabólico y t es el tiempo de tratamiento. La caracterización fue realizada por Microscopía Óptica, Microdureza Vickers, Difracción de Rayos X (XRD) y Espectroscopia Óptica por Descarga (GDOES)⁴. Las capas obtenidas son de morfología de diente de sierra en la interface del substrato, espesores de capa de 60 a 120 μm y durezas en el rango de 1596-1744 HV.

⁴Glow Discharge Emission Spectrometry: Es una técnica analítica que se emplea para la determinación cuantitativa de la concentración de los elementos en una muestra. Es una herramienta que permite realizar un análisis rápido y simultáneo de elementos en la superficie de los sólidos.



Sista et al. (2011), desarrollo el tratamiento de borurización electroquímico sobre la superficie de un acero AISI D2 sometidos a temperaturas de 1123, 1173, 1223, 1273 K con tiempos de exposición de 10 a 60 minutos por cada temperatura. El crecimiento de las capas formadas obedece a la ecuación (1.3), donde la constante de crecimiento k está en función de la difusión del boro y la temperatura de tratamiento, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \quad (1.4)$$

Siendo k_0 una constante pre-exponencial, Q ⁵ la energía de activación, T la temperatura de tratamiento y R ⁶ la constante universal de gases ideales. Las capas boruradas se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y XRD, ensayos de dureza y adhesión.

Los resultados obtenidos son la formación de la capa Fe₂B con un espesor de 30 μm con 15 min de tratamiento, mientras que para un tiempo de 60 min se forman las capas FeB y Fe₂B con un espesor total de 60 μm , la dureza obtenida están en un rango de 14 a 22 GPa. La energía de activación requerida para producir la difusión de boro en las capas duras fue de 137 kJ/mol.

La caracterización mecánica de boruros de hierro ha tenido un interés particular en años recientes para determinar propiedades superficiales presentes en aceros sometidos al proceso de borurización. Técnicas de micro y nanoindentación instrumentada han sido aplicadas exitosamente en la caracterización de capas duras formadas en la superficie de diversos aceros, para evaluar algunas propiedades mecánicas tales como el módulo de elasticidad, la tenacidad a la fractura, los esfuerzos residuales, entre otros (Sinha, 1991; Sista, Kahvecioglu,

⁵Es la energía que necesita un sistema antes de poder iniciar un determinado proceso. La energía de activación suele utilizarse para denominar la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química dada.

⁶Es una constante física que relaciona entre sí diversas variables de estado gaseoso, estableciendo esencialmente una relación entre el volumen, la presión, la temperatura y la cantidad de materia.



Erylmaz, Erdermir & Timur, 2011; Stewart, 1997; Suwattananont, 2004; Yan & Su, 1995; Yoon, Jee & Lee, 1999; Yu, Khor, & Sundararajan, 2002).

Es importante mencionar que las técnicas en pasta y en polvo son capaces de ser procesadas en varias aplicaciones, mientras que las técnicas a base de líquidos o gases no se utiliza debido a su alta toxicidad (Suwattananont, 2004).

Estudio del problema

Diversa industrias manufactureras utilizan los recubrimientos de borurización para prolongar la vida útil de piezas que se encuentran en condiciones de alto desgaste y con esto aumentar su eficiencia de producción y reducir los costos de mantenimiento. Estos recubrimientos pueden ser un medio rentable para proteger la superficie de una pieza mecánica que esté sufriendo problemas de desgaste, corrosión a alta temperatura y acuosa, regulación térmica y degradación.

La ingeniería de superficies es un área de desarrollo que destaca en la búsqueda de soluciones para el incremento en la vida útil de componentes de máquinas e instalaciones industriales, ya que se disminuiría el cambio de piezas. El desarrollo de estas soluciones es válido tanto para los trabajos que involucran nuevos proyectos, como para los trabajos de mantenimiento, que pretenden maximizar los resultados de confiabilidad y disponibilidad de equipos e instalaciones.

En el mundo contemporáneo donde se busca mayor competitividad, hay dos factores de extrema relevancia, la alta productividad, un bajo impacto ambiental que supone el compromiso que se tiene con el medio ambiente y la conservación de los recursos no renovables.

El uso de la tecnología de endurecimiento superficial de borurización se ha incrementado debido a los altos costos de los materiales avanzados y a los crecientes requerimientos de ciclo de vida de los sistemas de alto desempeño, tomando en cuenta esto es posible usar un material económico como sustrato y aplicar un recubrimiento para protegerlo de la condición agresiva. La combinación resultante puede tener mejores propiedades físicas, químicas o costos más



económicos que el uso de un solo metal o aleación. Esto ha llevado al rápido desarrollo de la tecnología de recubrimientos para el uso en diversas aplicaciones de ingeniería.

Cabe mencionar que el boro se ha utilizado en diversas aplicaciones y estas reaccionan directamente con diversos metales para la producción de compuestos binarios, boruros metálicos duros y en diversas disposiciones de los átomos de boro. El boro también ha sido de interés ya que forma el compuesto binario nitruro de boro que es isoelectrónico con el carbono y se encuentra en dos estructuras: en capa suave y lubricante similar al grafito y de estructura tetraédrica muy dura y estable como el diamante.

En lo que respecta a la borurización, hay diversos procesos de aplicación de capas boruradas que son objeto de estudios para maximizar el rendimiento de trabajo. Por otro lado se puede decir que el boro se convierte en un eje vector para la formación de compuestos duros.

Propuesta de solución

El presente trabajo de investigación tiene como propósito fortalecer la investigación básica en el endurecimiento superficial de materiales metálicos, como es el caso del acero AISI 4150, a través del tratamiento termoquímico de borurización, el cual permitirá incrementar las propiedades superficiales mecánicas, físicas y químicas de este material.

Finalmente, se propone la optimización y automatización del tratamiento termoquímico de borurización, a través de un modelo matemático con dependencia en el tiempo y temperatura que estime el espesor de la capa formada sobre la superficie del componente mecánico, sin necesidad de hacer pruebas experimentales.



Justificación

La optimización y automatización del proceso termoquímico de borurización está orientado en ayudar a las empresas a rediseñar sus procesos de negocio con el objetivo de reducir costos y mejorar la eficiencia, obteniendo así el mayor beneficio posible usando las herramientas de mejora adecuada, cuyo uso es fundamental para lograr resultados efectivos. Un proceso defectuoso genera sobre costos y resta competitividad y eventualmente afecta la rentabilidad.

En la búsqueda de minimizar costos de operación y maximizar el rendimiento de maquinarias y equipos, el desgaste tiene un papel protagónico. El desgaste es un gran enemigo en muchas de las industrias, pues con su acción tiende a retirar recursos prematuramente. Los ingenieros han comenzado una lucha contra él, a través de hacer análisis técnicos económicos, buscando no ser derrotados y evitando alimentar patios con desechos.

El análisis del desgaste es complejo, interviniendo factores como dureza, tenacidad, estructura, composición química, modo y tipo de carga, velocidad, rugosidad de la superficie, distancia recorrida, corrosión presente, etc. Todo evento que incluya fricción tiene dos efectos negativos, el calor y el desgaste, así pues las pérdidas de potencia por fricción, el consumo de lubricantes, y eventualmente el reemplazo de componentes desgastados y posteriormente la obsolescencia de máquinas y equipos causan una reducción en la eficiencia de la operación de las líneas de producción.

El tratamiento de borurización, es una opción para el endurecimiento superficial de componentes mecánicos expuestos a desgaste. La pérdida de componentes por bajo rendimiento representa un problema importante en la industria, por lo que la viabilidad en sustitución de componentes, o mejora de superficies, representa una opción para el tratamiento de borurización.

La boruración de empaquetamiento en caja tiene sus ventajas de simplicidad y economía en comparación con otros procesos de endurecimiento superficial como



lo son la carbonización, la sulfinización y la nitruración. Por tal motivo es de gran importancia, controlar a los parámetros que intervienen en el proceso de borurización, que afectan crecimiento de las capas boruradas Fe_2B que está directamente relacionado con el desgaste de los componentes mecánicos, con el fin de optimizar y automatizar el proceso.

Pese a la importancia del proceso de borurización, no se ha hecho una estimación del espesor de las capas boruradas con dependencia en el tiempo en el perfil de concentración del boro ($\partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial t = D_{\text{Fe}_2\text{B}} \partial^2 C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial x^2$).

Objetivo general

Estimar el espesor de las capas boruradas Fe_2B formadas en la superficie de un acero AISI 4150, a través de un modelo matemático con dependencia en el tiempo y temperatura, para optimizar y automatizar el tratamiento termoquímico de borurización de empaquetamiento en caja.

Objetivos específicos

- A) Deducir la primera ($J_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) = -D_{\text{Fe}_2\text{B}} \partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial x$) y segunda ($\partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial t = D_{\text{Fe}_2\text{B}} \partial^2 C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial x^2$) ley de Fick, empleando las técnicas de básicas de cálculo diferencial e integral, para emplearse en la ecuación de balance de masa.
- B) Implementar una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe_2B /substrato, a través de la primera ley de Fick ($J_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) = -D_{\text{Fe}_2\text{B}} \partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial x$), para determinar el parámetro de crecimiento normalizado ε de la interfaces de crecimiento Fe_2B /substrato y el coeficiente de difusión del boro de la fase Fe_2B , como función de las temperaturas de tratamiento $D_{\text{Fe}_2\text{B}} = D_0 \exp(-Q / RT)$.
- C) Validar los espesores obtenidos por el modelo matemático, mediante la comparación con los espesores de capa borurada obtenidos experimentalmente, para optimizar y automatizar el proceso termoquímico.



Metodología

La metodología que se utiliza en el presente proyecto, consistió de las siguientes etapas:

- A) Preparación de las muestras de acero AISI 4150.
- B) Aplicación del tratamiento termoquímico de borurización, que consiste en la variación de los parámetros experimentales tales como el tiempo (2, 4, 6, y 8 h) y temperatura de tratamiento (1123, 1173, 1223 y 1273 K).
- C) Preparación metalográfica de las probetas boruradas, las cuales se colocan en dispositivos especiales, estos ayudan a tener mejor manipulación y mayor agarre de la probeta al momento de desbastar.
- D) Efectuar el ataque químico para revelar la microestructura incluyendo defectos y fases presentes.
- E) Con el propósito de verificar la fase presente Fe_2B sobre la capa borurada. Se realizará un análisis por Difracción de Rayos X.
- F) Medición de la profundidad de los frentes de crecimiento de las capas boruradas formadas en la superficie del acero AISI 4150, para diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento, empleando el software MSQ Plus 6.5.
- G) Determinación de las pendientes de crecimiento a partir del grafico del espesor al cuadrado de la capa borurada en contra del tiempo de tratamiento (v^2 vs. t).
- H) Caracterización mecánica la cual consiste en pruebas con un microdurómetro Vickers, para evaluar el gradiente de dureza a lo largo de la capa borurada.



Estructura de la tesis

El presente trabajo se compone de seis capítulos los cuales se señalan a continuación brevemente.

En el primer capítulo se describe lo que son los tratamientos termoquímicos, los principales procesos que se realizan para mejorar las propiedades en la superficie, los diversos sustratos utilizados para tales fines, Así como también se describen las etapas del tratamiento termoquímico y los mecanismos de difusión de átomos.

En el segundo capítulo se describe más detalladamente lo que es la borurización como tratamiento termoquímico, los antecedentes del mismo, las características y parámetros que son parte del proceso, además de la morfología de las capas obtenidas, efecto de los elementos aleantes, y las variables que influyen en todo el tratamiento.

En el tercer capítulo se hace una deducción detallada de la primera⁷ y segunda⁸ ley de Fick utilizadas en los mecanismos de difusión.

En el capítulo cuatro se propone un modelo de difusión para estimar el crecimiento de la capa Fe_2B en el acero AISI 4150, el cual se denomina modelo transitorio, por la dependencia en el tiempo. Para su resolución se emplea la ecuación de la segunda ley de Fick y posteriormente, se propone una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe_2B /sustrato considerando la diferencia entre el flujo de entrada y flujo de salida.

En el quinto capítulo se presenta la estimación del crecimiento de la capa borurada Fe_2B en el acero AISI 4150, con el modelo con dependencia en el tiempo. Asimismo, se hace una comparación de los resultados obtenidos por el modelo de difusión, con la finalidad de evaluar si el tratamiento es realmente

⁷Relaciona al flujo difusivo con la concentración bajo la suposición de un estado estacionario. Esta ley postula que el flujo va desde una región de alta concentración a las regiones de baja concentración, con una magnitud que es proporcional al gradiente de concentración (derivada espacial), o en términos más simples el concepto de que el soluto se moverá desde una región de alta concentración a una de baja concentración atravesando un gradiente de concentración.

⁸Predice la forma en que la difusión causa que la concentración cambie con el tiempo.



efectivo, para poder ser aplicado a este tipo de aceros, usando el tratamiento de borurización base polvo como medio de aporte, y poder vislumbrar la posibilidad de aplicación que tendrían estos aceros a nivel industrial.

Finalmente en el sexto capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización que se realizó a las probetas después del tratamiento termoquímico de borurización. Las pruebas de caracterización que se realizaron fueron, microscopia óptica y microscopía electrónica de barrido, para poder visualizar el aspecto de la capa formada en la superficie del sustrato y determinar el espesor de la capa obtenida con base en los parámetros utilizados en el experimento y realizar una estimación del espesor de la capa borurada. Se presentan, asimismo, resultados de difracción de rayos X para la identificación de la fase formada y ensayos de microdureza Vickers, para poder determinar la dureza del revestimiento generado en la superficie de las probetas.

Aportaciones

En el presente trabajo de investigación se hicieron las siguientes aportaciones:

- Se resolvió la segunda ley de Fick con dependencia en el tiempo.
- Se propuso una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe_2B /sustrato.
- Se determinó, el valor del parámetro de crecimiento $\varepsilon_{\text{Fe}_2\text{B}}$ de la fase Fe_2B , empleando el método numérico de Newton-Raphson.
- Se determinó la energía de activación del acero borurado AISI 4150.
- Se propuso una expresión para el coeficiente de difusión del boro con dependencia en la temperatura de tratamiento para el acero borurado AISI 4150.
- Se propuso un modelo matemático que estima el espesor de la capa borurada con dependencia en el tiempo y temperatura de tratamiento.



Alcance

La trascendencia de esta investigación radica en presentar un modelo que contribuya a la optimización y automatización del proceso de endurecimiento superficial de un acero AISI 4150, de esta forma se puede hacer una estimación del espesor de capa formado sobre la superficie del sustrato, con esto se ahorra tiempo en el momento de que se desee aplicar a un proceso real.

El campo de aplicación en la industria a nivel regional y nacional ha generado una demanda cada vez más grande de soluciones para problemas surgidos en los procesos productivos de las empresas, principalmente del área metal-mecánica, donde la optimización y automatización de los tratamientos termoquímicos es fundamental para reducir los costos de operación.

Los nacientes retos que enfrenta la industria, vuelve prioritario el empleo de tecnología de punta para mejorar el desempeño de las máquinas y herramientas que intervienen en los procesos de producción con el fin de obtener productos de calidad.

Limitaciones

- El modelo matemático propuesto sólo considera la difusión de átomos de boro en la dirección x .
- No se considera la influencia de los esfuerzos residuales⁹ en el modelo de matemático de difusión.
- Las capas boruradas poseen un rango de dureza de 1800 a 2000 HV sin embargo, debido a esta propiedad mecánica, se presenta gran fragilidad. A pesar de esto, también se presenta una alta adherencia de las capas con el sustrato, originado por la morfología aserrada de las fases boruradas.
- Se considera que las concentraciones en la superficie e interface de crecimiento no dependen de la temperatura de tratamiento.

⁹Los cuales afectan de manera directa propiedades mecánicas en un recubrimiento esto se ve reflejado en una disminución del tiempo de vida útil del recubrimiento.



Referencias

- Aficionados a la mecánica. (2014). Elementos móviles. Recuperado de <http://www.aficionadosalamecanica.net/motor-distribucion.htm>
- Anthymidis, K. G., Stergioudis, E., & Tsipas, D. N. (2001). Boriding in a fluidized bed reactor. *Materials Letters*, 67(3), 303-311.
- Anthymidis, K. G., Stergioudis, G., & Tsipas, D. N. (2002). Boride coatings on nonferrous materials in a fluidized bed reactor and their properties. *Surface Science and Technology*, 200, 203-218.
- Anthymidis, K. G., Zinoviadis, P., Roussos, D. & Tsipas, D. N. (2002). Boriding of Nickel in a fluidized bed reactor. *Materials Research Bulletin*, 37, 512-522.
- Batsch, K. & Leonhardt, A. (1999). Formation of iron boride layers on steel by D.C.-plasma boriding and deposition processes. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 386-390.
- Bilbao Exhibition Centre. (2018). Mesas rotativas perfeccionadas TC/NC. Recuperado de <http://biemh.bilbaoexhibitioncentre.com/en/exhibitor/WEISS-ESPAA-SL/new/MESAS-ROTATIVAS-PERFECCIONADAS-TCNC/2134/?idioma=US>
- Bourithis, L. & Papadimitriou, G. D. (2003). Boriding a plain carbon steel with the plasma transferred arc process using boron and chromium diboride powders: microstructure and wear properties. *Materials Letters*, 157, 1835-1839.
- Bourithis, L., Papaefthymiou, S. & Papadimitriou, G. D. (2002). Plasma transferred arc boriding of a low carbon steel: microstructure and wear properties. *Applied Surface Science*, 200, 203-218.
- Brakman, C. M., Gommers, A. W. J., & Mittemeijer, E. J. (1989). Bonding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics. *Journal of Materials Research*, 4, 1354-1370.



- Cabeo, E. R., Laudien, G., Biemer, S., Rie, K. T. & Hoppe, S. (1999). Plasmaassisted boriding of industrial components in a pulsed D.C. glow discharge. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 229-233.
- Campos, I., Oseguera, J., Figueroa, U., García, J. A., Bautista, O. & Kelemenis, G. (2003). Kinetic study of boron diffusion on the paste-boriding process. *Materials Science and Engineering: A*, 352, 261-265.
- Davis, J. A., Wilbur, P. J., Williamson, D. L., Wei, R. & Vajo, J. J. (1998). Ion implantation boriding of iron and AISI M2 steel using a high-current density, low energy, broad-beam ion source. *Surface and Coatings Technology*, 103-104, 52-57.
- Davis, J. R. (2002). Boriding. En *Surface hardening of Steels- Understanding the basics*. (pp. 213 – 226). Ohio: ASM International.
- Educativa aragonesa. (2014). Elementos mecánicos transformadores de movimiento. Recuperado de http://educativa.catedu.es/44700165/aula/archivos/repositorio/1000/1102/html/1_pin_cremallera.html
- Gidikova, N. (1999). Vanadium boride coatings on steel. *Materials Science and Engineering: A*, 278, 181-186.
- Keddarn, M., Ortiz Domínguez, M., Campos Silva, I. & Martínez Trinidad, J. (2010). A simple model for the growth kinetics of Fe₂B iron boride on pure substrate. *Applied Surface Science* 256, 3128-3132.
- Kulka M. & Pertek, A. (2003). Characterization of complex (B+C+N) diffusion layers formed on chromium and nickel-based low-carbon steel. *Applied Surface Science*, 218, 114-123.
- Kulka, M. & Pertek, A. (2003). Microstructure and properties of boride 41Cr4 steel after surface modification with re-melting. *Applied Surface Science*, 214, 278-288.



- Lee, S. Y., Kim, G. S. & Kim, B. S. (2004). Mechanical properties of duplex layer formed on AISI 403 stainless steel by chromizing and boronizing treatment. *Surface and Coatings Technology*, 177-178, 178-184.
- Lei, T. C., Jiang, B. L. & Liu, W. (1990). Effect of cold deformation on boronizing processes and wear behavior of low carbon Steel AISI 1020. *Material Chemistry and Physics*, 26, 445-454.
- Löbüg, G. & Hunger, H. J. (1997). Generation of boride layers on steel and nickel alloys by plasma activation of boron trifluoride. *Thin Solid Films*, 310, 244-250.
- Maragoudakis, N. E., Stergioudis, G., Omar, H., Pavlidou, E. & Tsipas, D. N. (2002). Boro-Nitriding of steel US 37-1. *Materials Letters*, 57, 949-952.
- Oliveira, C. K. N., Casteletti, L. C., Lombardi-Neto, A., Totten, G. E. & Hecks, S. C. (2010). Productions and characterization of borided layers on AISI D2 tool steel. *Vacuum*, 84, 792-796.
- Pertek, A. & Kulka, M. (2003). Two-step treatment carburizing followed by boriding on medium-carbon steel. *Surface and Coatings Technology*, 173, 309-314.
- Sinha, A. K. (1991). Boriding (Boronizing). En *ASM Handbook (Vol. 4)*. (pp. 437 – 447). Ohio: ASM International.
- Sista, V., Kahvecioglu, O., Eryilmaz, O. L., Erdermir, A. & Timur, S. (2011). Electrochemical boriding and characterization of AISI D2 steel. *Thin Solid Films*, 520, 1582-1588.
- Stewart, K. (1997). Boronizing Protect Metals Against Wear. *Advanced Materials Processing*, 155(3), 23-25.
- Suwattananont, N. (2004). *Surface treatment of ferrous alloys with boron*. (Tesis de Maestría). Faculty of New Jersey Institute of Technology. New Jersey EE.UU.



- Yan, P. X. & Su, Y. C. (1995). Metal surface modification by B-C-N in a two temperature- stage process. *Materials Chemistry Physics*, 39, 304-308.
- Yoon, J. H., Jee, Y. K. & Lee, S. Y. (1999). Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304. *Surface and Coatings Technology*, 112, 71-75.
- Yu, L. G., Khor, K. A. & Sundararajan, G. (2002). Boriding of mild steel using the spark plasma sintering (SPS) technique. *Surface and Coatings Technology*, 157, 226- 230.



Capítulo 1 . Estado del arte

En el presente capítulo se hace una descripción muy precisa de los tratamientos termoquímicos, los principales procesos que se realizan para mejorar las propiedades en la superficie de los materiales, los diversos sustratos utilizados para tales fines, así como también los mecanismos de difusión de átomos.



Nomenclatura del capítulo

γ	=	Capa difusiva de solución sólida de concentración variable.
D	=	Diámetro de la muestra [mm].
x_i	=	Espesor de la fase i.
H	=	Espesor de la muestra [mm].
x_e	=	Espesor efectivo de la capa difusiva.
x_t	=	Espesor total de la capa difusiva.
α	=	Fase α .
β	=	Fase β .
σ	=	Fase σ .
τ_1, τ_2, τ_3	=	Tiempo de exposición isotérmica.
a_n	=	Valor del parámetro de base establecido para el núcleo.
a_s	=	Valor del parámetro de base cerca de la superficie.
a_e	=	Valor límite del parámetro de base establecido para x_e .
ZN	=	Zona transitoria.

1.1. Tratamientos termoquímicos

En la actualidad y debido al creciente desarrollo tecnológico es necesario disponer de materiales metálicos con características específicas las cuales deben de mantenerse en condiciones de servicio críticas, por ejemplo, las matrices metálicas que se usan en los diferentes procesos metalúrgicos de trabajo en frío y en caliente, las cuales dadas las condiciones de trabajo necesitan de una alta tenacidad y elevada dureza superficial.

Los tratamientos termoquímicos aplicados al acero son aquellos en los cuales la composición de la superficie de la pieza se altera por la adición de como carbono, nitrógeno, azufre, boro, aluminio, zinc, cromo u otros elementos. Los tratamientos más comunes en la industria son carburización, nitruración, carbonitruración y borurización (Díaz del Castillo, 2007) (ver Figura 1.1).

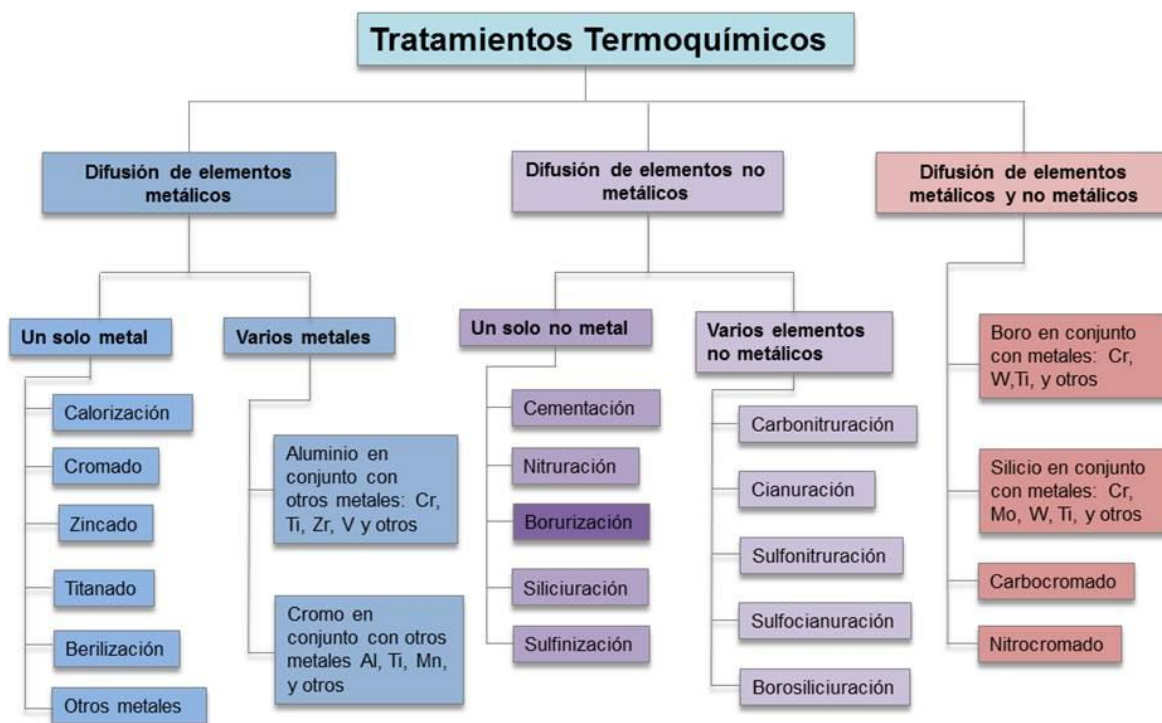


Figura 1.1 Clasificación general de los tratamientos termoquímicos. **Fuente:** Autoría Propia.



El endurecimiento superficial del acero se puede conseguir, fundamentalmente, mediante dos procedimientos: modificando la composición química de la superficie mediante la difusión de algún elemento químico proceso que es conocido como tratamiento termoquímico, o modificando sólo la microestructura de la superficie por tratamiento térmico, conociéndose entonces como tratamiento térmico superficial. Cualquiera de estas dos formas de endurecimiento puede proporcionar altos niveles de dureza (ver Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Microdurezas en unidades Vickers HV de distintos materiales producidas por diferentes tratamientos térmicos y termoquímicos.

Material	Microdureza (HV)
Acero de herramientas para trabajo en caliente X37CrMoSiV5 templado y revenido	600
Acero indeformable 95MNCrW5 templado y revenido	700
Acero de bajo carbono cementado y templado	700
Acero rápido HS18115	750
Acero al carbono nitrurado	1000
Recubrimiento de cromo duro	1300
Carburo de wolframio	1500
Acero de media aleación borado	1600
Acero indeformable 95 MnCrW5 borado	1700
Acero de herramientas para trabajo en caliente X37CrMoSiV5 borado	1700

Estos tratamientos implican una alteración de la composición química de la capa superficial del metal tratado, debido a la difusión de átomos de un medio circundante hacia el interior del metal, y dependen de varios factores, como



temperatura, tiempo, concentración del medio circundante, concentración inicial de la pieza, así como del control de las variables anteriores. Los tratamientos termoquímicos se utilizan cuando se requiere asegurar una determinada profundidad y zonificación de la capa endurecida. El carbono, el nitrógeno y el boro, en razón de su pequeño tamaño son capaces de ser alojados en huecos intersticiales por esta razón son los elementos más usados para endurecer un acero (Latjin, Yu & Arzamasow, 1987).

Los principales tratamientos termoquímicos que se realizan en la industria son (Díaz del Castillo, 2007):

Carburización: también conocida como cementación, consiste en recubrir las partes a cementar de una materia rica en carbono, llamada cementante, y someterla durante varias horas a altas temperaturas de 900°C aproximadamente. En estas condiciones es cuando tiene mayor capacidad de disolución el carbono, que irá penetrando en la superficie que recubre a razón de 0.1 a 0.2 milímetros por hora de tratamiento. Una vez absorbido por la capa periférica del acero, comienza el proceso de difusión del carbono hacia el interior de la pieza, el espesor de la capa cementada depende de la temperatura y del tiempo que dure la operación.

La pieza así obtenida se le da el tratamiento térmico correspondiente, y cada una de las dos zonas de la pieza, adquirirá las cualidades que corresponden a su porcentaje de carbono. Sometiéndola a continuación a un tratamiento térmico, un temple y un revenido, quedando la pieza con buena tenacidad en el núcleo y con mucha dureza superficial.

El objetivo de la cementación es que en el templado del acero proporciona dureza a la pieza, pero también fragilidad. Por el contrario, si no se temple el material no tendrá la dureza suficiente y se desgastará. Este tratamiento endurece la superficie de la pieza sin modificación del núcleo, dando lugar así a una pieza formada por dos materiales, la del núcleo de acero con bajo índice de carbono, tenaz y resistente a la fatiga, y la parte de la superficie en la cual el acero presenta mayor concentración de carbono, más dura, resistente al desgaste y a las



deformaciones, siendo todo ello una única pieza compacta. La cementación encuentra aplicación en todas aquellas piezas que tengan que poseer gran resistencia al choque y tenacidad junto con una gran resistencia al desgaste, como es el caso de los piñones, levas, ejes, etc.

Se pueden diferenciar tres tipos de materiales cementantes:

- **Sólidos:** las piezas limpias y libres de óxidos son colocadas en la mezcla de cementación, dentro de cajas de chapas de acero soldadas y selladas. Estas cajas se cargan luego al horno, y se mantienen ahí durante varias horas a una temperatura entre 900°C y 950°C , hasta obtener la profundidad de la capa de difusión deseada. Como mezcla de cementación se puede utilizar la de 70% a 80% de carbón vegetal finalmente pulverizado, con un 20% a 30% de alguno carbonato, como pueden ser carbonato de bario (BaCO_3), carbonato de sodio (Na_2CO_3) o carbonato de potasio (K_2CO_3) los cuales actúan como catalizador y que contribuyen al desprendimiento del carbono en estado elemental, necesario para la cementación.

Los equipos utilizados para la cementación sólida son cajas donde se cementa con mezcla cementante que rodea a la pieza en un recipiente cerrado, el cual se calienta a la temperatura adecuada durante el tiempo requerido y luego se enfría con lentitud. Este equipo no se presta para alta producción, siendo sus principales ventajas su economía, eficiencia y la no necesidad de una atmósfera preparada. En realidad, el agente cementante son los gases, que ésta pasta rodea al material que desprende cuando se calienta en el horno.

- **Líquidos:** las piezas se introducen en un baño de sales fundidas a 950°C aproximadamente, constituidas por una sal base generalmente cloruro o carbonato de sodio, con adición de una sal aportadora de carbono, cianuro de sodio o de potasio y de una sal activante, cloruro de bario, mezclados en porcentajes adecuados, según los resultados que se deseen obtener. La presencia de nitrógeno en los cianuros provoca también la formación de



productos de reacción (nitruros) de elevada dureza pero limitados a una finísima capa exterior.

- **Gaseosos:** para este tipo de cementación es necesario de un equipo especial más complicado y se aplica a la producción en masa. Esta cementación tiene ventajas considerables con respecto a la cementación en medio sólido y líquido, el proceso es dos o tres veces más rápido, la tecnología es menos perjudicial a la salud, y las propiedades del núcleo sin cementar resultan mejores debido al menor crecimiento del grano. El proceso se realiza en hornos especiales, en cuyo interior se inyecta como gas cementante algún hidrocarburo saturado tales como metano, butano, propano y otros. Al calentar a unos 900°C y 1000°C aproximadamente, se desprende el carbono elemental que cementa el acero.

Nitruración: este tratamiento es recomendable para aceros aleados con cromo, vanadio, aluminio, wolframio y molibdeno, ya que forman nitruros estables a la temperatura de tratamiento. Son estos nitruros los que proporcionan la dureza buscada.

Durante la nitruración, la pieza sometida ve aumentada su dureza superficial mediante el aporte de nitrógeno a la misma en una atmósfera nitrurante, principalmente compuesta de vapores de amoníaco descompuesto en nitrógeno e hidrógeno. En esta descomposición, el nitrógeno, más denso que el hidrógeno, se desplaza hacia la zona inferior de la cámara, entrando en contacto con la pieza y formando nitruros de hierro en su superficie. La penetración de este tratamiento es muy lenta, del orden de un milímetro de espesor por cada 100 horas de duración, aunque después de esto, la pieza no precisará de temple.

Este tratamiento se realiza normalmente en hornos eléctricos a temperaturas aproximadas de 500°C , por cuya cámara circula el gas de amoníaco. Tanto la temperatura como la concentración del gas en amoníaco, deben mantenerse constante durante todo el proceso. Además, en caso de existir alguna parte de la pieza que no se desee nitrurar, se introducen dichas partes en una solución de estaño y plomo al 50%, que evitará que la atmósfera de nitrógeno les afecte.



La preparación previa al proceso consistirá en la limpieza de la pieza mediante, por ejemplo, ultrasonidos en un baño de alcohol.

También la atmósfera del horno es purgada durante su calentamiento, haciendo circular un caudal de nitrógeno con un volumen igual a 100 veces el volumen del horno. Así, se asegura la eliminación de la humedad absorbida en el tubo de cerámica, y si se introduce la muestra en el horno durante la fase de calentamiento, pero fuera de la zona caliente, se aprovechará dicho caudal para eliminar también la posible humedad existente en ella.

Para la mejor manipulación de la muestra, se introducirá previamente en una caja de aluminio. Cuando el horno alcance la temperatura de tratamiento, se mueve la pieza a la zona caliente evitando la contaminación de la atmósfera del horno, y se procede a la aplicación del tratamiento. Una vez se haya aplicado el tratamiento completo, el enfriamiento se hará siempre bajo una atmósfera controlada para evitar la contaminación superficial u oxidación de la pieza.

La nitruración se aplica principalmente a piezas que son sometidas regularmente a grandes fuerzas de rozamiento y de carga, tales como pistas de rodamientos, camisas de cilindros, etc. Estas aplicaciones requieren que las piezas tengan un núcleo con cierta plasticidad, que absorba golpes y vibraciones, y una superficie de gran dureza que resista la fricción y el desgaste. Las piezas que se hayan pasado por un proceso de nitruración se pueden usar en trabajos con temperaturas de hasta 500°C que es cuando el nitrógeno comienza a escaparse de la pieza, eliminando los efectos de la nitruración y disminuyendo la dureza de la pieza.

Existen cuatro tipos de nitruración:

- **Nitruración gaseosa:** Esta se realiza en hornos de atmósfera controlada en los que la pieza se lleva a temperaturas entre 500°C y 575°C en presencia de amoníaco dissociado. Este proceso se basa en la afinidad que tiene los



elementos de aleación del acero por el nitrógeno procedente de la disociación del amoníaco.

- **Nitruración en baño de sales:** se realiza a temperatura similar que la nitruración gaseosa. El proceso consiste en introducir la pieza en un baño de sales fundidas compuestas por cianuros (CN-) y cianatos (CON-) en estado fundido. Durante este tratamiento, el material absorbe C y N del baño. Dadas las bajas temperaturas a las que se opera, la carburación es muy pequeña, dando paso a la nitruración. Así, se forma una capa cuya composición química es de un 25% de carburos y de un 75% de nitruros de hierro.
- **Nitruración sólida:** Aquí las piezas se colocan cubiertas por una pasta se sustancia nitrurante que se eleva a una temperatura entre 520°C y 570°C durante 12 horas.
- **Nitruración iónica o por plasma:** Es un tipo de nitruración gaseosa dirigida a aumentar la velocidad de difusión del nitrógeno y reducir el tiempo de tratamiento. Se realiza dentro de un reactor donde se ha hecho vacío antes de introducir los gases de nitruración. Estableciéndose un circuito eléctrico en el que la pieza a nitrurar es el ánodo, por efecto del calor, el nitrógeno molecular se descompone e ioniza. Con ello se produce la difusión del nitrógeno por la superficie y la consiguiente formación de nitruros. Otros gases presentes y que actúan como soporte son el gas carburante, argón, etc.

Carbonitrurado: en este tratamiento termoquímico se promueve el enriquecimiento superficial simultáneo con carbono y nitrógeno, con el objetivo de obtener superficies extremadamente duras y un núcleo tenaz, sumado a otras propiedades mecánicas como resistencia a la fatiga, resistencia al desgaste y resistencia a la torsión. Una ventaja significativa es que presenta muy poca deformación debido a que el nitrógeno absorbido en el proceso disminuye la velocidad crítica de temple del acero.



En este proceso se consiguen capas hasta de 1.5 mm. Dicho tratamiento se realiza en las mismas condiciones que la cementación ya sea en baño de sales de una composición determinada o en atmósfera gaseosa con adición de nitrógeno por medio de la disociación de amoníaco. Por esta razón la temperatura de la carbonitruración se sitúa entre las temperaturas de estos dos procesos. La oferta de nitrógeno, que se difundirá en el acero, dependerá de la composición del baño y también de su temperatura. Por lo contrario, el aumento de nitrógeno se reduce a medida que aumenta la temperatura.

Aluminización: también conocida como calorización, es la saturación de la capa superficial de la pieza hecha de acero o de otros metales, con aluminio, y se realiza para elevar su resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas.

Cromizado: así como la aluminización y varios de los tratamientos anteriormente mencionados, este proceso se puede realizar en medios sólidos, líquidos o gaseosos.

Sulfinización: es un tratamiento termoquímico en el cual se introduce superficialmente azufre al acero. El objetivo no es mejorar las propiedades mecánicas sino mejorar su comportamiento frente al mecanizado. Se realiza en piezas ya terminadas. Consiste en elevar la temperatura de la pieza a 575°C aproximadamente en un baño de sales que ceden carbono, nitrógeno y azufre (estos dos últimos en menor cantidad), en aleaciones férreas y de cobre.

La incorporación superficial del azufre genera sulfuro de hierro (S_2Fe) como inclusión no metálica (impurezas), y se aloja en los bordes de grano lo que fragiliza al metal, lo cual hace que disminuya el punto de fusión. Después de la sulfinización las dimensiones de las piezas aumentan ligeramente, aumentando su resistencia al desgaste, favoreciendo la lubricación y evitando el agarrotamiento.

Borurización: es un proceso termoquímico superficial de endurecimiento que consiste en la saturación de boro en superficies de materiales ferrosos y no ferrosos.

1.1.1. Etapas del proceso termoquímico

El proceso termoquímico es heterogéneo¹⁰, es decir que se efectúa por formación de capas contiguas, aisladas unas de otras por superficies interfaciales, estos transcurren en etapas múltiples de las cuales se comprenden tres principales relacionadas entre sí (Carreras, 1989; Chatterjee, 1989; Chatterjee & Schaaber, 1976).

Reacciones en el medio saturante: En esta etapa de transferencia de masa se distingue por dos procesos, el primero de ellos es donde se obtiene átomos activos en un ambiente saturante y el segundo que es la difusión de estos hacia la superficie del metal a tratar (Figura 1.2).

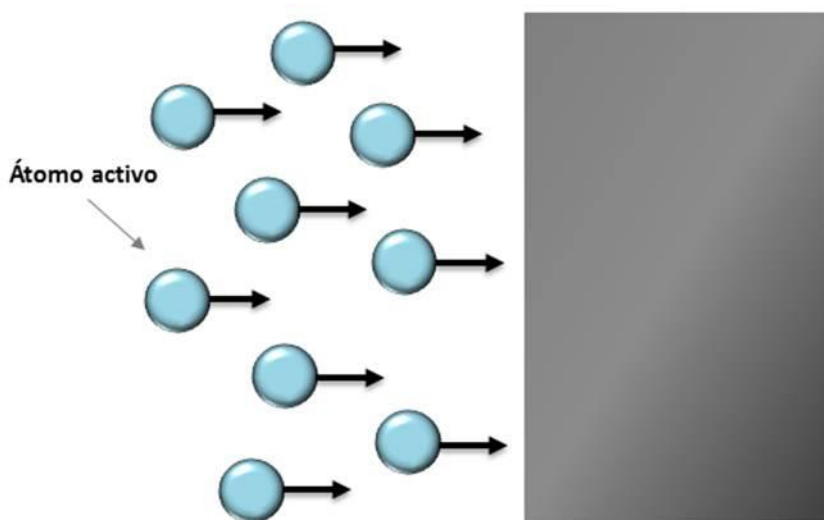


Figura 1.2 Reacciones en el medio saturante. **Fuente:** Autoría propia.

Reacciones en el límite de separación de las fases: Adsorción quimisorción por la superficie de saturación de los átomos activos que se han formado. En el proceso de adsorción o quimisorción tiene lugar una interacción entre los átomos del elemento saturante y la superficie sujeta al tratamiento, la cual por su carácter e intensidad se aproxima a una reacción química (Figura 1.3).

¹⁰ Aquella sustancia o material en donde se puede diferenciar las fases o partes que la componen.

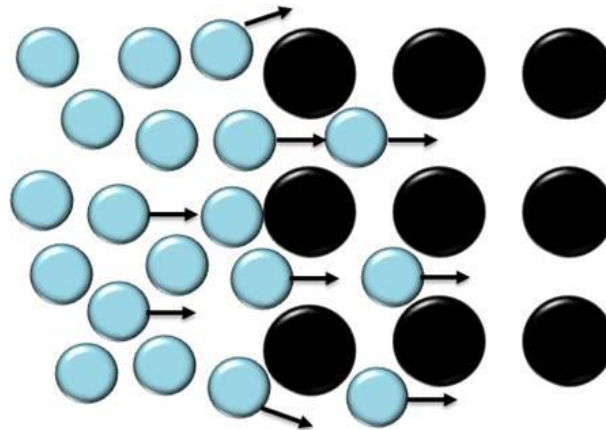


Figura 1.3 Reacciones en el límite de separación de las fases. **Fuente:** Autoría propia.

1.2. Difusión de átomos

El fenómeno de la difusión consiste en una transferencia neta de sustancia (Ortiz, 2013; Chatterjee & Schaaber, 1976). Fue Parrot en 1815, el primero en observarlo en una mezcla de dos gases. Adolfo Fick en 1855 y Graham en 1865, cuantificaron la difusión mediante las leyes de difusión o leyes de Fick, y Robert Austen en 1896, calculó la velocidad de difusión del plomo en el oro.

Aunque lo fácil de comprender es que la difusión disminuye el gradiente de composición de un material, también mediante un proceso difusivo se puede conseguir el efecto contrario, es decir, aumentar el gradiente de composición. Se habla entonces de difusión ascendente o inversa.

La traslación dentro del metal de los átomos adsorbidos; a medida que se acumulan los átomos del elemento difusor, en la superficie de saturación surge un flujo difusivo que va desde la superficie hacia el interior del metal o aleación a tratar. El proceso puede ocurrir únicamente a condición de que el elemento difusor sea soluble en el metal a tratar y la temperatura sea bastante alta para asegurar a los átomos la energía necesaria (ver Figura 1.4) (Blázquez, 1988; Latjin, Yu & Arzamasow, 1987).

La afluencia de átomos activos hacia la superficie de saturación ha de superar el número de átomos que se trasladan de la superficie hacia el interior debido a la

difusión. Cuando el proceso se desenvuelve en varias etapas la velocidad total se determina por la de la etapa más lenta, que sirve de control. En el desarrollo de los procesos de tratamientos termoquímicos, en la mayoría de los casos, la velocidad del proceso se controla por la difusión.

Todos los factores que aceleran el proceso de difusión como son la elevación de la temperatura y del gradiente de concentración¹¹, defectos estructurales, etc. acortan la duración del proceso tecnológico del tratamiento termoquímico.

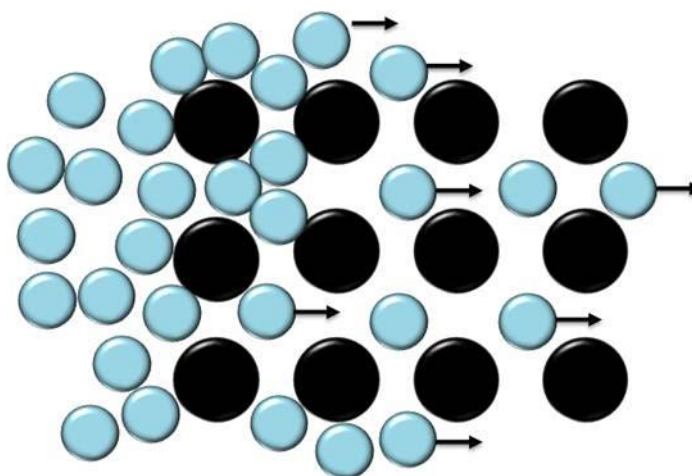


Figura 1.4 Difusión de átomos. **Fuente:** Autoría propia.

La concentración creada en la superficie por el elemento difusor depende de la correlación entre la velocidad con la que se suministra el elemento difusor a la superficie y la velocidad con la que se traslada al interior. La concentración del elemento en la superficie depende de la actividad del medio saturante o potencial medio y de la velocidad con que se difunden los átomos desde la superficie hacia el interior del metal, cuanto mayor sea la actividad de la atmósfera saturante o avance de átomos activos y menor la velocidad de difusión, más alta será la concentración.

¹¹ Magnitud fisicoquímica que describe en qué dirección y en qué proporción se produce el mayor cambio en la concentración de una sustancia o material disuelta en otra no homogénea en torno a un punto en particular.



Pero si la velocidad con que se trasladan los átomos del medio saturante es excesiva, el elemento difusor puede segregarse en la superficie a tratar, por ejemplo, el hollín durante la cementación, el cromo en el cromado, lo cual obstaculiza la saturación y rebaja la velocidad del tratamiento termoquímico.

El desarrollo del proceso de difusión hace que se forme una capa difusiva, que comprende la zona del material de la pieza situada junto a la superficie de saturación y que se diferencia de la inicial por su composición química como consecuencia del tratamiento termoquímico. La concentración del elemento difusor ha de reducir desde la superficie hacia el interior del metal. Naturalmente la variación de la composición química hace que cambien la estructura y las propiedades de la capa de difusión.

En una capa de difusión (Figura 1.5), cualquier parámetro del material que en un ensayo dado, sirve de criterio de cambio de la propiedad en función de la distancia desde la superficie de saturación se denomina parámetro de base. Como parámetro de base se toma la concentración del elemento difusor, o bien una propiedad como puede ser su dureza, o un principio de cambio estructural. La zona de la pieza que se halla bajo la capa de difusión y que no está afectada por la acción del ambiente activo saturante se denomina núcleo. La distancia más corta entre la superficie de saturación y el núcleo constituyente el espesor total x_t de la capa de difusión.

El espesor efectivo x_e de la capa de difusión se determina para las muestras cilíndricas como la relación $2x/D$, de la capa de difusión se determina para las muestras cilíndricas como la relación $2x/H$, donde D es el diámetro de la muestra y H el espesor de la muestra ambos en mm. En caso de que la capa de difusión tenga varias fases, el espesor de cada una de las fases se expresa en relación al espesor total de la capa: x_i/x_t donde x_i es el espesor de la fase i .

La parte de la capa de difusión próxima al núcleo y cuya extensión se determina por la diferencia entre los espesores total x_t y efectivo x_e (ver Figura 1.5), recibe el

nombre de zona transitoria, la zona de la capa que posee una estructura clara diferenciada de las partes contiguas es la zona de difusión y por último la parte que está situada directamente bajo la superficie de saturación se denomina zona exterior.

La variación de la concentración, tomada como parámetro de base, a través de la capa de difusión se determina por métodos de análisis químico ya sea por capas, espectral, radioespectral, etc., o midiendo las características que dependen de la concentración estas pueden ser dureza microscópica, rozamiento interno, etc. (Blázquez, 1988).

La capa de difusión y sus propiedades se pueden caracterizar por los siguientes parámetros, la estructura y composición química, espesor total o efectivo, distribución de las concentraciones del elemento difusor a través de la capa, fragilidad superficial, homogeneidad¹², continuidad y uniformidad de distribución de la capa de difusión a lo largo de la configuración de la pieza, profundidad de temple en caso de cementación, etc.

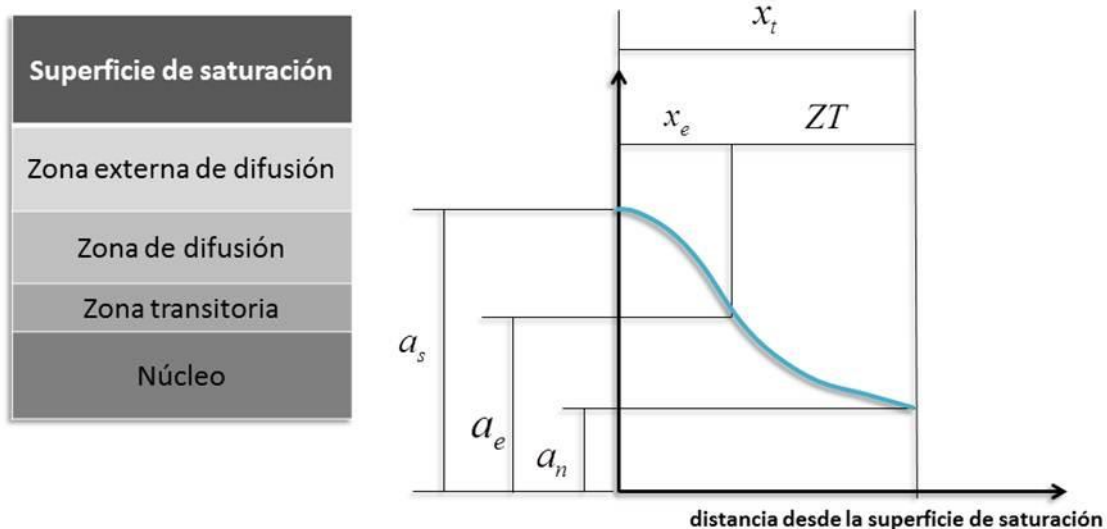


Figura 1.5 Esquema de la capa difusiva. **Fuente:** Autoría propia.

¹² Cuando una sustancia o material tiene su composición química uniforme.



Los mecanismos de difusión (Figura 1.6) están basados en las ideas fundamentales de la cinética física y la termodinámica de no equilibrio y tienen como fuerza motriz el potencial químico y no la concentración. Debe recordarse que un sistema heterogéneo formado por un conjunto de fases α, β, γ , que no reaccionan químicamente entre sí y que se encuentra en un estado fuera de equilibrio alcanzara este cuando la presión y la temperatura son iguales para cada fase y cuando el potencial químico de cada componente es igual en todas las fases. Sin embargo, para simplificar el problema, se considerará la difusión como un proceso cuya fuerza motriz es el gradiente de concentración.

Sea cual sea la fuerza motriz de la difusión está claro que existe un transporte neto de masa entre dos partes de un sistema homogéneo. Este transporte se explica por un movimiento neto de átomos gracias a saltos a posiciones inmediatas, favorecido por la agitación térmica. Aunque estos saltos existen siempre, independientemente de la temperatura y homogeneidad del sistema, solo conducen a un transporte neto de masa en una dirección cuando existe un gradiente de concentración, considerada esta como fuerza motriz única de la difusión.

Los mecanismos de intercambio de átomos que pueden dar lugar a la difusión son:

- 1) Simple intercambio entre átomos vecinos:** mecanismo con poca probabilidad de producirse en sistemas compactos, pues, aunque no produce deformaciones permanentes en la red, estas son muy elevadas en el momento del salto; su probabilidad en sistemas abiertos, de menor compacidad, debe ser mayor.
- 2) Anillo de zener o intercambio cíclico:** cada átomo va ocupando el lugar del anterior y el último el del primero. Es también más probable en redes abiertas y en algunas aleaciones con redes ordenadas. Este mecanismo se ha



caracterizado en la red Cubica Centrada Ordenada del compuesto intermetálico¹³.

- 3) **Movimiento por vacantes:** tiene muchas probabilidades de producirse por la baja energía de activación que requiere y las pequeñas deformaciones que provoca. Sin duda su aprobación es mayoritaria en la difusión de soluciones solidas de sustitución
- 4) **Movimiento simple intersticial.** Consiste en el paso de un átomo de un hueco intersticial a otro próximo
- 5) **Mecanismo mixto:** en este mecanismo un átomo intersticial pasa a una posición nodal y luego a un intersticio¹⁴ posteriormente. Lógicamente tiene mayor probabilidad de producirse que el anterior.
- 6) **Movimiento craudiónico:** crowd o agolpamiento, consiste en una difusión unidireccional de un grupo de átomos, llamado craudión, comprimido por la existencia de un átomo de más en la fila. La difusión transcurre por pequeños desplazamientos de cada átomo en la fila, siendo similar a la propagación de ondas: cada átomo se desplaza poco pero la perturbación se propaga rápidamente. La energía de activación que se requiere es, por tanto, pequeña.

¹³ Un compuesto de dos o más metales, cuya estructura cristalina se diferencia de la de los otros constituyentes, son generalmente frágiles y de fusión elevada.

¹⁴ Se llama así a cada uno de los espacios vacíos que quedan entre los átomos que forman la red cristalina de un material.

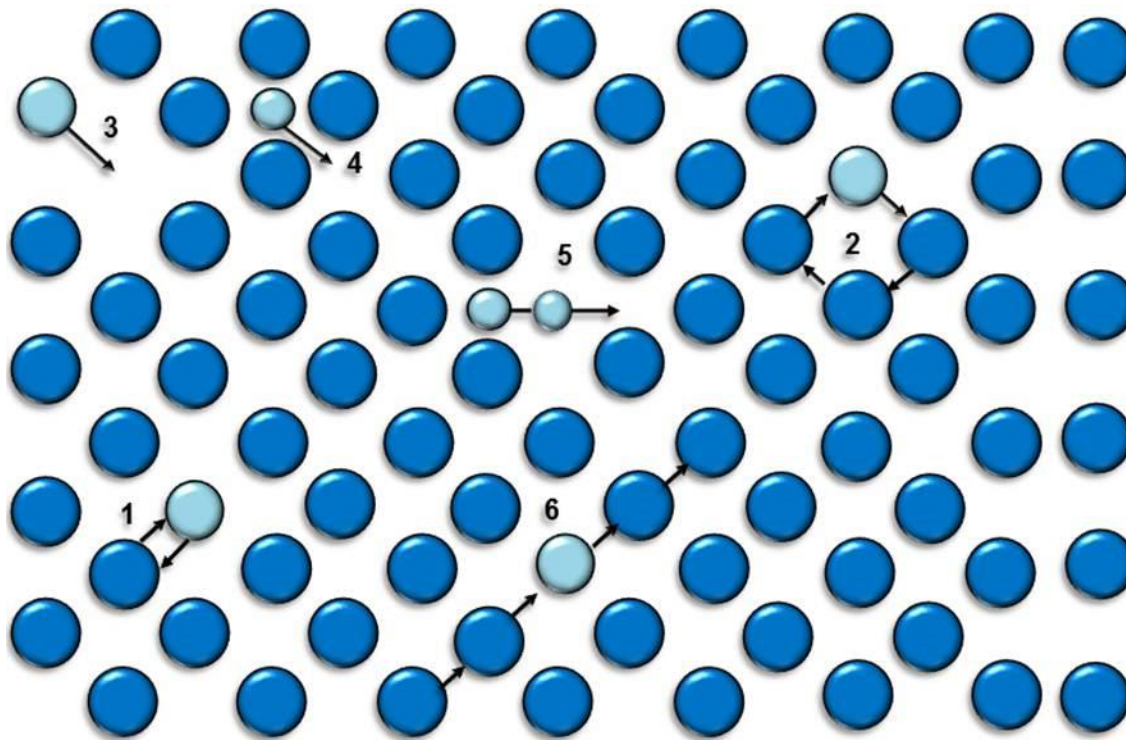


Figura 1.6 Mecanismos de difusión 1) Simple intercambio entre átomos vecinos, 2) Anillo de zener o intercambio cíclico, 3) Movimiento por vacantes, 4) Movimiento simple intersticial 5) Mecanismo mixto, 6) Movimiento “craudiónico”. **Fuente:** Autoría Propia.

1.2.1. Mecanismos de formación de las capas difusivas

La teoría de la formación y crecimiento de las capas difusivas en el proceso de tratamiento termoquímico ha sido objeto durante muchos años de investigaciones y discusiones científicas. El mecanismo de formación de la capa difusiva dentro de los límites de soluciones de un elemento en otro, formación de soluciones solidas de concentración variable, fue establecido rápidamente y de un modo unívoco; además, la aplicación de la teoría de dislocaciones permitió resolver este problema a nivel atómico (Ortiz, 2013).

Se encontraron problemas a la hora de explicar el mecanismo inicial de la difusión por reacción, cuando en la superficie de saturación surge una formación laminar constituida por compuestos intermetálico o de otras combinaciones del elemento difusor con el metal a saturar.



Aparecieron dos hipótesis acerca de esta primera etapa. La primera de ellas consiste en que al principio en la capa superficial el elemento difusor se acumula hasta el límite de solubilidad y luego se forman los compuestos o fases. Según la otra hipótesis, en el momento inicial se produce la reacción química de formación de compuestos en la superficie de separación. La formación posterior de las capas difusivas, según ambas hipótesis, se debe a la difusión de los elementos que reaccionan entre sí. Más tarde se demostró por observación microscópica, o con rayos X, que la secuencia de formación de nuevas fases de la capa difusiva no puede dar respuesta a la cuestión de si surgen estas fases como resultado de una interacción química o a consecuencia de la saturación de la superficie por el elemento que se introduce.

La formación de la capa difusiva durante el tratamiento termoquímico depende de muchos factores. El método de saturación por difusión determina el aporte del elemento difusor a la superficie de saturación e influye en la estructura del revestimiento difusivo. Para que el proceso del tratamiento termoquímico sea determinado por la etapa de difusión, es preciso que el medio inicial suministre una cantidad suficiente de elemento difusor en estado activo el cual después de adsorbido, penetra en las profundidades del metal o aleación a saturar. Está establecido que durante la saturación difusiva prolongada de un elemento por otro, surgen de modo sucesivo capas monofásicas, que corresponden en principio al corte isotérmico del diagrama binario a la temperatura de difusión.

En algunos casos, como se muestra en la Figura 1.7, se observa una concordancia total de la estructura del revestimiento por difusión con el diagrama de estado de equilibrio. Al principio se forma la capa difusiva de solución sólida γ , de concentración variable. Cuando la concentración del elemento B alcanza su valor límite, correspondiente al punto 1, en la superficie de saturación surgen núcleos de germinación y a continuación capas de fase α . Después de la exposición isotérmica τ_1 a la temperatura de difusión t_{dif} en la superficie se forma una capa de fase α de cierto espesor. Cuando en la superficie la concentración

llega al punto 3, surge la fase β , que representa un compuesto intermetálico con una zona de homogeneidad reducida y luego se produce la fase σ .

Durante un periodo de tiempo τ_3 se forman cuatro capas con determinado salto de concentración entre ellas. Como es sabido, la fuerza motriz de los procesos de difusión es el cambio brusco de concentraciones o potenciales químicos en las fases. Este hecho explica la ausencia de zonas bifásicas, que representan una mezcla de fases de concentraciones límites. Así, por ejemplo de acuerdo con el diagrama, en las aleaciones entre los puntos 3 y 4 en condiciones de equilibrio se forma una mezcla de dos fases de composición constante α_3 y β_4 , mientras que en el revestimiento por difusión esta mezcla no se forma.

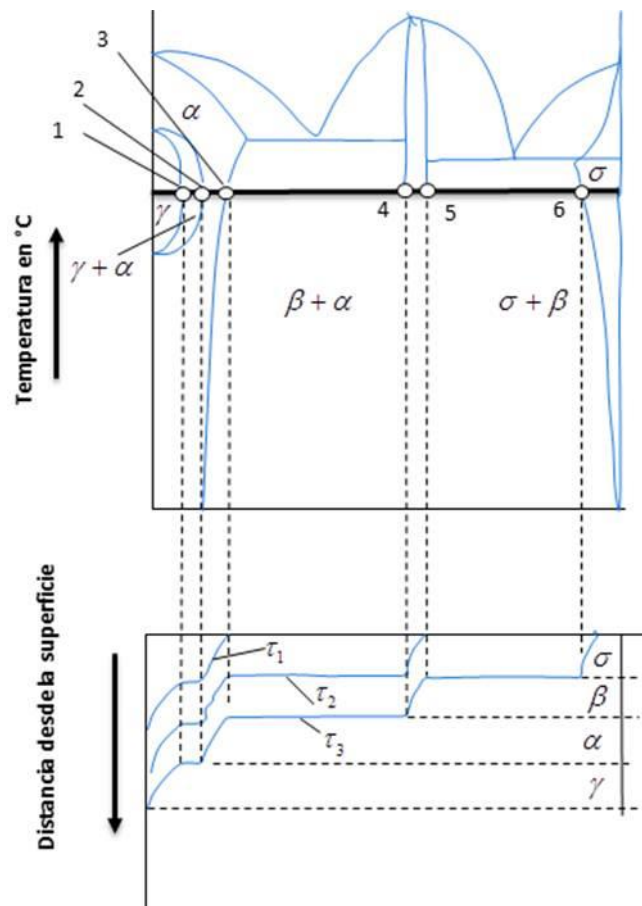


Figura 1.7 Diagrama de equilibrio y difusión. **Fuente:** Autoría propia.



En muchos diagramas de estado binarios las fases intermetálicas con una zona reducida de homogeneidad se representan con líneas. Esta representación es convencional, ya que un análisis más riguroso permite poner de manifiesto la zona de homogeneidad. Además, el proceso de saturación por difusión transcurre en condiciones de desequilibrio y la zona de homogeneidad del compuesto intermetálico puede resultar algo mayor de lo mostrado en el diagrama de estado.

La composición estructural del revestimiento por difusión también puede no corresponder al diagrama de estado de equilibrio, si las velocidades de crecimiento de las capas difusivas son diferentes entre sí. Las capas de crecimiento rápido se forman a costa de las capas de crecimiento lento. Por otro lado las capas muy delgadas son difíciles de revelar por medio del análisis metalográfico.



Referencias

- Blázquez Martínez, V. M. (1988). *Difusión*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Madrid. España.
- Bravo, D. (2010). *Formación y caracterización de capas duras en aceros AISI 1045* (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional. México.
- Bravo, O. (2010). *Endurecimiento superficial de una aleación base Fe-Cr-Ni cinética de crecimiento y caracterización mecánica de las capas boruradas* (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional. México.
- Carreras, L. (1989). Contribución al estudio de la implantación de iones en los tratamientos térmicos superficiales de útiles y matrices. *Revista Técnica Metalurgia*, 290.
- Chatterjee-Fischer, R. & Schaaber O. (1976). Boriding of steel and non ferrous metals. Proceedings of heat treatment' 76. *American Metal Society*, 27-30.
- Chatterjee-Fischer, R. (1989). *Surface Modification Technologies*. London: Editorial Marcel Dekker, Inc.
- Davis, J. R. (2002). Boriding. En *Surface hardening of Steels- Understanding the basics*. (pp. 213 – 226). Ohio: ASM International.
- Díaz del Castillo, F. (2007). Endurecimiento superficial del acero. En *Lecturas de ingeniería 1*. (pp.48). Ciudad de México, México: FES-Cuautitlán.
- Latjin, Yu, B. & Arzamasow. (1987). *Tratamientos químico-térmicos de los metales*. Moscú: Editorial Mir.
- Ortiz Domínguez, M. (2013). *Contribución de la Modelación Matemática en el Tratamiento Termoquímico de Borurización* (Tesis de Doctorado). SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional. México.
- Stewart, K. (1997). Boronizing Protect Metals Against Wear. *Advanced Materials Processing*, 155(3), 23-25.



Suwattananont N. (2004). *Surface treatment of ferrous alloys with boron*. Faculty of New Jersey Institute of Technology. New Jersey EE.UU.

Wahl, G. (s.f.). Boriding- a proccess for producing hard surfaces to withstand extreme wear. Germany: Durferrit-Technical Information.



Capítulo 2 . Borurización

En este capítulo, se describe más detalladamente lo que es el tratamiento termoquímico de borurización, incluyendo, la historia del mismo, los principales procedimientos utilizados para realizar el proceso de borurización, de igual manera pasando por todas las características y parámetros que son parte del proceso, se describen características y morfología de las capas obtenidas, efecto de los elementos aleantes, y las variables que influyen en todo el tratamiento.



Nomenclatura del capítulo

f	=	Avance de la herramienta [mm/rev].
n	=	Exponente de Taylor.
L	=	Longitud de la pieza de trabajo [mm].
t	=	Tiempo de vida útil de la herramienta [min].
V_c	=	Velocidad de corte [m/min].
C	=	Velocidad de corte para un tiempo de vida útil de la herramienta de un min.
N	=	Velocidad de giro del husillo [rev/min].

2.1. Generalidades de la borurización

La borurización es un tratamiento termoquímico controlado por la difusión de átomos de boro (Figura 2.1), que modifica las propiedades del material generando superficies duras, resistentes al desgaste, a la abrasión y la corrosión en medios ácidos y alcalinos (Matuschka, 1989; Takeuchi, 1979; Teneva, 1979; Habig, 1980; Tsipas, Noguera, & Rus, 1987; Atik, Yunker, & Meric, 2003; Atar, Sabri, & Cimenoglu, 2008).

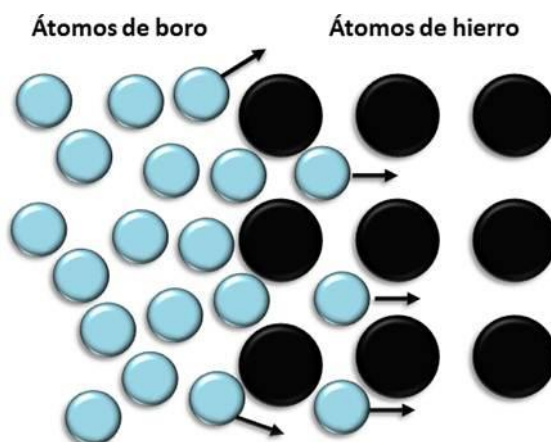


Figura 2.1 Reacciones del sustrato con el medio borurante. **Fuente:** Autoría propia.

En el tratamiento de borurización, la saturación de boro permite la generación de soluciones sólidas intersticiales (González, 1999; Martini, Palombarini & Carbucichio, 2004; Badini & Mazza, 1988).

La historia del borurado comienza en el año de 1895 cuando H. Moissan sugirió que los aceros podrían ser borurados, él construyó un horno eléctrico que funcionaba a elevadas temperaturas, capaz de alcanzar 3773 K usando 2200 A en 80 V, el cual se perfeccionaría con el curso de los años (Royère, 1999). Moissan llevó a cabo una serie de investigaciones que abarcan la cristalización de los óxidos metálicos, las transformaciones de las variedades del carbono, y la preparación de metales de alta temperatura de fusión, de carburos, boruros y siliciuros (Matuschka, 1989; Moissan, 1886). Posteriormente, en Rusia se llevó a cabo la primera aplicación de un tratamiento de difusión de boro empleado en



maquinaria de perforación de pozos profundos. Actualmente, es posible producir boruros en la superficie de diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas mediante el empleo de diversas técnicas (Bravo, 2010).

En México la implementación de este tratamiento es relativamente reciente cuando en el año 1997, E. Meléndez et al. (Meléndez, Campos, Rocha & Barrón, 1997), analiza y caracteriza las capas obtenidas en la superficie de diferentes aceros borurados, obtenidos a partir del proceso de borurización en pasta. Ya a nivel industrial los primeros aceros endurecidos bajo el método de borurado fueron aceros comerciales principalmente en la manufactura de herramientas de corte, maquinaria y en la industria alimenticia (López, 2008). La automatización y optimización del proceso de borurado, representa un área de oportunidad para su aplicación en la industria de tratamientos termoquímicos en México (Bravo, 2010).

El proceso implica el calentamiento de un material limpio a un rango de temperaturas que van desde 700 hasta 1000°C con un tiempo de tratamiento que oscila entre 1 y 12 horas para métodos en polvo, y en el caso de borurización en pasta los tiempos de tratamiento fluctúan entre 1 y 8 horas. Este tipo de procesos se aplica para poder elevar la dureza en la superficie y así mejorar las propiedades mecánicas del material como puede ser la resistencia a la corrosión, al desgaste, a la abrasión y a la fatiga.

Los medios de difusión que se emplean son sólidos, líquidos y gaseosos. Dentro de la industria el medio sólido es el más utilizado por razones tanto tecnológicas, como económicas, ya que por este medio es posible seleccionar entre la tecnología de pasta o de polvo. Se sugiere utilizar el medio a base de pasta cuando se requiere disminuir el trabajo manual utilizado en la borurización en polvo, esto ofrece ventajas al trabajar con altos volúmenes de piezas. El medio a base de pasta es recomendable para tratamientos selectivos, además de que permite la obtención de capas superiores que en tratamientos similares de endurecimiento (Galibois, Boutenko & Voyzelle, 1980).

Al difundirse el boro en un material ferroso se espera la formación de boruros en dos fases conocidas como FeB y Fe₂B dependiendo del potencial de boro que rodea al sustrato. Dichas fases están constituidas por microestructuras cristalinas, ortorrómbica y tetragonal centrada en el cuerpo respectivamente. Los cristales tienen un crecimiento preferencial hacia donde encuentran menor resistencia de crecimiento, es decir, perpendicular al sustrato, produciendo una morfología aserrada en la capa borurizada particularmente en aceros de bajo a medio carbono.

La morfología, crecimiento y composición de las fases de la capa borurizada puede ser influenciada por materiales aleantes presentes en el sustrato; por ejemplo, los dientes de boruros de la capa presente disminuyen conforme se incrementa el contenido de cromo y níquel presente en el acero.

El tratamiento termoquímico de borurado ha encontrado una gran aceptación debido a sus principales ventajas que son su alta resistencia al desgaste y su elevada dureza en la superficie, respecto a los demás tratamientos termoquímicos superficiales existentes (Figura 2.2).

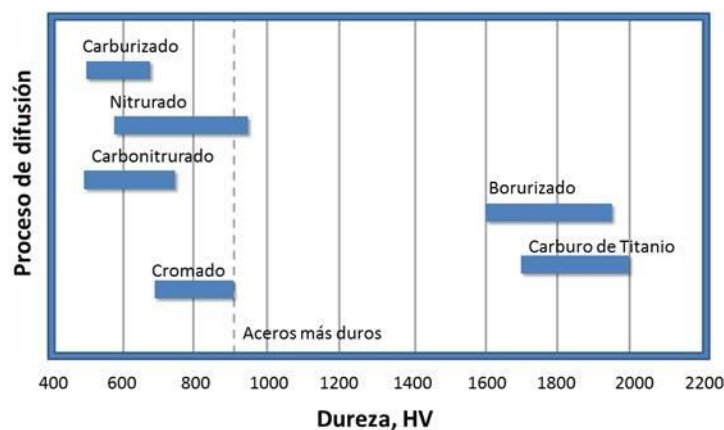


Figura 2.2 Durezas superficiales, unidades en Vickers, obtenidas por diferentes métodos de endurecimiento superficial. **Fuente:** Rodríguez, 2010.

La microdureza de la capa también depende de la composición y estructura de la misma, así como de la composición del material base (Sinha, 1991). Una de las principales ventajas de las capas boruradas es que pueden alcanzar grandes



valores de dureza que están entre 1800-2000 HV, mantenidos a altas temperaturas (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Punto de fusión y microdureza en diferentes fases de boruro de hierro formadas durante el borurado en diferentes materiales (Díaz del Castillo, 2007).

Metal base	Fases de la capa borada	Microdureza de la capa en Kg/mm ²	Punto de fusión
Fe	FeB	1900-2100	1390
	Fe ₂ B	1800-2000	
Co	CoB	1850	
	Co ₂ B	1500-1600	
	Co ₃ B	700-800	
Co-27,5Cr	CoB	2200 (100g)	
	Co ₂ B	1550 (100g)	
	Co ₃ B	700-800	
Ni	Ni ₄ B ₃	1600	
	Ni ₂ B	1500	
	Ni ₃ B	900	
Mo	Mo ₂ B	1660	2000
	MoB ₂	2330	2100
	Mo ₂ B ₅	2400-2700	2100
W	W ₂ B ₅	2600	2300
Ti	TiB	2500	1900
	TiB ₂	3370	2980

El tratamiento termoquímico de borurización puede ser aplicado en un amplio rango de materiales, y ser utilizado en varias aplicaciones (ver Tabla 2.2). Todos los materiales ferrosos como aceros estructurales, aceros para cementación, aceros templados, revenidos y para herramientas como H13 y D2, fundiciones de hierro, hierros de alta pureza, y aceros sinterizados, son adecuados para llevar a cabo el proceso de borurado; incluso diferentes aleaciones no ferrosas



actualmente se vienen estudiando por su posibilidad de ser boruradas como las aleaciones de titanio. Teniendo en cuenta la amplia gama de aceros susceptibles al proceso de borurado, son múltiples y diversos los componentes implementados mediante esta técnica (ver Figura 2.3) con el afán de incrementar la vida útil de los elementos de maquinarias y mejorar sustancialmente la vida en servicio de las herramientas de trabajo.

Tabla 2.2 Aplicaciones industriales de diferentes aceros borurados (Rodríguez, 2010).

Acero	Aplicación
1015	Ejes. Engranés y diversos elementos de maquinaria
1045	Pernos y discos abrasivos
4140	Pistones
E52100	Cojinetes y guías
D2, D3	Bujes y herramientas para estampado
H11, H13	Herramientas para moldes de inyección
L6	Pernos y dados para forja
02, 07	Rodillos para grabados
302, 306	Partes para industria química y textil
410	Moldes

El desgaste por abrasión y por adhesión son las principales formas de desgaste, siendo resultado característico de casi todos los tipos de esfuerzos mecánicos. Los aceros borurados son resistentes a la abrasión debido a su extrema dureza en la superficie, esta característica los hace idóneos para ser aplicados en sistemas de transporte neumático, dados para estampado, componentes de máquinas para procesar plástico como los tornillos de extrusión, rodamientos y cojinetes para bombas de extracción de petróleo, válvulas de bola, émbolos para la industria del

vidrio y componentes en la maquinaria textil. Asimismo, dado la baja tendencia a presentar soldadura en frío, el tratamiento es empleado para reducir el desgaste por adhesión en herramientas utilizadas para el proceso de conformado en frío de metales, tales como las aleaciones de cobre y de aluminio.



Figura 2.3 Ejemplos de componentes sometidos al proceso de borurado, a) cojinetes, b) anillos para las bombas de extracción de petróleo, c) émbolos para la industria del vidrio, d) válvulas de bola. **Fuente:** Hernández, 2010.

Es de suma importancia resaltar que en aplicaciones industriales, la presencia de una sola fase Fe_2B es más deseable que la presencia con una bicapa tipo $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$. La presencia de un sistema $\text{FeB}-\text{Fe}_2\text{B}$, propicia la formación de grietas en la interfaz de crecimiento. La diferencia de los coeficientes de dilatación térmica de ambas fases $\text{FeB} = 23 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ y $\text{Fe}_2\text{B} = 7.85 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ genera esfuerzos

residuales de compresión y tensión durante el crecimiento de los boruros de hierro; provocando con ello la aparición de grietas (ver Figura 2.4).

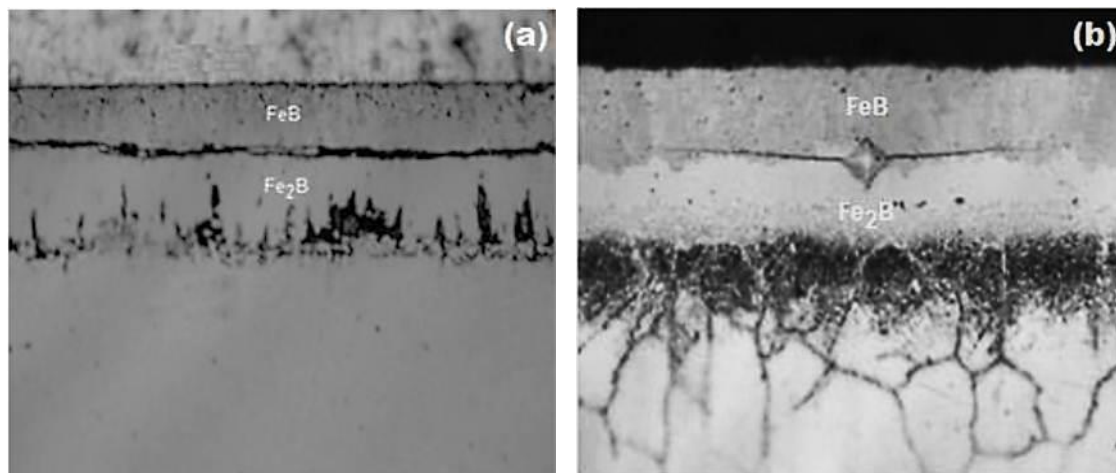


Figura 2.4 Concentración de esfuerzos residuales en la interfase de crecimiento FeB/Fe₂B: (a) Grieta producida por un choque térmico y (b) Grieta producida por impacto mecánico-microindentación Vickers. **Fuente:** Ortiz, 2013.

2.2. Ventajas del tratamiento de borurización

Las capas boruradas poseen una serie de ventajas sobre las capas endurecidas convencionales (Xu, Xi & Gao, 1996; Sinha, 1991). Una ventaja básica es que las capas boruradas tienen valores de extrema dureza con altos puntos de fusión de las fases constituyentes.

En el caso de la nitruración, los nitruros producidos en la superficie de las piezas tienen baja adherencia debido a la morfología plana de las capas, y los tiempos de tratamiento de hasta 12 h a los que son sometidas las piezas, resultan ser muy largos, esto causa la formación de una alta porosidad en el recubrimiento, siendo susceptible de falla durante el trabajo mecánico del componente. Asimismo, las durezas de 650-1700 HV alcanzadas en la superficie son considerablemente menores a las obtenidas por el tratamiento de borurización que alcanza valores de entre 1800 y 2000 HV.

Las capas boruradas se caracterizan por sus enlaces covalentes e iónicos. Estos enlaces son más fuertes que los enlaces metálicos, y son la causa de la alta



dureza y tenacidad, pero también de la baja ductilidad de los boruros de hierro. Así como la presencia de electrones libres en los enlaces metálicos explican la eficiencia de los metales en la conducción de calor y la electricidad; la sujeción de los electrones en las moléculas de los boruros de hierro es la causa de que estos materiales sean pobres conductores. (Groover, 2007).

La combinación de la dureza superficial alta y un coeficiente de fricción superficial bajo de las capas boruradas también contribuye significativamente a la resistencia frente a los principales mecanismos de desgaste como lo son adhesión, tribo-oxidación, abrasión, y fatiga superficial. La dureza de la capa borurada se puede mantener a mayores temperaturas que, por ejemplo, la de nitruros.

El tratamiento de borurización puede favorecer considerablemente la resistencia a la corrosión por erosión de materiales ferrosos en ácidos diluidos no oxidantes, y medios alcalinos, por lo que se utiliza ampliamente en la industria metal-mecánica. Las superficies boruradas tienen una resistencia moderada a la oxidación de hasta 1123 K, y son totalmente resistentes al ataque de metales fundidos. Las piezas boruradas tienen una vida prolongada en situaciones de fatiga, así como en condiciones oxidantes y corrosivas.

Por otro lado, los medios gaseosos tradicionales empleados por la industria para el tratamiento de nitruración, esencialmente la disociación de amoníaco (NH_3), son altamente contaminantes, requieren tiempos muy largos de tratamiento y alto consumo de energía. A diferencia, del tratamiento de borurización de pasta y polvo, no son contaminantes, debido a que el medio borurante utilizado puede ser reutilizado.

El costo de operación es reducido, requieren menos tiempos e procesamiento, y son relativamente fáciles de aplicar. Por lo tanto, la borurización es adecuada para componentes especiales que necesitan alta dureza y resistencia a la corrosión, y/o donde se puede disponer de mano de obra barata (Chatterjee, 1989).



2.3. Desventajas del tratamiento de borurización

Las capas boruradas poseen una gran dureza, sin embargo, por esta propiedad mecánica, se presenta gran fragilidad. A pesar de esto, también se presenta una alta adherencia de las capas con el substrato, originado por la morfología aserrada de las fases boruradas.

El crecimiento en volumen resultante del proceso de borurización es de un 5% a un 25% del espesor de la capa borurada, por ejemplo para una capa de 25 μm , se tiene un crecimiento de 1.25 a 6.25 μm . Este valor depende de la composición del material base. Para el tratamiento de piezas de precisión, se debe dar una tolerancia del 20 al 25% de incremento en la dimensión de la capa final. Así pues la eliminación parcial de la capa borurada para cumplir los requisitos de tolerancias más estrictos es posible mediante un lapeado¹⁵ con diamante, ya que el granallado convencional produce fracturas en la capa. Por lo tanto, la capa borurada se utiliza en forma más generalizada para componentes con una sección transversal grande.

La borurización de la mayoría de los aceros, provoca un incremento pequeño en el límite de fatiga a flexión, aunque se ha registrado alguna mejora en la dureza a la corrosión bajo fatiga. En general, las propiedades de fatiga bajo cargas elevadas de hasta 2000 N de piezas aleadas y boruradas son muy pobres comparadas con las de los aceros cementados y nitrados (Rodríguez, 2010). Por ello el tratamiento de borurización de los engranajes, se limita a los diseños en los que las cargas transversales sobre los dientes son mínimas.

Con frecuencia es necesario endurecer y temprar la herramienta tras los procesos de borurización, lo cual requiere una atmósfera de vacío o inerte para preservar la integridad de la capa borurada (Rodríguez, 2010; Ramírez, 2006; Tapia, 2010).

¹⁵ Proceso de acabado de una superficie por abrasión muy fina, con objeto de conseguir mucha precisión en el acabado superficial, conocida como rugosidad.



2.4. Espesores de capa aconsejables dependiendo de la aplicación

El espesor de capa borurada requerido, es función del material que se somete al tratamiento de borurización (Tapia, 2010; Villa, 2009), así como de las condiciones de servicio de las piezas a endurecer.

Los espesores de capa aconsejables según la aplicación son:

Capas delgadas: por ejemplo de 15 a 20 μm , son utilizadas para proteger el sustrato en contra del desgaste adhesivo tales como desprendimiento y formación de viruta, troqueles estampadores de metal y herramientas.

Capas gruesas: por ejemplo, de 90 a 200 μm son recomendables para disminuir el desgaste abrasivo en herramientas de extrusión para plástico con cargas abrasivas, y herramientas de prensa para la industria cerámica.

En el caso de aceros con bajo carbono¹⁶ y aceros de baja aleación¹⁷, el rango óptimo de espesor de la capa borurada es de 50 a 250 μm , y para aceros de alto carbono¹⁸ y de alta aleación¹⁹ el rango óptimo de la capa es de 25 a 76 μm . En aceros de baja aleación el espesor óptimo oscila entre las 90 y las 140 μm alcanzándose hasta 200 μm de espesor. Para aceros de alta aleación, el espesor óptimo es de 40 a 80 μm (González, 1999; Davis, 2002).

Las condiciones de servicio de las capas gruesas de boruros están recomendadas para trabajos con erosión o desgaste abrasivo como, por ejemplo, para la extrusión de materiales plásticos cargados con fibra de vidrio o pigmentos, como el óxido de titanio. Para aplicaciones donde se someten las capas boruradas a erosión-corrosión, se recomienda trabajar con capas relativamente gruesas, de 30 a 70 μm produciendo una excelente adherencia capa/sustrato. Las diferencias técnicas de borurización tienen diversas aplicaciones, por ejemplo, las piezas de

¹⁶ Aceros que contienen un porcentaje en peso de carbono de alrededor de 0.1 a 0.25 wt. % C.

¹⁷ Aceros que contienen un porcentaje en peso de elementos de aleación menor al 5 wt. % de elementos de aleación.

¹⁸ Aceros que contienen un porcentaje en peso de carbono de alrededor de 0.6 a 1.5 wt. % C.

¹⁹ Aceros que contienen un porcentaje en peso de elementos de aleación menor al 10 wt. % de elementos de aleación.

máquinas que trabajan en condiciones de desgaste por abrasión como piezas de vehículos de oruga, cadenas, bombas de sondeos y de lodos, piezas de los moldes para fundición de las aleaciones de aluminio, troqueles para estampado en frío y caliente, discos de molido para las plantas de tostado de café, etc.

2.5. Características mecánicas de las capas boruradas

Generalmente, la capa de boruro es frágil. El boruro FeB posee en comparación con el Fe₂B una mayor fragilidad. En general, los boruros de hierro son rígidos y frágiles, y exhiben un mejor comportamiento esfuerzo-deformación, la dureza y el módulo de elasticidad son más grandes en magnitud que la de los metales (Figura 2.5). Teóricamente, la resistencia de los boruros de hierro debe ser más alta que la de los metales, debido a sus enlaces atómicos.

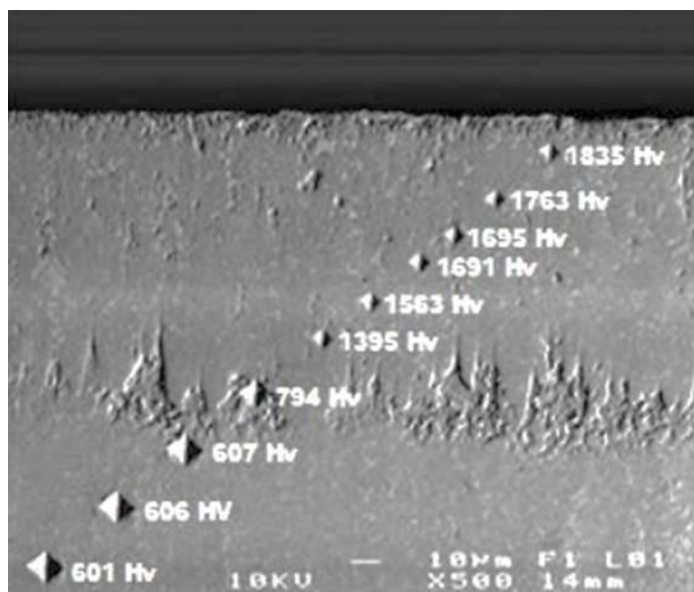


Figura 2.5 Prueba de microdureza Vickers de la sección transversal de un acero borurado AISI²⁰ M2 endurecido a 1273 K con 8 h de tiempo de tratamiento. **Fuente:** Campos, Ortiz, Tapia, Rodríguez, Jiménez & Chavez, 2012.

Este tipo de enlaces covalentes e iónicos son más fuertes que los enlaces metálicos. Sin embargo, los enlaces metálicos tienen la ventaja de que siempre permiten deslizamientos, mecanismo básico por el cual existe deformación

²⁰ AISI Siglas en inglés de American Iron and Steel Institute.

plástica, cuando son sujetos a altos esfuerzos. Los enlaces en los boruros de hierro son más rígidos y no admiten deslizamiento ante los esfuerzos. Por lo que no les permite adsorber esfuerzos residuales. Además los boruros de hierro tienen las mismas imperfecciones en su estructura cristalina que los metales como son vacantes, intersticiales, átomos desplazados y grietas microscópicas.

Estas fallas internas tienden a concentrar los esfuerzos, sobre todo en presencia de tensiones, flexiones o impactos (ver Figura 2.6). Como resultado de estos factores, los boruros de hierro fallan por fractura, mucho más fácilmente que los metales, cuando se les aplica un esfuerzo. Su resistencia a la tensión y su tenacidad son relativamente bajas (Taktak, 2006).

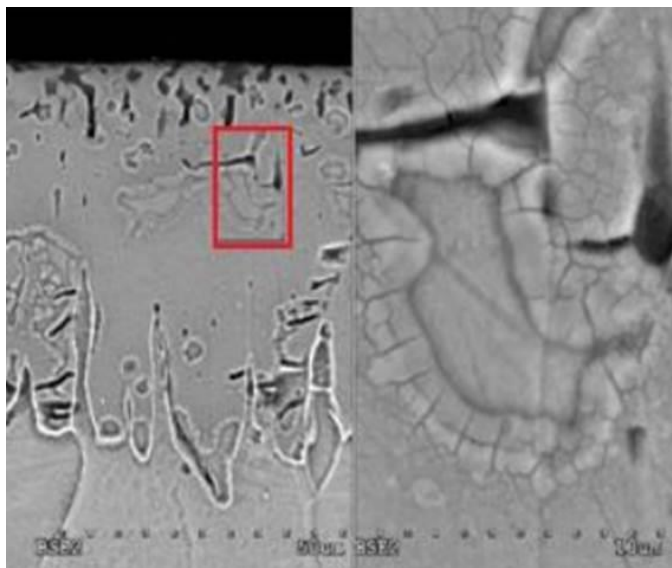


Figura 2.6 Micrografía de la sección transversal de un hierro Armco borurado. Microgrietas en la vecindad de una porosidad. **Fuente:** Kulka, Pertek, Klimek, 2006.

2.5.1. Resistencia al desgaste de las capas boruradas

La resistencia al desgaste de las capas boruradas $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ en condiciones de desgaste por abrasión se encuentra a nivel de la resistencia al desgaste de los aceros cromados, y supera considerablemente la resistencia al desgaste de otros revestimientos (González, 1999).

En comparación con el estado de temple y revenido a baja temperatura, la borurización del acero con un contenido de 0.42-0.49 wt. %C, con la presencia de las fases FeB/Fe₂B eleva su resistencia al desgaste por abrasión en 3, 5 a 6 veces y la monofásica Fe₂B en 2 a 3 veces.

2.6. Aplicación del tratamiento de borurización en pasta en herramientas de corte

El tratamiento de borurización de pasta fue aplicado en buriles para procesos de corte. Las herramientas fueron diseñadas utilizando una geometría sencilla de una punta simple, que es típica para el proceso de torneado. El material empleado para la fabricación de las herramientas fue un acero AISI M2. Se fabricaron moldes de acero rolado en frío para recubrir las puntas de las herramientas con la pasta de carburo de boro en 3 y 4 mm de espesor, utilizando una relación agua/polvo de 0.2, como se observa en la Figura 2.7.

El tratamiento de borurización en pasta se realizó en un horno convencional a las temperaturas de 1173 K y 1273 K con 4 h de tratamiento bajo una atmósfera controlada de argón puro. Las muestras fueron templadas en aceite, tomándose muestras endurecidas para la caracterización metalográfica de la punta de los herramientas (Campos, Farah, López, Bermúdez, Rodríguez & Villa, 2008).

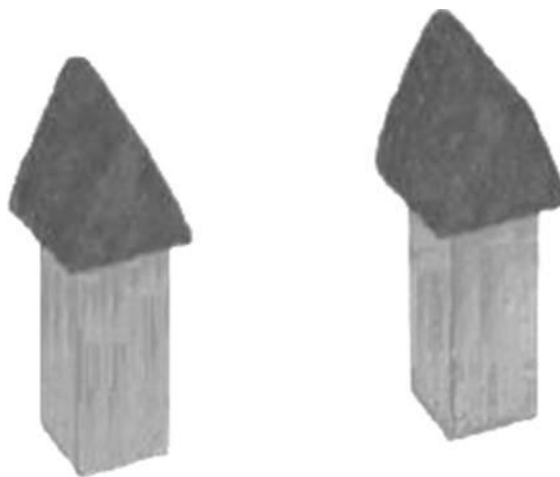


Figura 2.7 Buriles de acero AISI M2 recubiertas por pasta de carburo de boro para ser sometidas al tratamiento de borurización. **Fuente:** Campos, Farah, López, Bermúdez, Rodríguez, Villa, 2008.

Las herramientas fueron desgastadas por incidencia en el proceso de torneado de un acero estructural AISI 1018 de 3 pulgadas de diámetro y una longitud de corte de 403 mm. La dureza superficial del acero AISI 1018 en estado recocido fue de 63 HRB, parámetro que sirvió para determinar la velocidad de corte inicial en 55 m/min, un avance de 0.25 mm/rev y la profundidad de corte de 0.5 mm entre la herramienta de corte y la pieza. Asimismo, la velocidad de corte fue modificada en un 10 y 25% de la velocidad nominal, manteniendo constantes el avance y la profundidad de corte, caracterizando un total de 5 probetas por cada velocidad conforme a las condiciones experimentales del tratamiento de borurización.

Se tomó el criterio de desgaste en el filo de la herramienta 0.5 mm, donde se visualizó la evolución del desgaste en la punta de la herramienta en un microscopio Olympus GX51 a 10X. En la Figura 2.8, se presenta la pieza y la herramienta de corte ensambladas en un equipo de torneado CNC.



Figura 2.8 Buriles fabricados de acero AISI M2 recubiertas por pasta de carburo de boro para ser sometidas al tratamiento de borurización. **Fuente:** Campos, Farah, López, Bermúdez, Rodríguez, Villa, 2008.



2.6.1. Comportamiento de los herramientas de corte endurecidos por borurización

Los tiempos de vida útil de los herramientas de corte borurados y los aceros templados que no fueron expuestos al tratamiento termoquímico fueron evaluados a través de la ecuación de Taylor (ver ecuación (2.1)), en el maquinado del acero AISI 1018:

$$V_c t^n = C. \quad (2.1)$$

Donde V_c es la velocidad de corte en m/min, t equivale al tiempo de vida útil en min, n es el exponente de Taylor y C es equivalente a la velocidad de corte para un tiempo de vida útil de la herramienta de 1 min.

La mayor parte de las pruebas de corte han sido compiladas por la realización de simples pruebas de torneado en corte continuo, utilizando herramientas de geometría estándar y midiendo el ancho del flanco formado en la punta de la herramienta a medida que se desgasta y en algunas ocasiones, las dimensiones del cráter formado en la cara de la misma, siendo tanto el acero como el hierro fundido los que mayor análisis muestran. Los altos estándares en pruebas de herramientas de corte, fueron realizadas por Frederick W. Taylor, que culminaron con el desarrollo de los aceros de alta velocidad. Las variables como velocidad de corte, avance, profundidad de corte, geometría de la herramienta y lubricantes, así como el material de la herramienta y el tratamiento térmico, fueron estudiadas y los resultados se presentaron como relaciones matemáticas para la vida de la herramienta en función de los parámetros de corte. Las pruebas de corte fueron realizadas en tomos con grandes cilindros de material, utilizando herramientas de corte de geometría sencilla. Tales pruebas han sido demasiado costosas en términos de tiempo, mano de obra y de material invertido para ser repetidas frecuentemente. Debido a esto, las condiciones se han ido estandarizando utilizando como variables únicamente la velocidad de corte y el avance.



En general, n es función del material de la herramienta de corte. En la Tabla 2.3, se presentan valores comunes para distintos materiales usados en herramientas de corte:

Tabla 2.3 Valores comunes de pendientes para herramientas de corte.

Material	Pendiente
Aceros de alta velocidad	$n \cong 0.1-0.15$
Carburos (Cermets)	$n \cong 0.2-0.25$
Cerámicas	$n \cong 0.6-1.0$

Las gráficas de Taylor caen como líneas rectas en gráficas logarítmicas, donde el eje x expresa el tiempo de vida útil y el eje y denota la velocidad de corte. Estas gráficas son válidas para condiciones de alta velocidad, donde la vida de la herramienta es controlada por los mecanismos de desgaste dependientes de la temperatura; involucrando deformación y difusión. Se puede deducir que si las velocidades de corte fuesen reducidas a valores aún más bajos, la vida de la herramienta se haría infinita por lo que la herramienta nunca se desgastaría. Las extrapolaciones a velocidades de corte tan bajas no son válidas. La rapidez de desgaste en el flanco se podría incrementar utilizando velocidades muy bajas, debido a que entran en acción otro tipo de mecanismos como el desgaste por difusión de otros materiales.

Ahora bien aplicando logaritmo natural en ambos lados de la ecuación (2.1) se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln(V_c t^n) = \ln C. \quad (2.2)$$

$$\ln(V_c) + \ln(t^n) = \ln C. \quad (2.3)$$

$$\ln(V_c) + n \ln(t) = \ln C. \quad (2.4)$$



Donde n se establece como:

$$n = \frac{\ln C - \ln(V_c)}{\ln(t)} \quad (2.5)$$

El exponente de Taylor n , es una medida de la pendiente de la línea trazada. Es decir, nos expresa el tiempo de vida útil de la herramienta. La variación de este valor de pendiente indicará si la herramienta tiende o no, a poseer mayor vida útil con respecto a los demás potenciales y temperaturas que se estén analizando en el proceso. Una pendiente menor indica que aquella herramienta mantendrá un mayor tiempo de vida útil. Por otro lado, el valor de la constante C expresa la velocidad de corte teórica que se tendría que alcanzar; para poder generar el desgaste en el flanco de la herramienta, según el criterio establecido, en un tiempo de vida t de un minuto.

El tiempo por desbaste se calculó empleando la ecuación (2.6):

$$t = \frac{L}{Nf} \quad (2.6)$$

Aquí, L es el recorrido de la herramienta durante el corte o longitud de la pieza de trabajo (mm), N es la velocidad de giro del husillo (rev/min) y f es el avance de la herramienta (mm/rev). Una vez alcanzado el criterio de desgaste en el filo de la herramienta, la sumatoria de todos los valores registrados de tiempo por pasada correspondió al tiempo total de vida útil de la herramienta. Por otro lado, el análisis microestructural de las herramientas desgastadas, Figura 2.9 (a), (b) y (c), presento una capa compacta de boruros sobre los bordes de las herramientas y un desprendimiento abrupto de las capas sobre las puntas de los instrumentales debido al desgaste mecánico por abrasión del material de trabajo sobre las herramientas de corte, ocasionando igualmente, deformación en la geometría de las mismas.

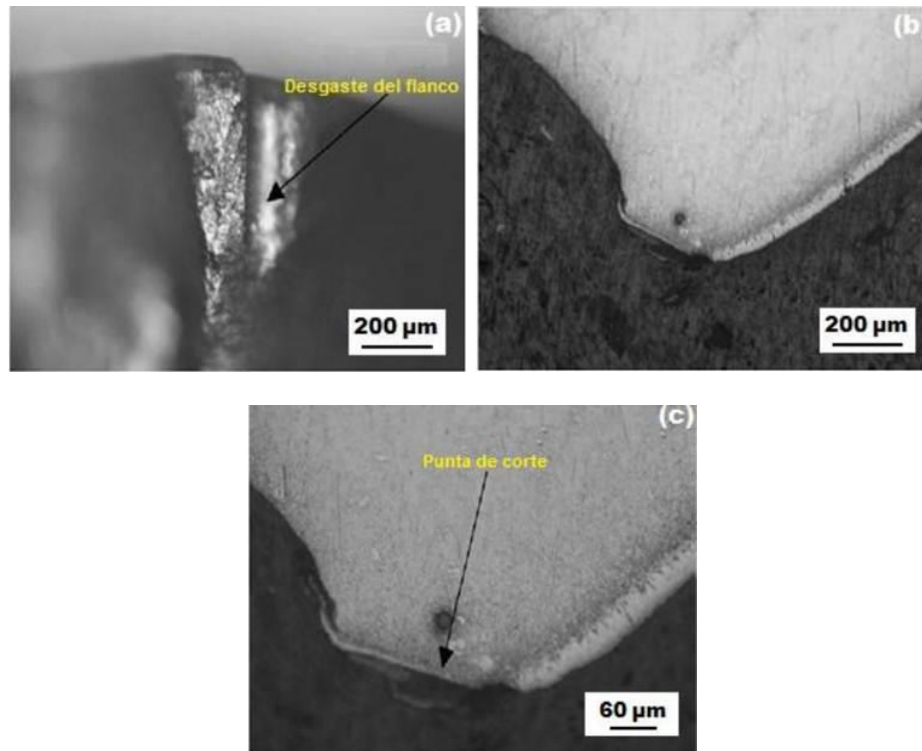


Figura 2.9 (a) Desgaste por flanco producido en un acero borurado grado herramienta con parámetros experimentales de 1173 K, 4 mm de espesor de pasta y una velocidad de corte de 60 m/min (5X), (b) Mismo perfil 10X, (c) Falla en la punta de la herramienta (20X). **Fuente:** Campos., Farah, López, Bermúdez, Rodríguez, Villa, 2008.

Los resultados que se muestran en la Tabla 2.4 revelan que las herramientas boruradas incrementan la resistencia al desgaste en la superficie en comparación con las piezas que no estuvieron sujetas al tratamiento termoquímico.

Tabla 2.4 Comportamiento de herramientas endurecidas por el tratamiento de borurización en comparación con herramientas no tratadas termoquímicamente (ver ecuación (2.1)).

Temperatura (K)	Espesor de la pasta		Herramientas no borurizadas
	3 mm	4 mm	
1173	$V_c t^{0.0777} = 1.8875$	$V_c t^{0.071} = 1.8799$	$V_c t^{0.2942} = 2.0503$
1273	$V_c t^{0.1085} = 1.9321$	$V_c t^{0.092} = 1.9035$	



El tiempo de servicio de las muestras boruradas alcanzo su valor máximo a los 103 minutos para una velocidad de corte de 55 m/min, a la temperatura de 1173 K con 4 mm de espesor de pasta, en comparación con los 12 minutos que alcanzaron las herramientas sin tratamiento lo que garantiza el éxito del tratamiento termoquímico.

2.7. Resistencia a la corrosión de las capas boruradas

En general, el tratamiento de borurización mejora sensiblemente la resistencia a la corrosión en soluciones acuosas de ácido clorhídrico (HCl), sulfúrico (H₂SO₄) y fosfórico (H₃PO₄) (Matuschka, 1989; Campos, Palomar, Amador, Ganem, & Martinez, 2006; Campos, Palomar, Amador, Villa & Hadad, 2007).

En las soluciones diluidas y concentradas de ácido nítrico (HNO₃), las capas boruradas son poco resistentes. Sin embargo, la velocidad de fractura de los aceros borurados es de 1.5 a 5 veces menor que la de los no borurados en dicho medio.

La resistencia a la corrosión en ácido acético (C₂H₄O₂) al 50 %, es menor en las capas boruradas que en los revestimientos de cromo y de cromo/silicio. Las capas boruradas en los aceros al carbono, son resistentes a la acción de las soluciones acuosas hirvientes de cloruro de sodio (NaCl), hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH), como también de las masas fundidas de zinc, estaño, plomo y cadmio.

En condiciones de corrosión atmosférica o en aguas naturales e industriales, los aceros borurados son poco resistentes. La estructura en diente de sierra puede aislarse introduciéndolo en una solución caliente con un 18% de ácido clorhídrico (HCl). El material base se disuelve, quedando sin alteración la morfología aserrada de la capa borurada (ver Figura 2.10).

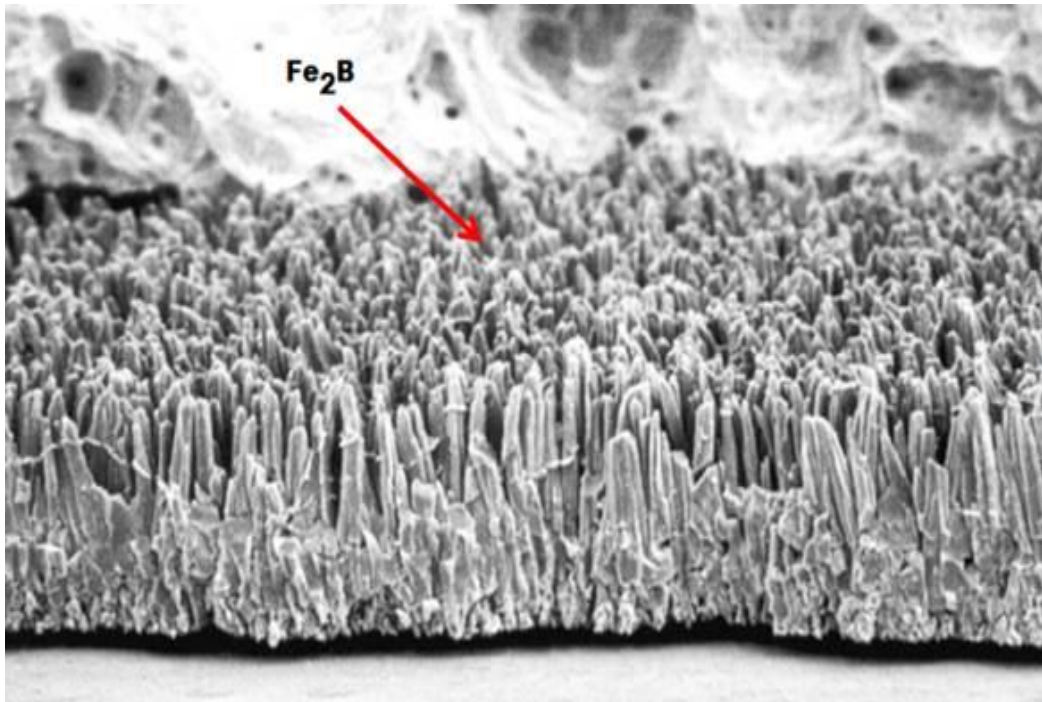


Figura 2.10 Morfología aserrada de una capa borurada aislada por ataque con ácido clorhídrico durante 16 h. **Fuente:** Fichtl, 1981.

2.8. Esfuerzos residuales producidos por el proceso de borurización

Los esfuerzos residuales en la capa borurada a temperatura ambiente son principalmente de compresión y pueden ser estimadas por métodos mecánicos (Cong-Xin & Meng-Lan, 1990; Lyakhovich, Kosachevskii, Ya Kulik, Surkov & Turov Yu, 1973; Golanski, Marczuk & Wierzchon, 1995).

La razón de la aparición de tensiones residuales es la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica²¹ entre las capas boruradas FeB-Fe₂B y el sustrato. Ya que estos coeficientes en el rango de temperatura de 473 K y 873 K son para la fase FeB de $2.9 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$, para Fe₂B de $8.4 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ y para el Hierro puro de $5.7 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$.

La fase formada con un porcentaje de 9 wt %B es Fe₂B con una estructura tetragonal siendo que el enlace covalente, es más fuerte, y la primera es formarse

²¹ Se define como es el incremento en el volumen de un material a medida que aumenta su temperatura.



mientras que con un porcentaje de 16.4 wt %B, la formación de la fase FeB muestra una estructura ortorrómbica. De tal manera, que en la fase FeB, el enlace covalente es más débil, permite una mayor variación del volumen con respecto a la temperatura.

Los boruros de hierro con expansiones térmicas relativamente altas y conductividades térmicas bajas, son particularmente susceptibles a fracturas, resultado de los gradientes significativos de temperatura, asociados con cambios volumétricos en diferentes regiones de la misma fase borurada. Los términos impacto térmico²² y agrietamiento térmico se usan en conexión con estas fallas. La dilatación en el acero es mucho mayor que en la capa borurada Fe₂B que quedara presionada tras el enfriamiento. Es importante señalar, que la microestructura del acero obtenida después del enfriamiento tras la borurización afecta a los esfuerzos residuales. Los esfuerzos residuales aumentan en el orden martensita, martensita revenida, y perlita-ferrita.

En la estructura revenida a 473 K se producen esfuerzos residuales de tracción en la capa borurada. Puesto que ambas capas boruradas se forman bajo esfuerzos de tensión (FeB) y compresión residual (Fe₂B), es habitual la formación de grietas en la interfase entre las fases. Estas grietas pueden llevar a delaminación cuando se aplica un esfuerzo mecánico, o incluso llegar a la separación cuando un componente está sometido a un choque térmico o mecánico (ver Figura 2.4). Por lo tanto, se debe evitar o minimizarse la formación de la fase FeB.

2.9. Influencia de los elementos de aleación en el crecimiento de las capas boruradas

La morfología de las capas de boruro es intrínsecamente aserrada, acentuándose en hierro puro, aceros de bajo y medio carbono (Matuschka, 1989; Fischer & Schaaber, 1976). Por ejemplo el acero AISI 4150 es un acero de bajo contenido de carbono, mismo que ha sido empleado en otros trabajos anteriores, este acero

²² También conocido como colapso térmico o choque térmico o shock térmico se refiere a la rotura de algún material al sufrir un cambio drástico de temperatura.



al borurarlo empleando mezclas comerciales como un agente químico comercial EKABOR®, se han obtenido sistemas de una sola fase Fe_2B , con frentes de crecimiento aserrado. Cuando el contenido de carbono en el sustrato es muy alto, el espesor de las capas tiende a reducirse, debido a que los átomos de carbono no se difunden en las fases boruradas, por lo que tienden a dirigirse hacia la matriz del sustrato, formando así una zona de difusión justo por debajo de la capa. Elementos como el níquel y cromo, en concentraciones mayores al 9 y 6% de peso en masa respectivamente, favorecen la formación de los boruros de hierro con morfología plana en sus frentes de crecimiento.

La segregación de los elementos aleantes se lleva a cabo del sustrato hacia la capa de boruros, formando compuestos intermetálicos con el boro. Los átomos de los elementos aleantes se difunden en la capa sustitucionalmente, y tienden a concentrarse en las puntas de las columnas de los boruros, ocasionando una caída en el flujo de boro activo en esta zona, por ende, las reacciones hierro-boro pierden importancia y las aserraciones decrecen progresivamente hasta formar interfases más planas.

En la Figuras 2.11, 2.12, 2.13, 2.14, 2.15, 2.16, 2.17, 2.18, 2.19 y 2.20, se muestran micrografías de capas de boruros de hierro obtenidas sobre cuatro sustratos ferrosos, donde se puede observar diferentes morfologías de los frentes de crecimiento, en función de los elementos de aleación de cada material.

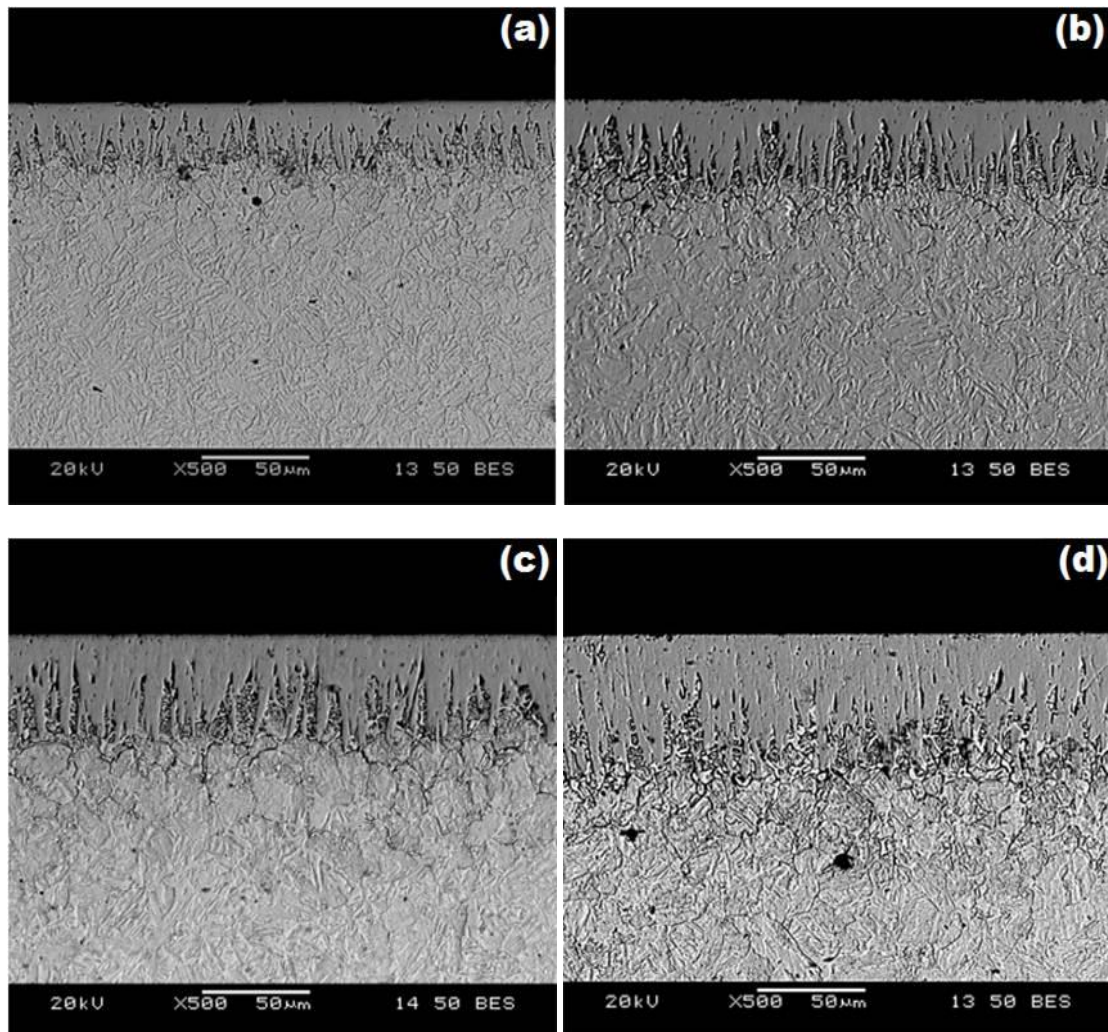


Figura 2.11 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con una temperatura de tratamiento de 1123 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. **Fuente:** Autoría propia.

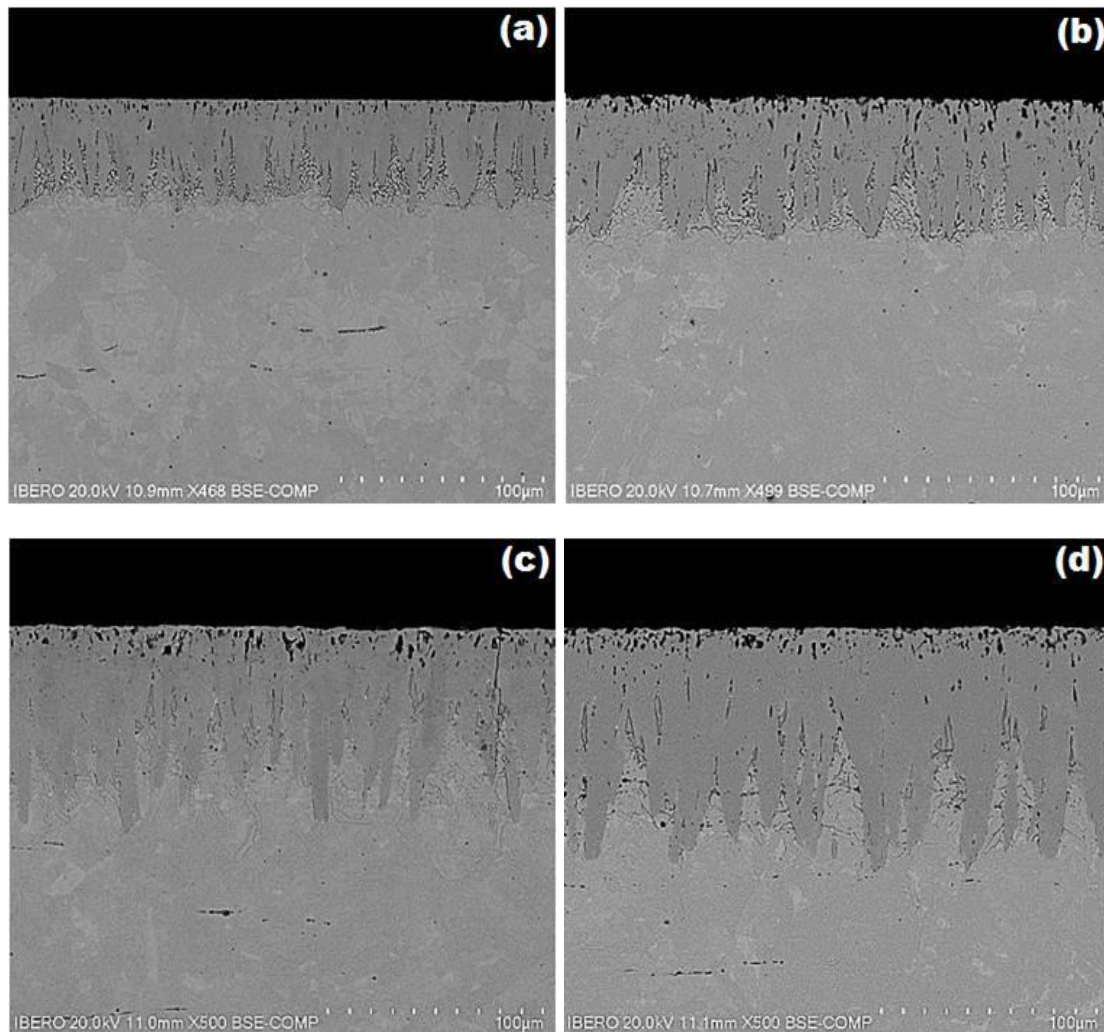


Figura 2.12 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 4150, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. **Fuente:** Autoría propia.

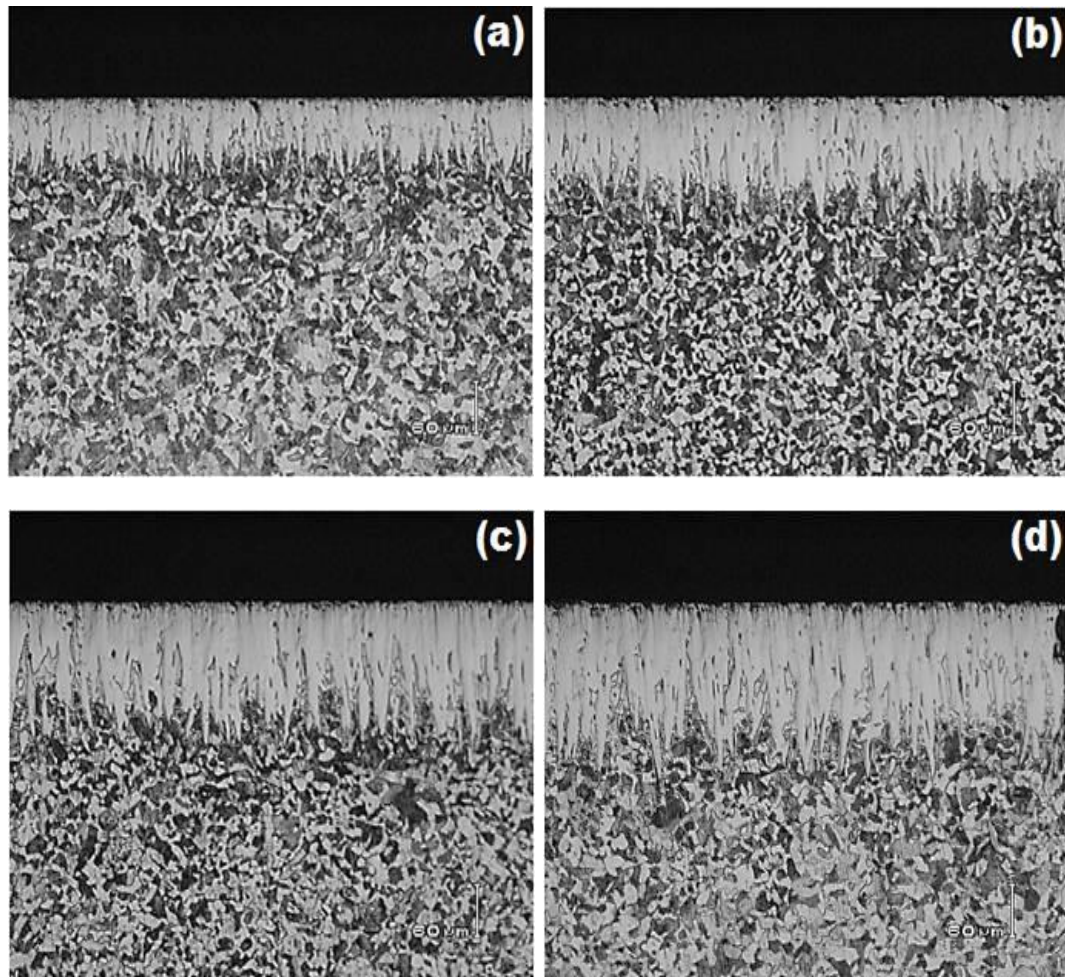


Figura 2.13 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1025, con una temperatura de tratamiento de 1223 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. **Fuente:** Autoría propia.

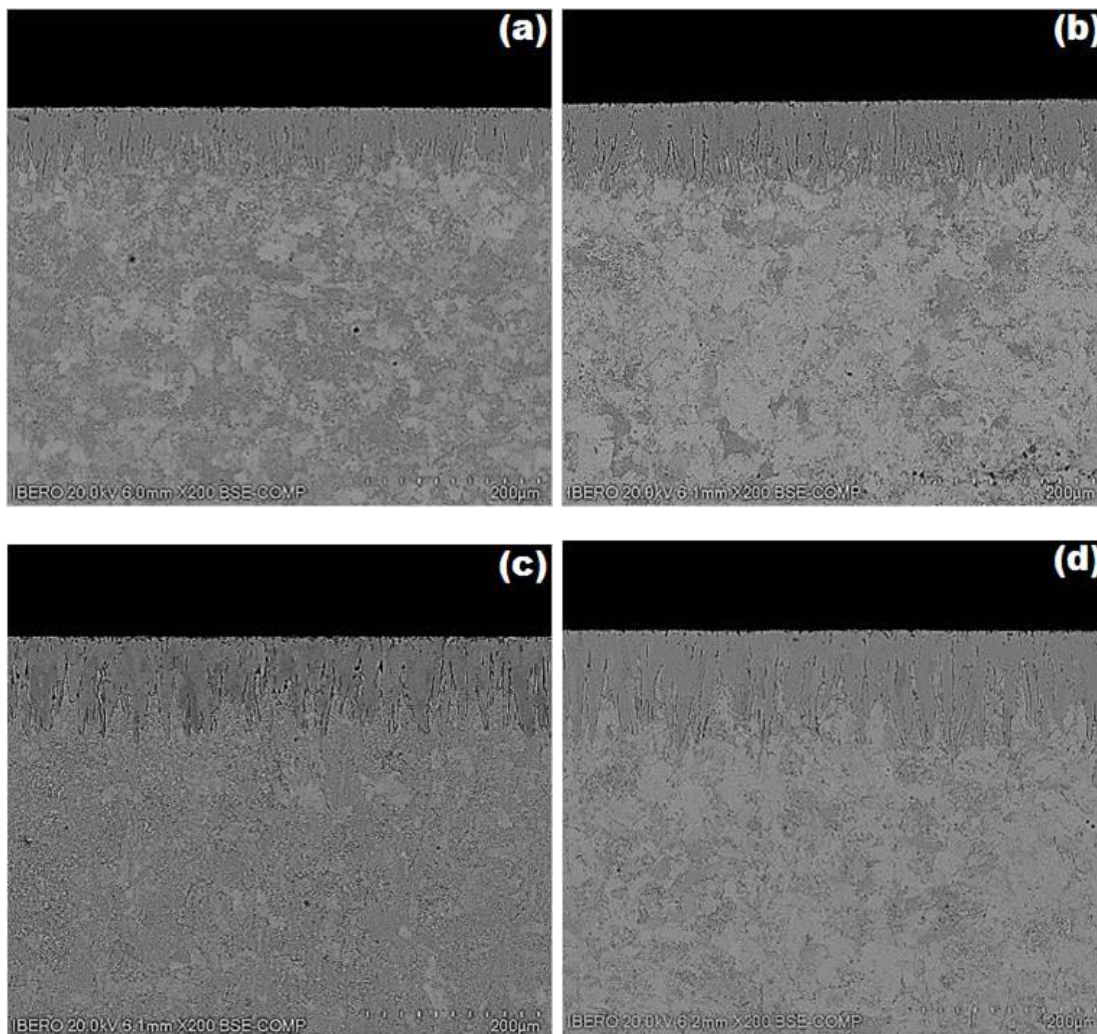


Figura 2.14 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1518, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. **Fuente:** Autoría propia.

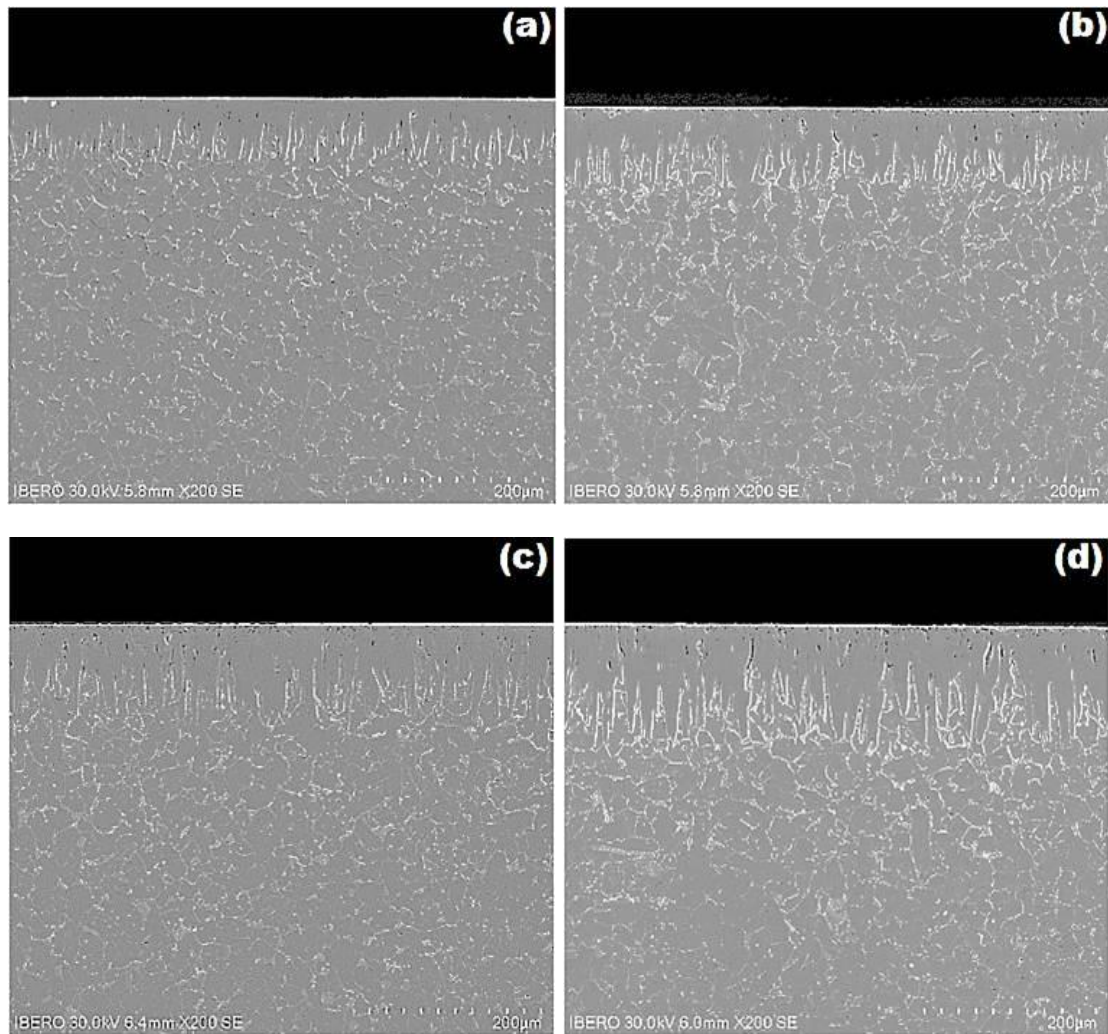


Figura 2.15 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 12L14, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. **Fuente:** Autoría propia.

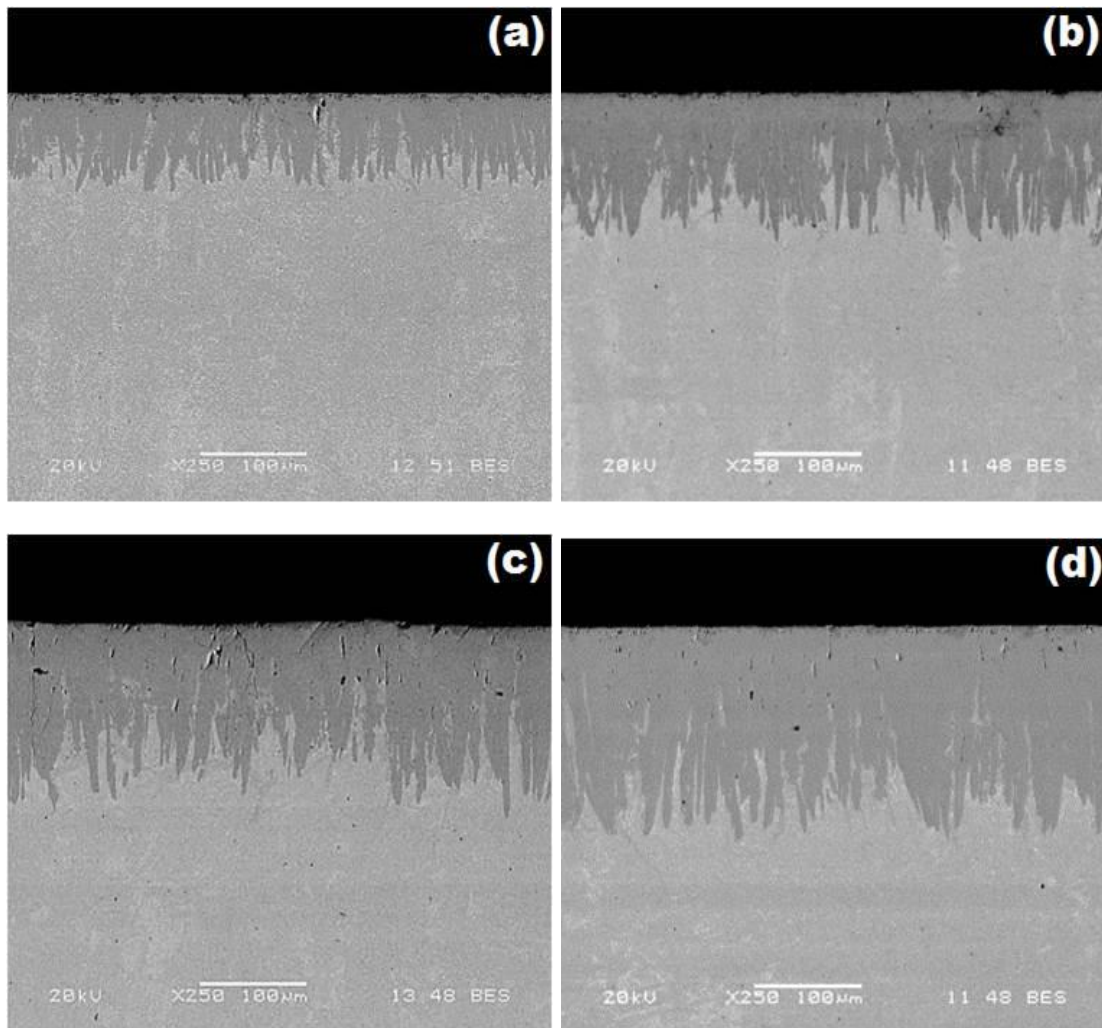


Figura 2.16 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 9840, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. **Fuente:** Autoría propia.

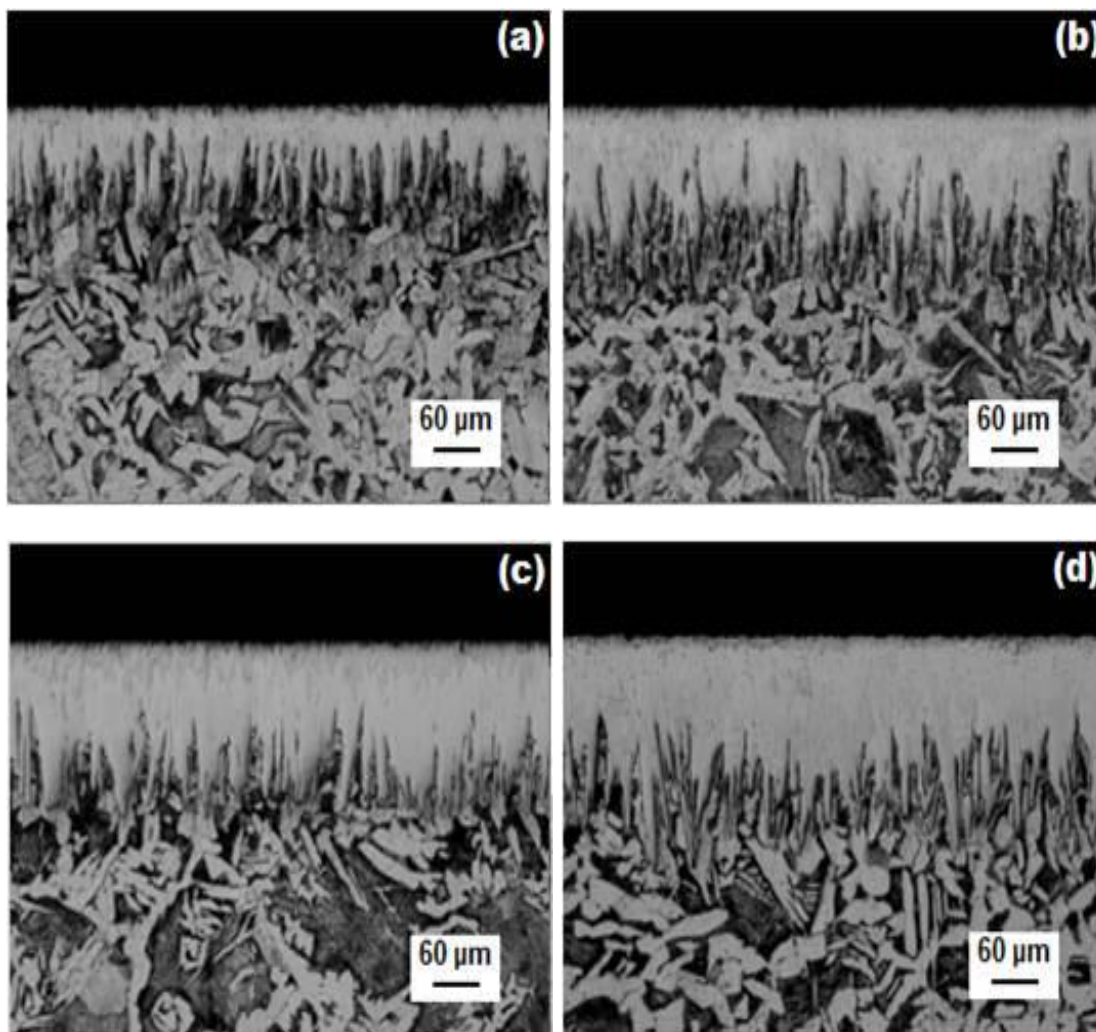


Figura 2.17 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1026, con una temperatura de tratamiento de 1223 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. **Fuente:** Autoría propia.

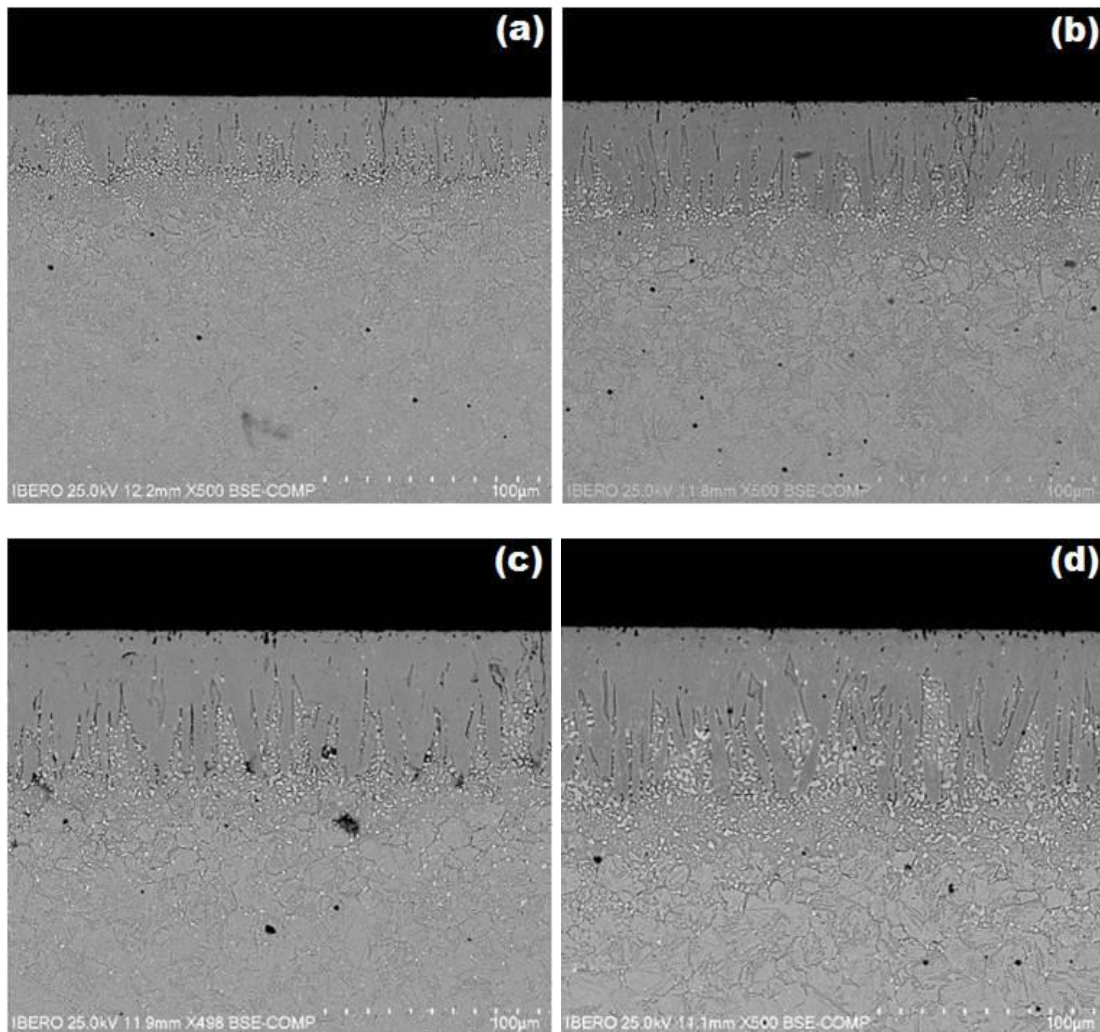


Figura 2.18 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI T1, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. **Fuente:** Autoría propia.

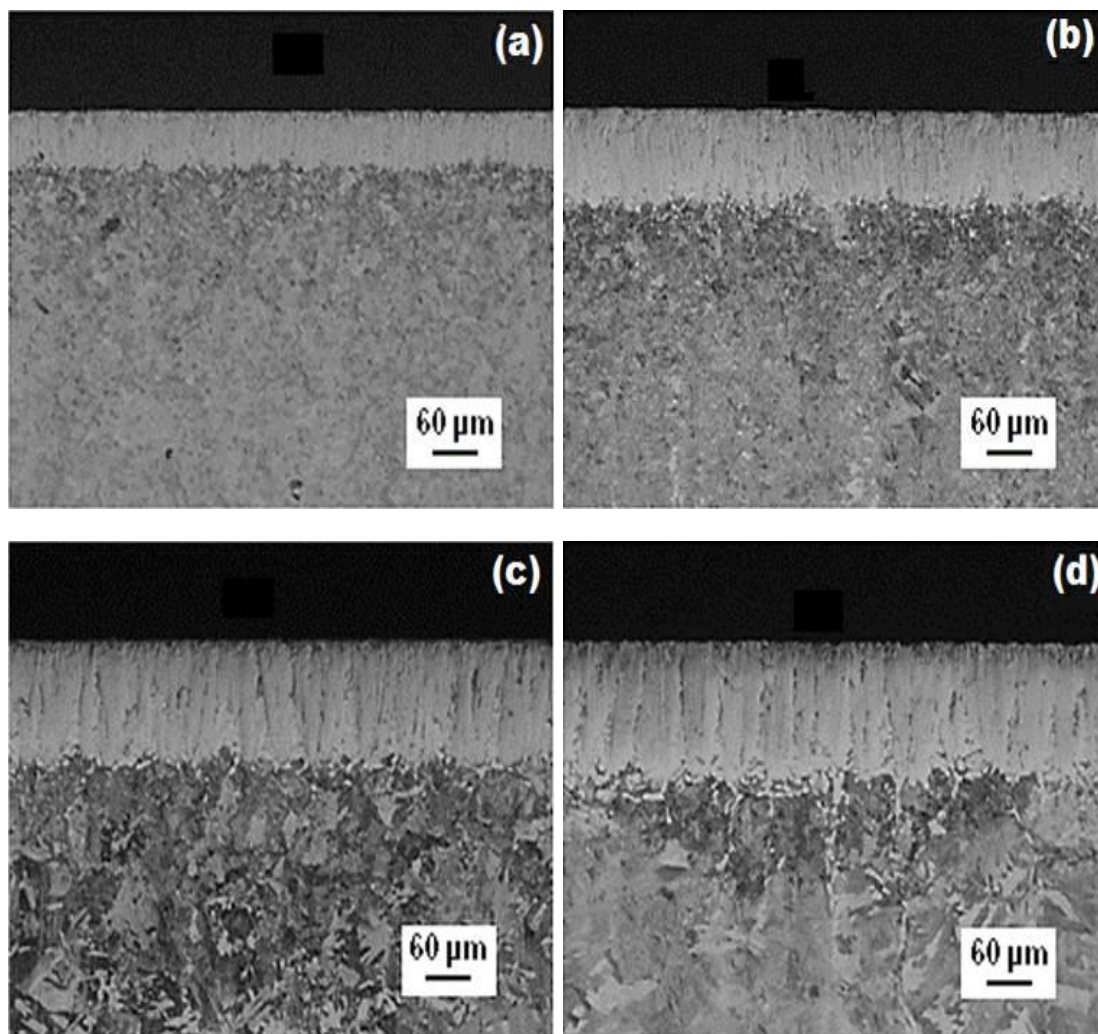


Figura 2.19 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI O1, con tiempo de tratamiento de 6 h durante diferentes temperaturas de tratamiento: (a) 1123 K, (b) 1173 K, (c) 1223 K y (d) 1273 K.

Fuente: Autoría propia.

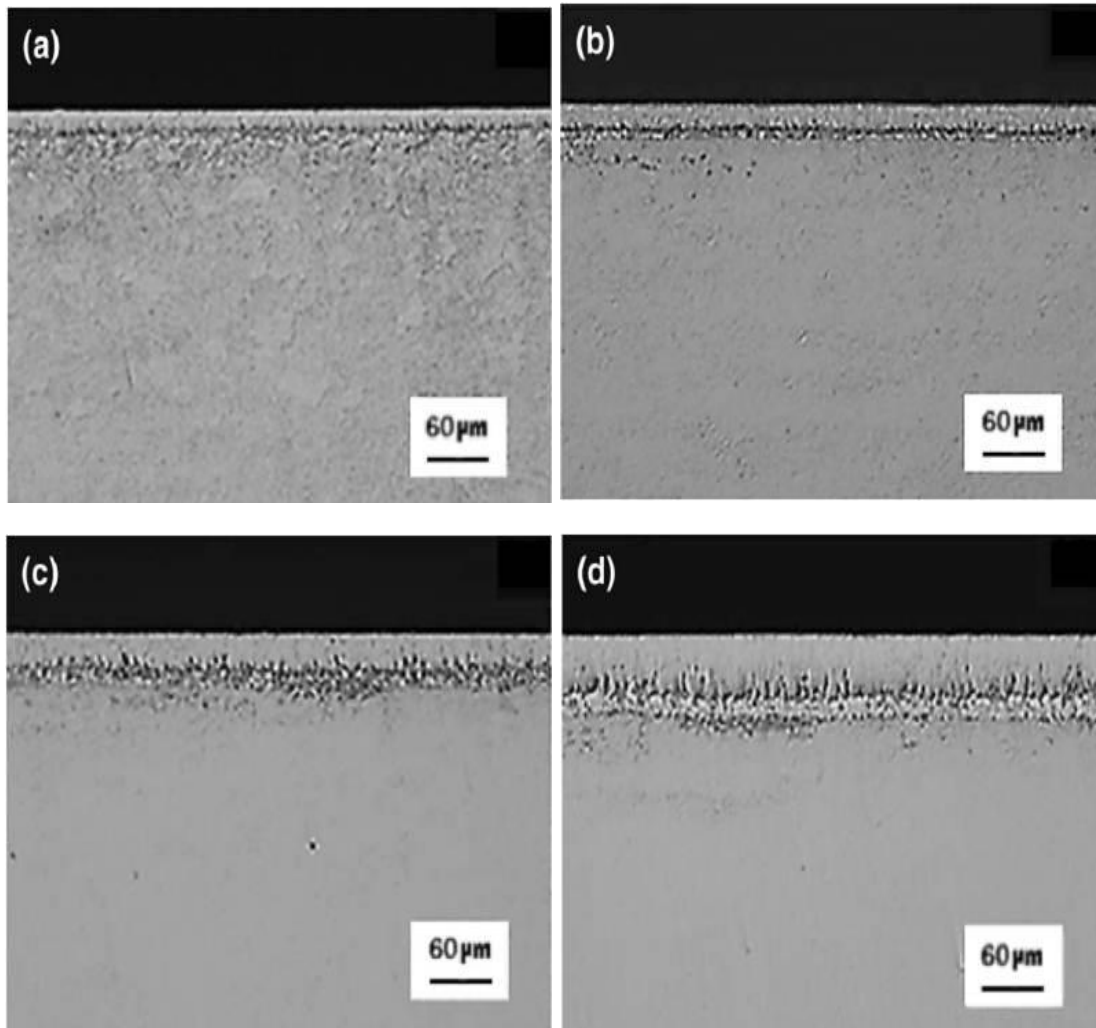


Figura 2.20 Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI H13, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. **Fuente:** Autoría propia.



Referencias

- Atar, E., Sabri Kayali, E. & Cimenoglu, H. (2008). Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy. *Surface and Coatings Technology*, 202, 4583-4590.
- Atik, E., Yunker, U., & Meric, C. (2003). The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels. *Tribology International*, 36, 155-161.
- Badini, C. & Mazza, D. (1998). Preferred orientation of boride crystals in the borided layers: a quantitative method of evaluation. *Journal of Materials Science Letters*, 32, 3061-3066.
- Bravo, D. (2010). *Formación y caracterización de capas duras en aceros AISI 1045* (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional. México.
- Bravo, O. (2010). *Endurecimiento superficial de una aleación base Fe-Cr-Ni cinética de crecimiento y caracterización mecánica de las capas boruradas* (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional. México.
- Campos, I., Farah, M., López, N., Bermúdez, G., Rodríguez, G. & Villa, C. (2008). Evaluation of the tool life and fracture toughness of cutting tools boronized by the paste boriding process. *Applied Surface Science*, 254, 2967-2974.
- Campos, I., Palomar, M., Amador, A., Ganem, R. & Martinez, J. (2006). Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by boriding process. *Surface and Coatings Technology*, 201, 2438-2442.
- Campos, I., Palomar, M., Amador, A., Villa, C. & Hadad, J. (2007). Corrosion behavior of boride layers evaluated by EIS technique. *Applied Surface Science*, 253, 9061-9066.
- Campos-Silva, Ortiz-Domínguez, M., Tapia-Quintero, C., Rodríguez-Castro, G., Jiménez-Reyes, M. Y. & Chavez-Gutierrez, E. (2012). Kinetics and boron



diffusion in the / layers formed at the surface of borided high-alloy steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 21, 1714-1723.

Chatterjee-Fischer, R. (1989). Surface Modification Technologies. London: Editorial Marcel Dekker, Inc.

Cong-Xin, X., Meng-Lan, O. (1990). , A mechanical explanation for the influence of residual stress on the wear resistance of borided steel. *Wear*, 137, 151-159.

Davis, J. R. (2002). Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics. EE.UU: ASM International.

Díaz del Castillo, F. (2007). Endurecimiento superficial del acero. En *Lecturas de ingeniería 1*. (pp.48). Ciudad de México, México: FES-Cuautitlán.

Doñu Ruiz, M. A. (2010). *Tenacidad a la fractura interfacial aparente inducida por microindentación Vickers en acero AISI 316L endurecido por borurización* (Tesis de Maestría). SEPI-ESIME Azcapotzalco, Instituto Politécnico Nacional. México.

Fichtl, W. (1981). Boronizing and its Practical Applications. *Materials in Engineering*, 2, 276-286.

Galibois, A., Boutenko, O. & Voyzelle, B. (1980). Mecanisme de formation des couches borurees sur les aciers a haut carbone - I. Technique des pates. *Acta Metallurgica* 28, 1753- 1763.

Golanski, D., Marczuk, A. & Wierzchon, T. (1995). Numerical modeling of the residual stresses in borided layers on steel Substrate. *Journal of Materials Science Letters*, 14, 1499-1501.

González Fernández de Castro, M. (1999). Boración de aceros (Tesis de Doctorado). Universidad Politécnica de Madrid. España.

Graf von Matuschka, A. (1989). *Boronizing*, Munich: Carl Hanser Verlag.

Groover, M. P. (2007). *Fundamentos de manufactura moderna materiales, procesos y sistemas*. México: McGraw-Hill.



- Habig, K. H. (1980). Wear protection of Steels by Boriding, Vanadizing, Nitriding, Carburising, and Hardening. *Materials in Engineering*, 2, 83-91.
- Hernández, A. (2010). *Análisis fractal, simulación y predicción del crecimiento de interfases complejas obtenidas por borurado* (Tesis de Pregrado). Instituto Politécnico Nacional. México.
- Kulka, M., Pertek, A. & Klimek, L. (2006). The influence of carbon content in the borided Fe alloys on the microstructure of iron borides. *Materials Characterization*, 56, 232-240.
- López, N. (2008). *Evaluación de tenacidad a la fractura por microindentación en aceros borurizados AISI 4140* (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional. México.
- Lyakhovich, S., Kosachevskii, L. N., Ya Kulik, A., Surkov, V. V. & Turov, Yu. V. (1973). Possibility of predetermining the distribution of residual stresses in borided steels. *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, 9, 34-37.
- Martini, C., Palombarini, G. & Carbucicchio, M. (2004). Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron. *Journal of Materials Science*, 39, 933-937.
- Meléndez, E., Campos, I., Rocha, E. & Barrón, M. Structural and strength characterization of steels subjected to boriding thermochemical process. *Materials Science and Engineering*, 234-236, 900-903.
- Moissan, H. (1886). Électrique courant del un de la igualdad del fluorhydrique de Sur la décomposition de l'acide. *Séances Acad. Sci.* 103, 202-208.
- Ortiz Domínguez, M. (2013). *Contribución de la Modelación Matemática en el Tratamiento Termoquímico de Borurización* (Tesis de Doctorado). SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional. México.



- Ramírez Sandoval, G. (2006). *Caracterización de grietas auto-afines en capas borurizadas para aceros estructurales AISI 1045* (Tesis de Doctorado). SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional. México.
- Rodríguez, G. (2010). *Estudio del comportamiento bajo condiciones de fatiga en un acero AISI 1045 endurecido superficialmente por difusión del boro* (Tesis de Doctorado). Instituto Politécnico Nacional. México.
- Royère, C. (1999). El horno eléctrico de Henri Moissan en cientos años: conexión con el horno eléctrico, el horno solar, el horno de plasma. *Françaises de los pharmaceutiques de Annales*, 57, 116-30.
- Sinha, A. K. (1991). Boriding (Boronizing). En *ASM Handbook (Vol. 4)*. (pp. 437 – 447). Ohio: ASM International.
- Takeuchi, E. (1979). Sliding wear characteristics of gas boronized steel. *Wear*, 55, 121-130.
- Taktak, S. (2006). A study on the diffusion kinetics of borides on boronized Cr-based steels. *Journal of Materials Science*, 41, 7590-7596.
- Tapia Quintero, C. (2010). Estimación de la cinética de crecimiento de boruro y en aceros para herramienta de corte AISI M2 (Tesis de Maestría). SEPI-ESIME Azcapotzalco, Instituto Politécnico Nacional. México.
- Teneva, D. (1979). Increasing the wear resistance of rings for spinning machines through boriding. *Journal of the Less Common Metals*, 67, 493-497.
- Tsipas, D. N., Noguera, H. & Rus. (1987). Corrosion Behaviour of boronized low carbon steel. *Materials Chemistry and Physics*, 18, 295-668.
- Villa Velázquez, C. I. (2009). *Estudio del agrietamiento tipo Palmqvist y evaluación de esfuerzos residuales en aceros AISI 1018* (Tesis de Doctorado). SEPI-ESIME Azcapotzalco, Instituto Politécnico Nacional. México.
- Xu, C. H., Xi J. K. & Gao, W. (1996). Isothermal superplastic boronizing of high carbon an low alloy steels. *Scripta Materialia*, 34, 455-461



Capítulo 3 . Teoría de difusión: Leyes de Fick

En este capítulo, se comienza con el estudio de las razones termodinámicas del proceso de difusión, para posteriormente hablar de los mecanismos de difusión atómica. Se deduce con detalle la primera y segunda ley de Fick para la difusión intersticial, suponiendo que en un sistema termodinámico multicomponente hay un gradiente de concentración, que origina un flujo irreversible de materia, desde las altas concentraciones a las bajas. A este flujo se le conocerá como difusión. La difusión tiende a devolver al sistema a su estado de equilibrio, de concentración constante.



Nomenclatura del capítulo

δ	=	Ancho de la barrera o punto medio.
$\Delta H_{\text{comp.inters.}}$	=	Calor absorbido durante la mezcla de átomos hasta obtener una solución homogénea.
δX_V	=	Cambio de fracción molar en las vacancias.
D	=	Coeficiente de difusión [m^2s^{-1}].
n_m	=	Complejos activados, regiones donde el átomo se encuentra a la mitad del camino (B) entre los puntos (A) y (C).
k_b	=	Constante de Boltzmann [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$].
R	=	Constante universal de los gases ideales [$8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$].
$S_{\text{config.}}$	=	Contribución configuracional a la entropía.
$S_{\text{térmica}}$	=	Contribución térmica a la entropía.
$\Delta S_{\text{comp.inters.}}$	=	Diferencia de entropía entre el estado homogéneo y los estados previos sin mezclar.
Q	=	Energía de activación [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$].
U	=	Energía interna del sistema [J].
G_V	=	Energía libre de Gibbs por mol de vacancias.
G	=	Energía libre de Gibbs [J].
G_m	=	Energía libre de Gibbs para la región a medio camino.
dx_V	=	Energía libre de las vacancias adicionales.
G_A, G_B	=	Energía libre de los compuestos A y B.
$\Delta G_{\text{comp.inters.}}$	=	Energía libre del compuesto intersticial.
G_1	=	Energía libre total del sistema antes del compuesto intersticial [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$].
G_2	=	Energía libre total en una solución sólida.
H	=	Entalpía [J].



H_m	=	Entalpía para la región a medio camino.
H_v	=	Entalpía por vacancia.
S	=	Entropía del sistema [$J \cdot K^{-1}$].
S_m	=	Entropía para la región a medio camino.
S_v	=	Entropía por vacancia.
A	=	Estado de equilibrio débilmente estable.
C	=	Estado de equilibrio fuertemente estable.
B	=	Estado de equilibrio inestable.
D_0	=	Factor pre-exponencial [$m^2 \cdot s^{-1}$].
\bar{J}	=	Flujo neto de átomos intersticiales [$mol \cdot (m^2 \cdot s)^{-1}$].
X_m	=	Fracción molar de las regiones que contienen un átomo a medio camino entre (A) y (C).
X_A, X_B	=	Fracciones molares de A y B.
X_v	=	Fracciones molares en las vacancias.
Γ	=	Frecuencia de saltos (en alguna dirección).
w	=	Frecuencia promedio de saltos.
$\delta S_{comp.inters.}$	=	Incremento de la entropía, por mol de solución sólida.
$dS_{comp.inters.}$	=	Incremento del valor en la entropía.
α	=	Longitud de salto de un sitio inicial a un sitio vecino final.
N_A, N_B	=	Número de átomos de A y B.
N_a	=	Número de Avogadro [mol^{-1}].
Ω	=	Número de estados accesibles al sistema.
$\Omega_{config.}$	=	Número de posibilidades del arreglo de átomos.
β	=	Número de sitios vecinos en los que el átomo intersticial puede saltar.
a, b, c	=	Parámetro de red, distancia constante entre celdas unitarias en una estructura cristalina.



- $C(x,t)$ = Perfil de concentración [mol/m³].
- P = Presión del sistema [Pa].
- T = Temperatura absoluta [K].
- X_v^e = Valor particular de X_v en vez de la variable.
- \bar{v} = Velocidad promedio de los átomos moviéndose por el punto medio.
- V = Volumen del sistema [m³].

3.1. Leyes de difusión por transferencia de masa

Las leyes de Fick describen el flujo de partículas o de calor que tienden a homogeneizar la disolución²³ y uniformizar la temperatura. El flujo homogeneizador da lugar al movimiento azaroso de partículas el cual se identifica con el segundo principio de la termodinámica. Los procesos físicos de difusión pueden ser vistos como procesos físicos irreversibles (Bockris & Reddy, 2003).

Adolf Eugen Fick fue un fisiólogo alemán (Figura 3.1), nacido en Kassel, Alemania graduado en medicina en la Universidad de Marburg en 1851. En 1855 propuso las leyes de difusión que llevan su nombre. Fick murió en Blankenberge, Bélgica en el año de 1901 (Oxford, 2018).



Figura 3.1 Adolf Fick (1829-1901). **Fuente:** Oxford, 2018.

Fick y Joseph Fourier trabajaron en sistemas de difusión de materia y energía, en donde se encuentran involucrados términos como; gradientes de concentración, temperatura de una sustancia, flujos de energía o de calor y un coeficiente de difusión específico de cada sustancia o conductividad térmica en el caso específico del calor (Fick, 1855; Akeland, 2006).

²³ Aquella mezcla homogénea o heterogénea que es resultado de mezclar una sustancia en un líquido.



3.2. Equilibrio

Un sistema puede estar formando por varios componentes los cuales se pueden encontrar en distintas fases. Las fases son zonas macroscópicas de un sistema las cuales manejan diferentes composiciones químicas (Departamento de Química Física Universidad de Valencia, 2009). En el estudio de transformaciones de fase, se considera como una o más fases de un compuesto intersticial²⁴ cambian a una fase nueva o mezcla de fases (Arias, 2006). Una de las razones por la que ocurren las transformaciones de fases es por la inestabilidad de los compuestos intersticiales, tanto del estado inicial como en el estado final. Una manera de medir esa inestabilidad es a través de su energía libre de Gibbs (Capdevila, 2003). La energía libre de Gibbs en un sistema se define por la siguiente ecuación:

$$G = H - TS. \quad (3.1)$$

La ecuación (3.1), H representa la entalpía, la letra T es la temperatura absoluta y S es la entropía del sistema. La entalpía se puede presentar como el contenido calorífico de un sistema y se define de la siguiente manera:

$$H = U + PV. \quad (3.2)$$

La letra U es la energía interna del sistema, P es la presión del sistema y V es el volumen del sistema. La energía interna es la suma de todas las energías microscópicas del sistema como; la energía cinética vibratoria y rotacional de los átomos y la energía de translación de los átomos junto con la energía de giro del electrón. La energía interna también se relaciona con las fuerzas de enlace y enlaces secundarios que ocurren en el sistema. Por lo tanto, el calor involucrado en una transformación depende del cambio de volumen a presión constante así como el cambio de energía interna del sistema (Maron, 2001). La ecuación (3.1) utiliza el término S que representa la entropía, la cual se define como la medida de dispersión de energía en un sistema (Cahn, 2001). Un sistema se encuentra en

²⁴Compuesto intersticial es utilizado para describir el compuesto que se forma por la unión de un átomo de tamaño pequeño dentro de los huecos intersticiales de una red cristalina perteneciente a un metal.

equilibrio cuando posee el estado más estable, es decir, un sistema cerrado en el que se encuentra una temperatura y presión constante, en donde la energía libre de Gibbs se represente de la siguiente manera:

$$dG = 0. \quad (3.3)$$

La ecuación (3.3) muestra un sistema en equilibrio. Un sistema puede presentar distintas configuraciones con diferentes valores de energía libre de Gibbs a lo largo de un proceso de transformaciones. En la Figura 3.2 se muestran los posibles estados de equilibrio o metaestabilidad en un sistema de arreglo de átomos. Los estados de equilibrio metaestables son estados de equilibrio que aparecen en un periodo considerable de tiempo, comúnmente asociados con transformaciones de estado lentas y son causados por fluctuaciones térmicas (Barret, 1973). En otras palabras, los estados de equilibrio A, B y C son arreglos de átomos acomodados de distinta manera conforme al estado de equilibrio, manteniendo un estado de mínima energía y cumpliendo con la ecuación (3.3).

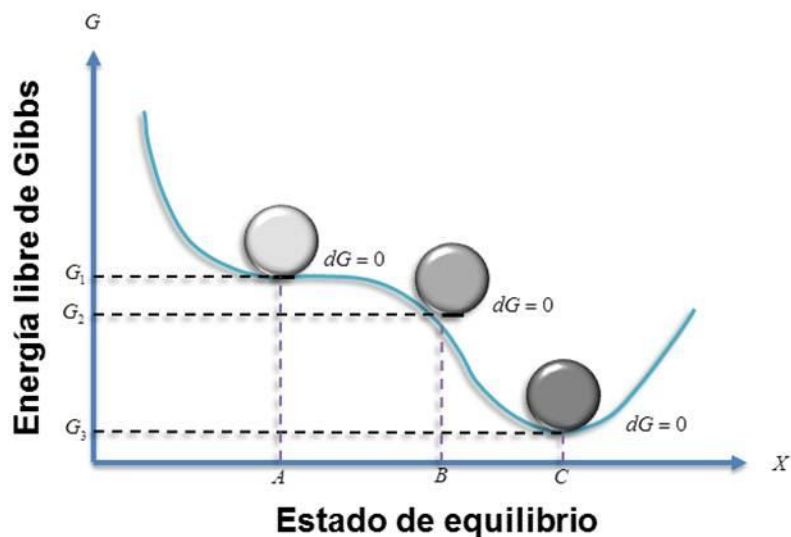


Figura 3.2 Variación de la energía libre de Gibbs, el estado de equilibrio A está en equilibrio débilmente estable, la configuración B se encuentra en equilibrio inestable y la configuración C está en equilibrio fuertemente estable. **Fuente:** Autoría propia.



3.3. La energía libre de Gibbs en aleaciones binarias

Para calcular la energía libre de Gibbs de un compuesto binario A y B átomos, es posible calcularla a partir de las energías de Gibbs individuales, primeramente, se asume que los átomos A y B poseen la misma estructura cristalina y se pueden mezclar formando una solución de 1mol con estructura cristalina idéntica. La combinación de X_A moles de A más la unión de X_B moles de B da por resultado 1 mol de solución.

$$X_A + X_B = 1mol. \quad (3.4)$$

En la ecuación (3.4), X_A y X_B son fracciones molares de A y B respectivamente del compuesto intersticial. Para calcular la energía libre del compuesto intersticial es posible realizarla en dos pasos:

1. Reunir las fracciones molares respectivas de A y B;
2. Mezclar los átomos de A y B hasta obtener una solución homogénea.

Al concluir el paso 1, la energía libre total del sistema en J/mol se define como:

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B. \quad (3.5)$$

En la ecuación anterior G_A y G_B son las energías libres de A y B respectivamente a la temperatura y presión que se realice el tratamiento. G_1 Puede ser puede representar por un diagrama molar de energía libre y posteriormente graficada en función de X_A y X_B (ver Figura 3.3).

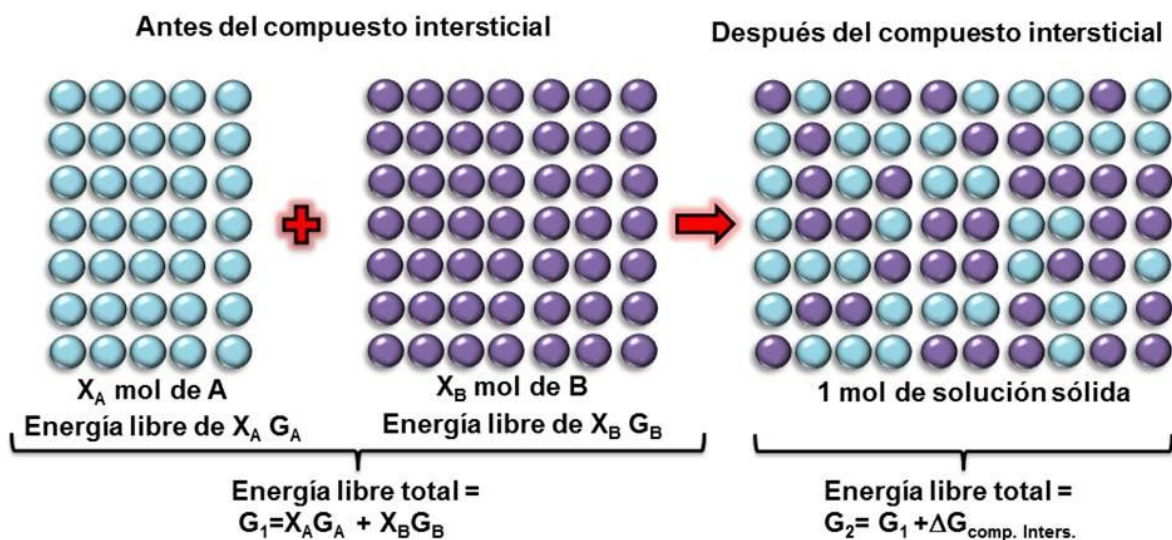


Figura 3.3 Energía libre del compuesto intersticial. **Fuente:** Autoría propia.

Para todas las composiciones G_1 se encuentra en la línea recta de la Figura 3.4 entre G_A y G_B .

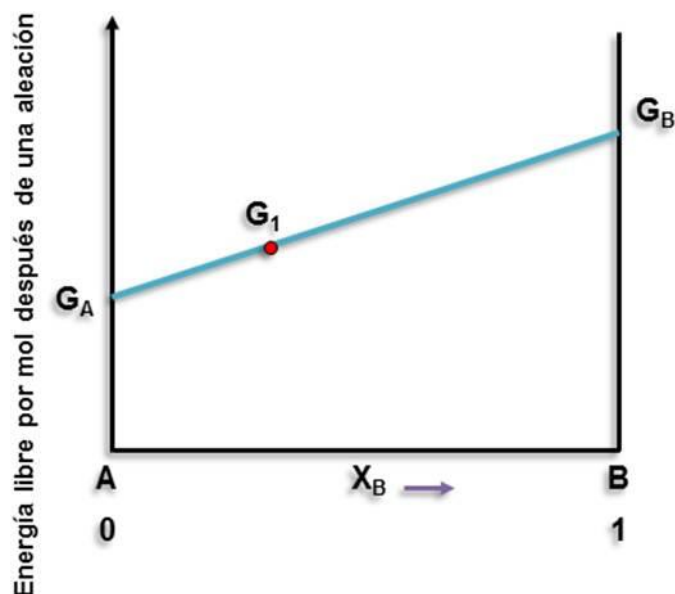


Figura 3.4 Variación de G_1 con composición X_A ó X_B . **Fuente:** Autoría propia.



La energía libre no permanecerá constante hasta que se homogenice y sea una solución sólida G_2 y se exprese de la siguiente forma:

$$G_2 = G_1 - \Delta G_{\text{comp.inters.}} \quad (3.6)$$

Analizando $\Delta G_{\text{comp.inters.}}$ desde otro punto de vista se tiene:

$$G_1 = H_1 - TS_1, \quad (3.7)$$

$$G_2 = H_2 - TS_2. \quad (3.8)$$

Considerando:

$$\Delta H_{\text{comp.inters.}} = H_2 - H_1, \quad (3.9)$$

$$\Delta S_{\text{comp.inters.}} = S_2 - S_1. \quad (3.10)$$

De tal modo que la energía libre de Gibbs del compuesto intersticial es:

$$\Delta G_{\text{comp.inters.}} = \Delta H_{\text{comp.inters.}} - T\Delta S_{\text{comp.inters.}} \quad (3.11)$$

$\Delta H_{\text{comp.inters.}}$ es el calor absorbido durante la mezcla de átomos hasta obtener una solución homogénea, $\Delta S_{\text{comp.inters.}}$ es la diferencia de entropía entre el estado homogéneo y los estados previos sin mezclar. Existen diversos casos, el más simple es cuando $\Delta H_{\text{comp.inters.}} = 0$, por lo tanto la solución es simple y la energía libre del compuesto intersticial sólo queda en función de la temperatura y la entropía del compuesto intersticial.

$$\Delta G_{\text{comp.inters.}} = -T\Delta S_{\text{comp.inters.}} \quad (3.12)$$

En mecánica estadística, Boltzmann interpretó la segunda ley de la termodinámica en términos de la entropía del sistema, que tiene relación con la aleatoriedad, como fue introducida por el científico Max Planck, de la siguiente forma (Cuesta, 2006).

$$S = k_b \ln \Omega \quad (3.13)$$



Donde $k_b = (R / N_a)$ es la constante de Boltzmann²⁵ y Ω es el número de estados accesibles al sistema (Cuesta, 2006). Cuando S es máxima entonces Ω corresponde a la distribución más probable en todos los estados de la solución sólida. Existen dos contribuciones a la entropía de la solución sólida; una contribución térmica $S_{térmica}$ y una contribución configuracional $S_{config.}$.

En la entropía térmica, Ω es el número de posibilidades en las cuales la energía del compuesto sólido puede ser dividida entre sus átomos, la energía térmica es la posibilidad de que los átomos vibren en el sólido. La $S_{config.}$ es la aleatoriedad adicional debida al arreglo de átomos que se encuentre en el sólido. Si en el compuesto intersticial no existe cambio de volumen o de calor entonces la $\Delta S_{comp.inters.}$ es sólo el cambio de la entropía configuracional $\Delta S_{config.}$.

Antes de generar el compuesto intersticial, los átomos de A y B se encuentran por separado y sólo existe una posibilidad de arreglo de los átomos. Por lo tanto, $S = k_b \ln(1) = 0$, entonces: $\Delta S_{comp.inters.} = S_2$. Asumiendo que A y B se mezclan para formar una solución sólida sustitucional y que las configuraciones de A y B son igualmente probables, el número de posibilidades del arreglo de átomos se puede expresar como:

$$\Omega_{config.} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (3.14)$$

En la ecuación (3.14), N_A es el número de átomos de A y N_B es el número de átomos de B. Durante el desarrollo de la solución sólida se considera 1 mol de solución, es decir, N_a átomos (número de Avogadro)

$$N_A = X_A N_a, \quad (3.15)$$

²⁵ Constante física que relaciona la temperatura absoluta y energía, R representa la constante universal de los gases ideales.



y

$$N_B = X_B N_a. \quad (3.16)$$

Sustituyendo la ecuación (3.15) y (3.16) en la ecuación (3.14) se obtiene:

$$\ln \Omega_{config} = \ln \left[\frac{(X_A N_a + X_B N_a)!}{(X_A N_a)!(X_B N_a)!} \right] = \ln [(X_A N_a + X_B N_a)!] - \ln [(X_A N_a)!(X_B N_a)!], \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{config} &= (X_A N_a + X_B N_a) \ln [(X_A N_a + X_B N_a)] - (X_A N_a + X_B N_a) \\ &\quad - \{ (X_A N_a) \ln (X_A N_a) - (X_A N_a) + (X_B N_a) \ln (X_B N_a) \}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Considerando la aproximación de Stirling ($\ln N! = N \ln N - N$), simplificando la ecuación (3.18), se obtiene:

$$\ln \Omega_{config} = N_a \{ (X_A + X_B) \ln [N_a (X_A + X_B)] - (X_A) \ln (X_A N_a) - (X_B) \ln (X_B N_a) \}. \quad (3.19)$$

Considerando la ecuación (3.4) la ecuación (3.19) queda de la siguiente manera.

$$\ln \Omega_{config} = N_a [\ln (N_a) - (X_A) \ln (X_A N_a) - (X_B) \ln (X_B N_a)]. \quad (3.20)$$

Posteriormente, se obtiene:

$$\ln \Omega_{comp.inters.} = -N_a [(X_A) \ln (X_A) + (X_B) \ln (X_B)]. \quad (3.21)$$

Sustituyendo la ecuación (3.21) en la ecuación (3.13) se obtiene:

$$\Delta S_{comp.inters.} = k_B \ln \Omega_{config} = -R [(X_A) \ln (X_A) + (X_B) \ln (X_B)]. \quad (3.22)$$

X_A y X_B no tienen unidades, son adimensionales, por ende $\Delta S_{comp.inters.}$ es positiva por el la unión de los compuestos. Por lo tanto, la energía libre del compuesto intersticial $\Delta G_{comp.inters.}$ se obtiene a partir de la ecuación (3.12).

$$\Delta G_{comp.inters.} = RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B). \quad (3.23)$$

La energía libre de Gibbs también depende de la energía libre de los compuestos G_A y G_B usando las ecuaciones (3.5), (3.6) y (3.23) se obtiene:



$$G = G_2 = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B). \quad (3.24)$$

Reescribiendo la ecuación (3.22) a partir de la ecuación (3.4) se obtiene:

$$\Delta S_{\text{comp.inters.}} = k_B \ln \Omega_{\text{config}} = -R[(X_A) \ln(X_A) + (1 - X_A) \ln(1 - X_A)]. \quad (3.25)$$

En la ecuación (3.25), se observa que la entropía por mol de un compuesto es mayor en los componentes puros. Para utilizar la ecuación (3.25) aplicada al estudio de vacancias en metales, se considera una muestra grande de metal puro sin sitios vacantes. Si varias vacancias son tomadas de la superficie y mezclados en todo el metal, el incremento de la entropía, por mol de solución sólida $\delta S_{\text{comp.inters.}}$ es:

$$\delta S_{\text{comp.inters.}} = \frac{dS_{\text{comp.inters.}}}{dX_v} \delta X_v = -R \ln \left[\frac{X_v}{1 - X_v} \right] \delta X_v. \quad (3.26)$$

En la ecuación anterior δX_v es el cambio de fracción molar en las vacancias. En el límite $X_v \rightarrow 0$ se observa en la ecuación (3.26) que $dS_{\text{comp.inters.}} / dx_v \rightarrow \infty$. El incremento del valor en la entropía por vacancia es muy grande en las primeras vacancias y disminuyendo conforme llega a un valor infinito (ver Figura 3.5).

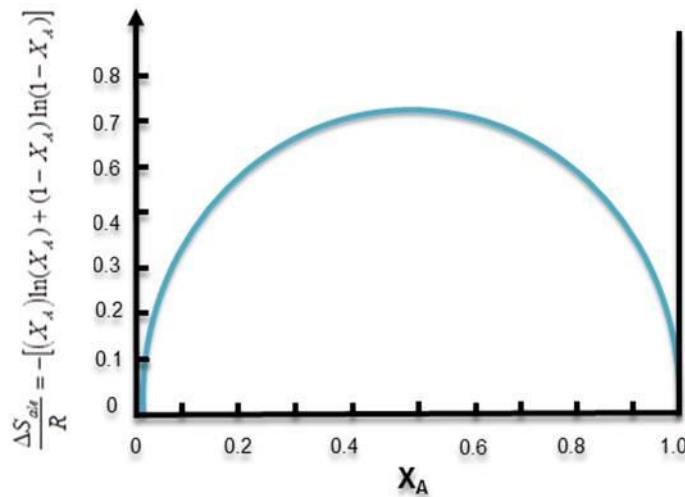


Figura 3.5 $\Delta S_{\text{comp.inters.}}$ es la entropía del compuesto intersticial que aumenta al formar un mol de solución. **Fuente:** Autoría propia.



Para calcular el valor de equilibrio en X_v , se obtiene a partir de un sistema a temperatura y presión constante, la variación de la energía libre es mínima. Para determinar la energía libre de las vacancias adicionales dx_v que se mezclan con un compuesto de un mol y que contienen una cierta concentración de vacancias, la energía libre se expresa de la siguiente forma:

$$\delta G = (H_v - TS_v) \frac{\delta X_v}{N_a} + \frac{\partial H}{\partial X_v} \frac{\delta X_v}{N_a} - T \frac{\partial S}{\partial X_v} \frac{\delta X_v}{N_a}. \quad (3.27)$$

Si se considera que en el sistema la energía interna está en equilibrio y que no existen cambios en el volumen la ecuación (3.27) queda de la siguiente manera:

$$\delta G = (H_v - TS_v) \frac{\delta X_v}{N_a} - T \frac{\partial S}{\partial X_v} \frac{\delta X_v}{N_a}. \quad (3.28)$$

En la ecuación (3.28), N_a es el número de Avogadro, H_v / N_a es el incremento de entalpía en un cristal por vacancia agregada en el sistema y por los cambios en las configuraciones de la red cristalina, $(\partial S / \partial X_v)(1 / N_a)$ es el aumento de la entropía por vacancia en la configuración cristalina. La ecuación anterior se puede representar de la siguiente forma:

$$\delta G = \{ (H_v - TS_v) + RT \ln [X_v / (1 - X_v)] \} \delta_{X_v} / N_a. \quad (3.29)$$

La entalpía H_v y la entropía S_v por vacancia serán independientes de X_v en una solución muy diluida donde estas vacancias no interactúan unas con otras. La experimentación muestra que en un metal puro, una solución es muy diluida si maneja $X_v < 10^{-4}$. A partir de que $X_v \ll 1$, la ecuación (3.29) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\delta G = [H_v - TS_v + RT \ln(X_v)] \delta_{X_v} / N_a. \quad (3.30)$$

Pero en el equilibrio $\delta G = 0$ para pequeños δn_v . En el equilibrio, X_v debe tener el valor dado por:

$$X_v^e = \exp(-H_v / RT) \exp(S_v / R). \quad (3.31)$$

En la ecuación (3.31) dónde el superíndice e enfatiza que X_v^e es un valor particular de X_v en vez de la variable. La ecuación anterior también puede ser escrita de la siguiente forma:

$$X_v^e = \exp(-G / RT). \quad (3.32)$$

En dónde $G_v = H_v - TS_v$ es el cambio de energía de un cristal infinito, por mol de vacancias adicionales.

3.4. Determinación de la frecuencia de saltos (w)

La frecuencia de saltos de un átomo a un sitio vacante adyacente se representa en la Figura 3.6, dónde los incisos (A) y (C) representan los estados inicial y final respectivamente, el inciso (B) representa un estado activado de energía. Para que un átomo se pueda trasladar de (A) a (C) se necesitan dos requerimientos.

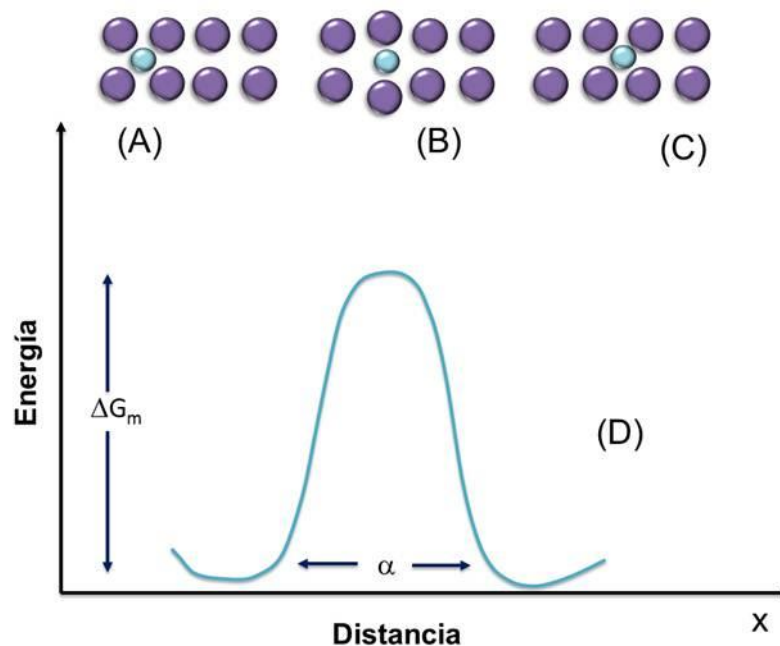


Figura 3.6 (D) Representación de la energía libre de red al momento de que un átomo se mueva de (A) a (C). **Fuente:** Autoría propia.



Primeramente, un átomo al ser difundido se mueve hacia la derecha para poder llegar a un sitio vacante, en segundo lugar, existen átomos de restricción los cuales deben moverse al mismo tiempo para que exista el proceso de difusión. Al ocurrir simultáneamente estos dos requerimientos el átomo difundido cambia de lugar como lo muestra la Figura 3.6. Para obtener el número de átomos difundidos es necesario multiplicar el número de complejos activados (n_m) también nombrados como regiones donde el átomo se encuentra a la mitad del camino (B) entre los puntos (A) y (C) por la velocidad promedio de los átomos moviéndose por el punto medio \bar{v} , dividido por el ancho de la barrera o punto medio δ . La frecuencia promedio de saltos por átomo es $w = X_m \bar{v} / \delta$, donde X_m es la fracción molar de las regiones que contienen un átomo a medio camino entre (A) y (C).

Los átomos de un cristal se encuentran entrando y saliendo de un sitio de equilibrio como lo es el punto medio (B). Para calcular la cantidad de átomos que entran y salen en cualquier instante, es necesario conocer el incremento de la energía libre de Gibbs de una región cuando un átomo se mueve de un sitio normal (A) a un punto medio (B). Flynn y Zenner sugirieron que este cambio de energía libre puede ser visualizado si la dirección de la difusión está definida en el eje de las abscisas, manteniendo el átomo restringido, el átomo puede ejecutar su vibración normal sólo en el plano xy (Zener, 1952; Flynn, 1972).

El átomo se mueve suavemente del punto inicial (A) al punto medio (B), permitiendo que los átomos vecinos se reacomoden continuamente. El trabajo hecho en este proceso irreversible²⁶, isotérmico y a presión constante, es igual al cambio en la energía libre de Gibbs para la región (G_m). Esto se puede escribir de la siguiente forma:

$$G_m = H_m - TS_m. \quad (3.33)$$

²⁶Procesos termodinámicos no reversibles en el tiempo. Desde esta perspectiva termodinámica, todos los procesos naturales son irreversibles.



Se asume que C tiene todas las propiedades de G_v en la ecuación (3.32), Dada, (G_m) la fracción molar de equilibrio de átomos en la región del punto silla X_A y puede ser calculado usando el mismo tratamiento que se usó para obtener la ecuación para X_v^e , (ver ecuación (3.32)). En vez de la mezcla en las vacancias de la red cristalina, las cuales incrementan la energía libre de Gibbs G_v por mol de vacancias, de manera análogo para (G_m) . La entropía ideal del compuesto intersticial es la misma para vacancias y regiones que contienen un átomo a mitad de camino entre los dos estados de equilibrio, n_m de X átomos que estarán en la vecindad de un punto silla en cualquier instante, es decir:

$$n_m / X = X_m = \exp[(-H_m + TS_m) / RT] = \exp(-G_m / RT). \quad (3.34)$$

De la frecuencia promedio de saltos por átomo $w = X_m \bar{\nu} / \delta$, generando un análisis dimensional, se observa que $\bar{\nu} / \delta$ es una frecuencia. Es decir, la frecuencia ν con la cual los átomos desde el punto (A) llegan al punto (C). Un análisis más completo muestra que ν es del orden del promedio de la frecuencia vibracional de un átomo alrededor de su posición de equilibrio. Por lo tanto, de X átomos $n_m \nu$ saltaran de una posición dada (A) a una posición vacante por segundo (C). Si esto se cumple, el promedio de la frecuencia de saltos para cualquier átomo dado será:

$$\nu n_m / X = w = \nu \exp(-G_m / RT). \quad (3.35)$$

3.5. Relación de saltos atómicos con el coeficiente de difusión

Suponiendo una solución sólida diluida en la que los átomos del metal base o átomos sustitucionales/disolvente, se hayan dispuestos formando una red cúbica simple junto con los átomos del soluto o átomos intersticiales, sin producir distorsión alguna en la red y presentando una concentración $C(x,t)$ [mol/m³]. Se asume que la difusión de átomos se disuelve en concentraciones bajas y que se

mueven a través de saltos de un sitio inicial a un sitio vecino final con un salto de longitud α (ver Figura 3.7).

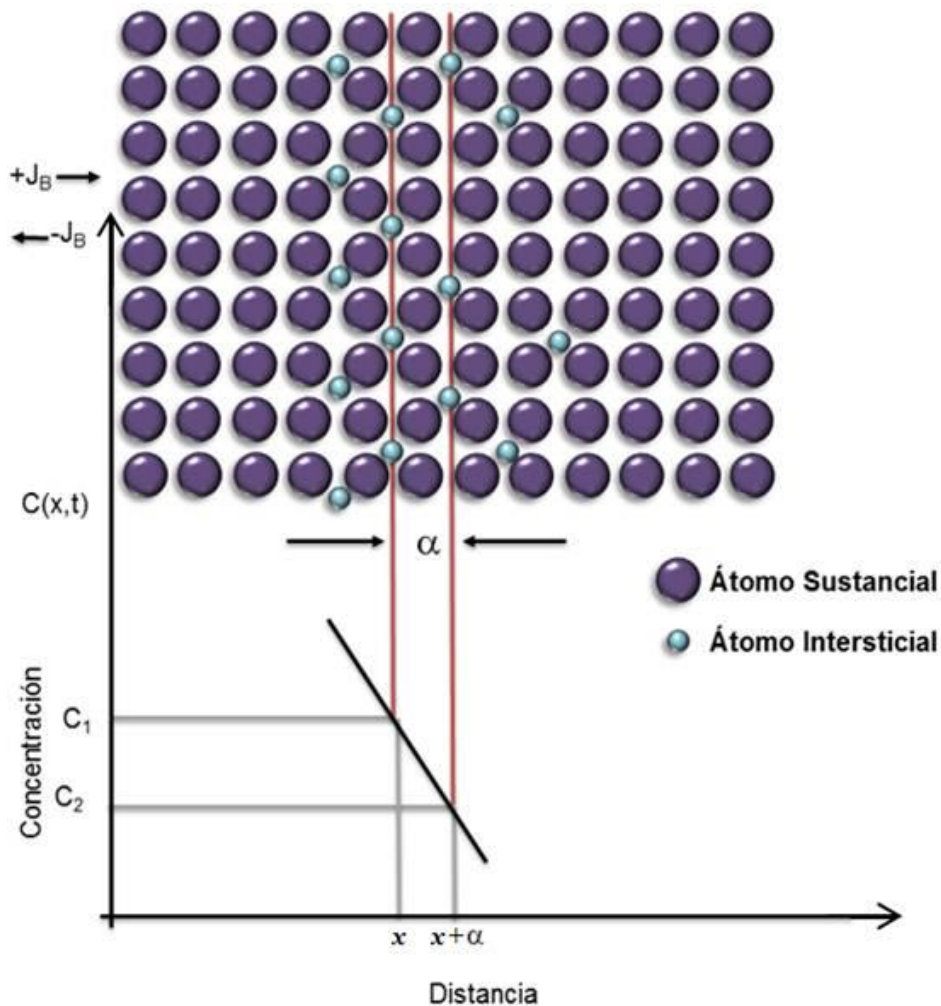


Figura 3.7 Representación esquemática de la difusión unidireccional de átomos en una red cristalina. **Fuente:** Autoría propia.

La distancia de salto α (Figura 3.7) es una constante igual al parámetro de red, el cual es la distancia constante entre celdas unitarias en una estructura cristalina (Montes, 2009; Callister, 2007; Kittel, 1997).

Las estructuras en tres dimensiones tienen tres parámetros de red a , b y c . En el caso del ejemplo anterior, las redes cúbicas poseen todos sus parámetros iguales $a = b = c$.

Considerando la frecuencia de saltos, se introducen las siguientes definiciones:

Γ = frecuencia de saltos en alguna dirección.

β = número de sitios vecinos en los que el átomo intersticial puede saltar.

Utilizando la ecuación (3.35) y β se obtiene que la frecuencia de saltos se define como:

$$\Gamma = \beta v \exp(-G_m / RT) = \beta w. \quad (3.36)$$

En la ecuación (3.36) $\exp(-G_m / RT)$ representa fracción de vibraciones las cuales contienen la suficiente cantidad de energía para superar la barrera (ver Figura 3.8), este término se le conoce como factor de Boltzmann (Kittel, 1973; Cuentos Cuánticos, 2011).

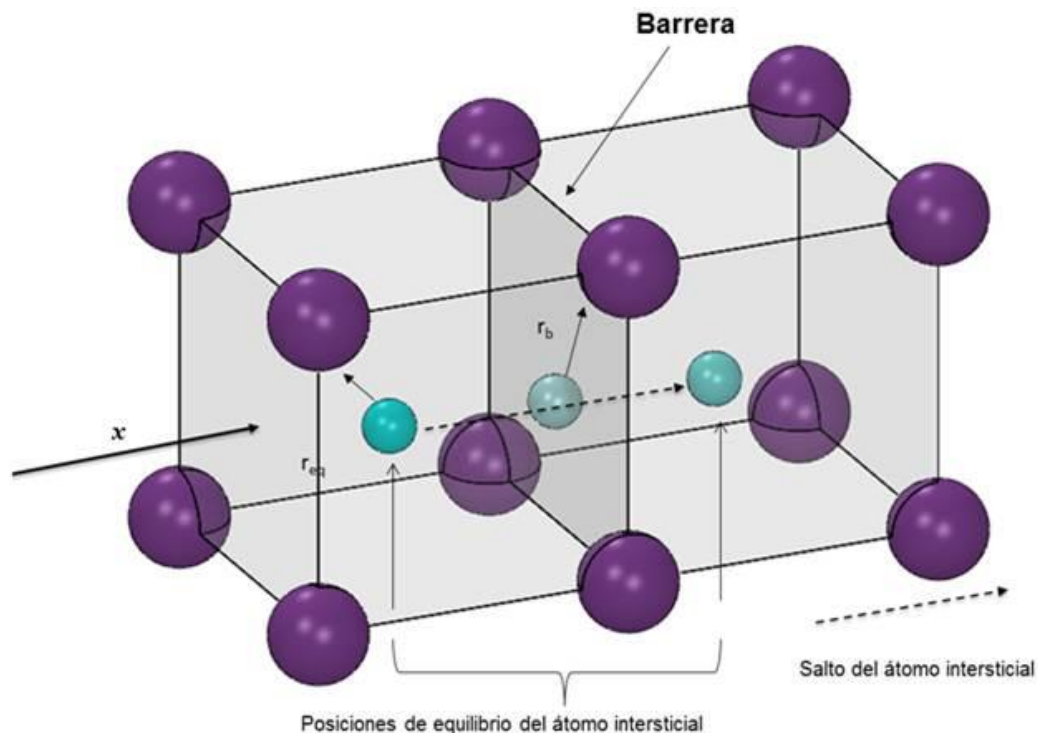


Figura 3.8 Consideración de un átomo intersticial en una celda cúbica cristalina. **Fuente:** Autoría propia.



La tasa con la que los átomos saltan del plano izquierdo x que es la posición inicial, al plano derecho $x + \alpha$ (ver Figura 3.7), manejan un flujo en dirección positiva, es decir:

$$\vec{J}_+ = n(x, t) w \hat{i}. \quad (3.37)$$

Correspondientemente, la tasa de átomos que saltan de derecha a izquierda es:

$$\vec{J}_- = n(x + \alpha, t) w \hat{i}. \quad (3.38)$$

Las cantidades $n(x, t) = \alpha C(x, t)$ y $n(x + \alpha, t) = \alpha C(x + \alpha, t)$ están relacionadas con las densidades de los átomos intersticiales o número de átomos intersticiales por unidad de área. Se considera que $n(x, t) > n(x + \alpha, t)$, el flujo neto de átomos intersticiales está dado por la siguiente ecuación:

$$\vec{J} = \vec{J}_+(x, t) - \vec{J}_-(x + \alpha, t) = [n(x, t) - n(x + \alpha, t)] w \hat{i}. \quad (3.39)$$

Pero

$$n(x, t) - n(x + \alpha, t) = \alpha [C(x, t) - C(x + \alpha, t)]. \quad (3.40)$$

Comúnmente, en estudios de difusión, la concentración $C(x, t)$ varía muy poco respecto a la posición en términos de distancias atómicas. Expandiendo $C(x + \alpha, t)$ en una serie de Taylor con respecto de la posición y conservando sólo el primer término se obtiene:

$$\begin{aligned} C(x + \alpha, t) &= C(x, t) + \frac{1}{1!} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} (x + \alpha - x) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} (x + \alpha - x)^2 + \dots \\ &= C(x, t) + \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \alpha. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Mezclando las ecuaciones (3.40) y (3.41), se obtiene:

$$n(x) - n(x + \alpha) = -\alpha^2 \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}. \quad (3.42)$$



Sustituyendo la ecuación (3.42) en la ecuación (3.39) se tiene:

$$\vec{J} = \vec{J}_+(x,t) - \vec{J}_-(x+\alpha,t) = -(\alpha^2 w) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \hat{i}. \quad (3.43)$$

Se considera que la difusión de los átomos intersticiales es unidireccional en los sistemas cristalinos cúbicos simples, se puede expresar que el salto de átomos intersticiales es igualmente probable de derecha como a la izquierda ($w = \Gamma/2$).

Por lo tanto la ecuación (3.39) queda de la siguiente manera:

$$\vec{J} = -(\alpha^2 w) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \hat{i} = -\left(\alpha^2 \frac{\Gamma}{2}\right) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \hat{i}. \quad (3.44)$$

La derivada parcial $\partial C(x,t)/\partial x$ indica que el gradiente de concentración puede variar con el tiempo. De la ecuación (3.44) se obtiene:

$$D = \alpha^2 \frac{\Gamma}{2}. \quad (3.45)$$

A partir de un análisis general o tomando en cuenta tres dimensiones, se obtiene la fórmula de Einstein:

$$D = \frac{1}{6} \alpha^2 \Gamma = \frac{1}{2n} \alpha^2 \Gamma. \quad (3.46)$$

Por lo tanto, se produce:

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} C(x, y, z, t). \quad (3.47)$$

La ecuación (3.47) es idéntica a la que propuso Adolf Fick en 1855 (Barroso, 2014; Fick, 1855), dónde la letra D se conoce como el coeficiente de difusión que tiene unidades de $[m^2s^{-1}]$. Las unidades para \vec{J} son $[mol/m^2*s]$ y para $\vec{\nabla} C(x,t)$ $[mol*m^{-4}]$, dónde la unidad de cantidad se puede expresar en términos de moles, kg, átomos, etc.

La energía libre de Gibbs G_m está dada por la entalpía que contiene valores grandes H_m y valores pequeños de entropía de activación $-TS_m$. Combinando lo



anterior con las ecuaciones (3.36) y (3.46), el coeficiente de difusión queda de la siguiente manera:

$$D = \left[\frac{1}{6} \alpha^2 \beta_v \exp\left(\frac{S_m}{R}\right) \right] \exp(-H_m / RT). \quad (3.48)$$

Por lo tanto, la ecuación (3.48) se puede reescribir de la siguiente forma:

$$D = D_0 \exp(-Q / RT). \quad (3.49)$$

En la ecuación anterior

$$D_0 = \frac{1}{6} \alpha^2 \beta \exp\left(\frac{S_m}{R}\right), \quad (3.50)$$

y

$$Q = H_m. \quad (3.51)$$

En la ecuación (3.50), D_0 representa los términos independientes de la temperatura. Por otro lado, D y Γ aumentan exponencialmente con la temperatura debido a la energía de activación Q .

Los átomos de boro, nitrógeno y carbono producen menor distorsión en la red cristalina en el momento de la difusión debido al radio atómico (Álvarez & Picado, 2008).

Una manera de representar el coeficiente de difusión en función de la temperatura es reescribiendo la ecuación (3.49) de la siguiente manera:

$$\ln D = \ln D_0 - Q / RT. \quad (3.52)$$

Los términos D_0 , Q y R son constantes, por lo tanto la expresión anterior adquiere la forma de la ecuación de una recta:

$$y(x) = mx + b. \quad (3.53)$$

En la ecuación (3.53), x e y son las variables $\ln D$ y $1/T$ respectivamente. Al representar $\ln D$ contra $1/T$, se obtiene una línea recta con una pendiente igual a $-(Q/R)$ y una intercepción sobre el eje $\ln D$ en $\ln D_0$ como se muestra en la Figura 3.9.

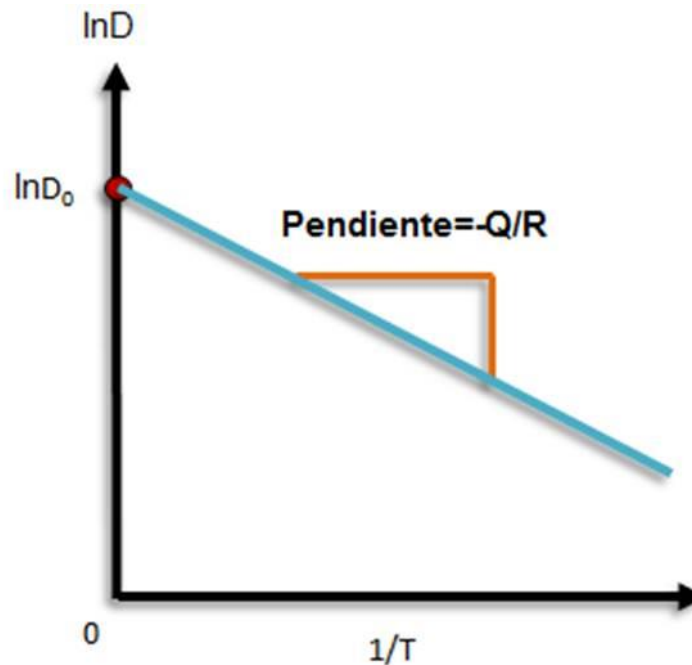


Figura 3.9 Gráfica de pendiente de $\ln D$ vs. $1/T$. **Fuente:** Autoría propia.

Cuando la concentración depende de la posición y tiempo, la primera Ley de Fick deja de ser viable por lo que es necesario utilizar la segunda Ley de Fick. Por simplicidad, se considera que el perfil de concentración depende de x y t como se muestra en la Figura 3.10 (b). El flujo en algún punto a lo largo del eje x dependerá del valor local de D y $\partial C(x,t)/\partial x$.

Para calcular la variación de la concentración respecto al tiempo, se considera una sección del material con área A y un espesor δx como se muestra en la Figura 3.10 (a).

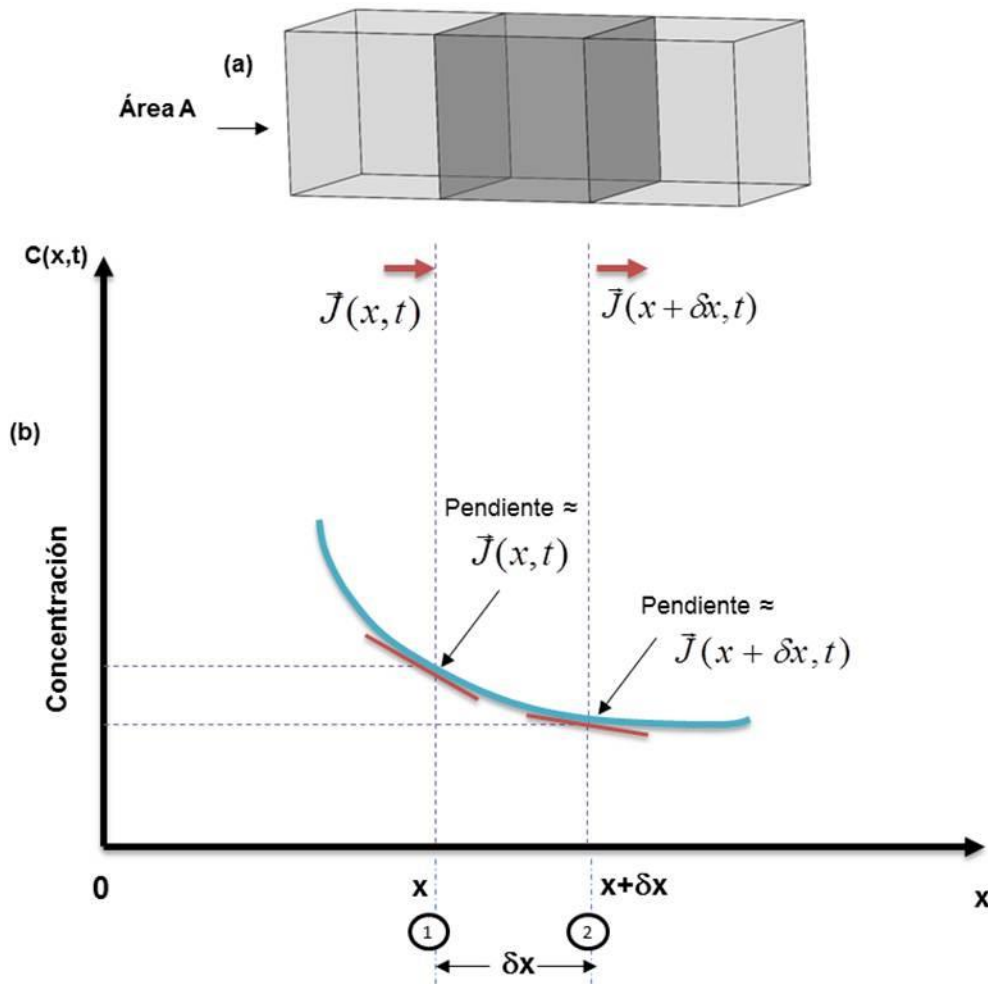


Figura 3.10 Esquematización de la segunda Ley de Fick. **Fuente:** Autoría propia.

La cantidad de átomos intersticiales difundidos en la sección de la muestra y que entran en el plano (1) en un pequeño intervalo de tiempo δt será igual a $\vec{J}(x,t)A\delta t$. La cantidad de átomos que salen de la muestra en el plano (2) durante el mismo intervalo de tiempo δt será igual a $\vec{J}(x+\delta x,t)A\delta t$. Como se observa en la Figura 3.10, la cantidad de átomos que se difunden es mucho mayor en el plano $x, \vec{J}(x,t)$ que el plano $x+\delta x, \vec{J}(x+\delta x,t)$, por lo tanto, la diferencia de átomos que cruzan de (1) a (2) se acumula en un volumen representado por $A\delta x$. Una manera de expresarlo matemáticamente es la siguiente:

$$A\delta x \delta C(x,t) \hat{=} \vec{J}(x,t)A\delta t - \vec{J}(x+\delta x,t)A\delta t. \quad (3.54)$$



O también se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \hat{i} = \left(\frac{\vec{J}(x,t) - \vec{J}(x+\delta x,t)}{\delta x} \right). \quad (3.55)$$

En la Figura 3.10 se presenta el perfil de concentración en la dirección x , en cualquier punto de la curva, la derivada parcial $(\partial C(x,t)/\partial t)$ es proporcional al flujo específico. Si δx tiene un valor pequeño, se relaciona $\vec{J}(x,\delta x,t)$ a $\vec{J}(x,t)$ de la siguiente forma:

$$\vec{J}(x+\delta x,t) = \vec{J}(x,t) + \frac{1}{1!} \frac{\partial \vec{J}(x,t)}{\partial x} (x+\delta x-x) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \vec{J}(x,t)}{\partial x^2} (x+\delta x-x)^2 \dots, \quad (3.56)$$

$$\vec{J}(x+\delta x,t) = \vec{J}(x,t) + \frac{\partial \vec{J}(x,t)}{\partial x} \delta x. \quad (3.57)$$

La ecuación (3.57) se sustituye en la ecuación (3.55) y se obtiene lo siguiente:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \hat{i} = \left(\frac{\vec{J}(x,t) - \vec{J}(x,t) - (\partial \vec{J}(x,t)/\partial x) \delta x}{\delta x} \right) = -\frac{\partial \vec{J}(x,t)}{\partial x}. \quad (3.58)$$

Considerando que en el límite $\delta t \rightarrow 0$ se presenta:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x}. \quad (3.59)$$

Sustituyendo la ecuación (3.44) en la ecuación (3.59) se obtiene:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right). \quad (3.60)$$

La ecuación anterior representa la segunda Ley de Fick, la cual puede ser simplificada de la siguiente manera:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 (x,t)}{\partial x^2}. \quad (3.61)$$

La difusión es un mecanismo en el que en un cierto periodo de tiempo los átomos de la materia se trasladan en el espacio a un medio donde inicialmente no están



presentes. Este fenómeno involucra el movimiento de los átomos el cual se presenta tanto en gases, líquidos y sólidos. En el caso de los gases, el movimiento de los átomos es relativamente veloz, por ejemplo al notar el rápido avance de las partículas de los aromatizantes en el hogar. En los líquidos, los átomos poseen un movimiento inferior en comparación con los gases, y se puede observar en el desplazamiento de las tintas disueltas en agua.

En el caso de los sólidos, el movimiento de los átomos se origina a partir de las vibraciones térmicas y de esta manera ocurre el fenómeno de difusión. Este tipo de difusión ocurre tanto en metales como en compuestos intersticiales y se puede observar en el crecimiento de las fases en los tratamientos termoquímicos. Finalmente, se han deducido las leyes de Fick, las cuales son las leyes que gobiernan los procesos de transferencia de masa, así mismo, la relación de Arrhenius. Originando una mejor comprensión de los mecanismos de difusión en sólidos a partir de la teoría de trayectoria aleatoria.



Referencias

- Akeland, D. R. (2006). Ciencia e ingeniería de los materiales. Recuperado de: <http://web.fi.uba.ar/~jmoya/Askeland%20-Difusion.pdf>.
- Álvarez, M. & Picado, B. A. (2008). Química 1. San José, Costa Rica: EUNED.
- Arias, D. (2006). Transformaciones de fases. Asociación Argentina de Materiales, 3(3), 1-19.
- Barret, C.R. (1973). The Principles of Engineering Materials. New Jersey: Prentice – Hall.
- Barroso, H.S. (2014). Introducción al conocimiento de materiales. Madrid: UNED.
- Cahn, R.W. (2001). The coming of Materials Science. Amsterdam: Pergamon Materials Series.
- Callister, D.W. (2007). Introducción a la ciencia de los materiales. Barcelona: Reverté.
- Capdevila Montes, C. (2003). Modelización de las transformaciones de origen difusional producidas por descomposición isotérmica de la austenita en un acero carbono manganeso (0.37-1.45Mn) micro aleado con vanadio y titanio (Tesis de Doctorado). Universidad Complutense de Madrid, España.
- Cuentos Cuánticos. (2011). La constante de Boltzmann y la Temperatura [Mensaje en un blog]. Recuperado de: <http://cuentos-cuanticos.com/2011/10/08/constante-de-boltzmann-temperatura/>.
- Cuesta, A.J. (2006). La entropía como creador de orden. Temas de Física. Recuperado de <http://gisc.uc3m.es/~cuesta/PDFs/REF.pdf>.
- Departamento de Química Física Universidad de Valencia. (2009). Tema 6: Estudio termodinámico de las interfases. Recuperado de: http://ocw.uv.es/ciencias/3-2/tema_6_tens_sup.pdf.



- Fick, A. (1855). Z. Die medizinische Physik (pp. 288-301). Braunschweig: Vieweg.
- Fick, A. (1855). On liquid diffusion. (pp. 31–39.). Philosophical Magazine and Journal 10.
- Flynn C., (1972). Point Defects and Diffusion. Oxford: Clarendon Press.
- Kittel, C. (1973). Física Térmica. Barcelona: Reverté.
- Kittel, C. (1997). Introducción a la física del estado sólido. Barcelona: Reverté.
- Maron, H. S. & Prutton, F. C. (2001). Fundamentos de Fisicoquímica. Mexico: Limusa.
- Montes, M. L. (2009). Redes Cristalinas. Recuperado de: http://www.ifuap.buap.mx/~lilia/redes_cristalinas.pdf.
- O' Mara Bockris, J. & Amulya, R. (2003). Electroquímica Moderna España: Reverté.
- Oxford Reference. (2018). Quick Reference Adolf Eugen Fick. Recuperado de <http://www.oxfordreference.com/view/10.1093/oi/authority.20110803095816625>.
- Zener C. (1952). Imperfections in Nearly Perfect Crystal, (W. Shockley (ed)). New York: John Wiley and Sons, Inc.



Capítulo 4 . Cinética de crecimiento de las capas boruradas Fe_2B , con dependencia en el tiempo

En el presente capítulo se propone la estimación del espesor de las capas boruradas Fe_2B , creadas en la superficie de aceros AISI 4150. En el modelo se emplea la solución exacta de la ecuación (3.61) $(\partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial t = D_{\text{Fe}_2\text{B}}(\partial^2 C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial x^2))$. Asumiendo que el crecimiento de las capas boruradas obedecen la ley de crecimiento parabólico, se propone una ecuación de balance de masa en la interfase de crecimiento Fe_2B /substrato, con el propósito de determinar el coeficiente de difusión ($D_{\text{Fe}_2\text{B}}$) en función de la temperatura de tratamiento.



Nomenclatura del capítulo

D_{Fe_2B}	=	Coeficiente de difusión específico del boro [$m^2 \cdot s^{-1}$].
$C_{ads}^{Fe_2B}$	=	Concentración de boro adsorbido en la superficie del material.
R	=	Constante universal de los gases ideales [$8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$].
a, B, A	=	Constantes
Q	=	Energía de activación [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$].
D_0	=	Factor pre-exponencial [$m^2 \cdot s^{-1}$].
$J_{in}^{Fe_2B}$	=	Flujo entrante de átomos de boro [$\text{mol} \cdot (m^2 \cdot s)^{-1}$].
$J_{out}^{Fe_2B}$	=	Flujo saliente de átomos de boro [$\text{mol} \cdot (m^2 \cdot s)^{-1}$].
ε_{Fe_2B}	=	Parámetro de crecimiento normalizado.
v_0	=	Película base en la etapa de nucleación [nm].
C_{Fe_2B}	=	Perfil de concentración de boruro de hierro [mol/m^3]
$f(x, t)$	=	Perfil inicial.
v	=	Profundidad de capa borurada o espesor de capa [m].
L	=	Profundidad de la muestra de metal [m].
T	=	Temperatura del tratamiento [K].
$t_0^{Fe_2B}(T)$	=	Tiempo de incubación del boruro en función de la temperatura [s].
t'	=	Tiempo de tratamiento [s].
t	=	Tiempo efectivo de formación de la fase Fe_2B [s].
$C_{up}^{Fe_2B}, C_{low}^{Fe_2B} C_0$	=	Valores de concentración del boro [mol/m^3].
η	=	Variable de similaridad de Boltzman.
w	=	Variable definida para resolver una ecuación diferencial ordinaria.



4.1. Introducción

El tratamiento termoquímico de borurización en polvo tiene muchas ventajas, principalmente el alto grado de endurecimiento en aceros a partir de la saturación superficial de átomos de boro (Lajtín, Arzamásov, 1987), este es un proceso de excitación térmica por el cual átomos de boro son atrapados o retenidos en la superficie del sustrato, posteriormente son transferidos al sustrato produciendo una película base, la cual termina con la aparición de los primeros boruros de hierro en el periodo de nucleación y posteriormente el crecimiento de la capa Fe_2B .

El estudio de la cinética de crecimiento de las capas boruradas conduce necesariamente a solucionar la segunda Ley de Fick a partir de un modelo exacto tomando en consideración el tiempo. Las capas Fe_2B fueron formadas a través de la aplicación de los procesos termoquímicos de borurización en pasta y polvo, con diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento.

El propósito del proceso termoquímico de borurización, es incrementar su dureza, la resistencia al desgaste y a la corrosión de componentes ingenieriles que requieran una aplicación industrial (Matuschka, 1989; Singhal, 1977; Takeuchi, 1979; Teneva, 1979; Habig, 1980; Habig & Chatterjee, 1981; Bozkurt, Gekinli & Gekinli, 1983; Tsipas, Noguera & Rus, 1987; Wang & Hutchings, 1988; Alwart & Claus, 1998; Selcuk, Ipek, Karamis & Kuzucu, 2000; Meric, Sahina & Yilmazb, 2000; Ipek, Selcuk, Karamis, Kuzucu & Yucel, 2000; Atik, Yunker & Meric, 2003; González, 1999; Wahl, 1975; Kulka & Pertek, 2003).

El proceso de borurización puede realizarse ya sea por polvos, sales, óxidos, pastas o bien por medios gaseosos (González, 1999). El proceso de borurización en pasta es un método alternativo para el tratamiento de especímenes. Además, tiene como ventaja el hecho de poder trabajar con grandes volúmenes de trabajo y aplicarse en áreas seleccionadas, debido a que disminuye el trabajo manual en comparación con el proceso en polvo (Wahl, 1975). Se pueden formar una o dos



fases dependiendo del potencial químico de boro, de la composición química del sustrato, de la temperatura y tiempo de tratamiento (Matuschka, 1989).

El boruro de hierro tipo FeB es rico en boro de aproximadamente 16.4 wt %B, 50 at. %B ó $100.5 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ el cual es más frágil y poco más dura que la fase Fe₂B de 9 wt %B, 33 at. %B ó $60 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ (Kulka & Pertek, 2003; Kulka & Pertek, 2004; Yu, Chen, Khor & Sundararajan, 2005; Chen, Yu, Khor & Sundararajan, 2008; Campos, Ortiz, Keddám & López, 2009; Campos, Ortiz, Cimenoglu, Escobar, Keddám & Elías, 2009; Campos, Ortiz, López, Meneses, Escobar & Martínez, 2010; Keddám, Ortiz, Campos & Martínez, 2010; Campos, Ortiz, Bravo, Doñu, Bravo & Tapia, 2010; Campos, Bautista, Ramírez, Islas, De La Parra, & Zúñiga, 2005; Campos, Torres, Bautista, Ramírez & Zúñiga, 2006; Brakman, Gommers & Mittemeijer, 1989).

Las capas boruradas con morfología aserrada muestran una excelente adherencia con el sustrato a diferencia de las capas con frentes planos (Matuschka, 1989). Por tal razón, la formación de una sola fase Fe₂B con morfología aserrada es preferible para trabajos con erosión o desgaste abrasivo como, por ejemplo para extrusión de materiales plásticos (Matuschka, 1989).

Generalmente, la interfase de crecimiento tiene forma de columnas para aceros de bajo y medio contenido de carbono (Campos, Oseguera, Figueroa, García, Bautista & Kelemenis, 2003), y plana para aceros con alto contenido de elementos aleantes (Campos, Ortiz, Bravo, Doñu, Bravo, Tapia & Jiménez, 2010). Por lo tanto, capas anchas con una mejor adherencia pueden ser obtenidas para aceros de baja aleación. Con este proceso, la superficie expuesta al desgaste ya no será al sustrato sino la capa borurada.

4.2. Modelo de difusión

La difusión de átomos de boro en el sustrato es un fenómeno físico suministrado por la actividad térmica de los átomos en la estructura cristalina. Así como se muestra en la segunda Ley de Fick (ecuación (3.60)), el coeficiente de difusión es



independiente del gradiente de concentración y del tiempo (Crank, 1975; Shewmon, 1989; Mehrer, 2007).

La solución de esta ecuación depende de la fuente que suministra los átomos de boro:

1. Es una función Gaussiana si el número de átomos de boro es fija, es decir, los átomos de boro fueron implantados.
2. Si se cuenta con una fuente infinita de átomos de boro, la solución de la segunda ley de Fick es la función de error (Crank, 1975; Shewmon, 1989; Mehrer, 2007; Cohen, & Glicksman, 1995; Ortiz, Hernández, Martínez, Keddah & Campos, 2010; Süli, & Mayers, 2003).

El movimiento de átomos de boro dentro de un sustrato se da por influencia del potencial químico del polvo de borurizar y por la actividad térmica presente en la atmósfera en la mufla. Los átomos de boro comienzan a vibrar y se trasladan poco a poco hacia el sustrato formando una capa denominada Fe_2B . En este modelo matemático se considera la influencia del tiempo o modelo no estacionario, dónde se conocen los valores de concentración $C_{up}^{Fe_2B}$, $C_{low}^{Fe_2B}$ y C_0 .

$$C_{up}^{Fe_2B} = 60 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}, \quad (4.1)$$

$$C_{low}^{Fe_2B} = 59.8 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}, \quad (4.2)$$

$$C_0 = 35 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}. \quad (4.3)$$

En la propuesta del modelo de difusión, se ha partido de la suposición de que las capas no comienzan a formarse instantáneamente ($t'=0$), sino a partir de un cierto periodo de incubación, $t_0^{Fe_2B}(T)$ en el cual ya se tienen un perfil inicial no nulo $f(x,t)$ de boro disociado en la capa superficial del metal (ver Figura 4.1), cuando comienza la formación de capas de boruros de hierro comienza a formarse y se extiende lentamente al interior del sustrato. La existencia del instante y del perfil



inicial mencionado $f(x,t)$, son realmente una consecuencia de los procesos de incubación y coalescencia²⁷ de la fase en la etapa inicial de su gestación.

Sin embargo, dado que no se tiene información más detallada sobre la física de estos procesos que permita modelarlos matemáticamente, se ha propuesto un elemento novedoso que permite aproximar o imitar el resultado de los procesos físicos reales, así como determinar teóricamente valores experimentalmente justificados tanto para el instante inicial $t_0^{Fe_2B}(T)$ como para el perfil de concentración de boro disociado mencionado arriba.

Este argumento novedoso, es congruente con la observación experimental de la existencia de un valor umbral de concentración superficial a partir del cual comienza a generarse las capas de boruros (Campos, Ortiz, Keddarn, López, Carmona & Elias, 2009).

La consideración física en la cual se sustituyen los complejos procesos subyacentes en la etapa inicial del proceso de borurización, consiste en suponer que, desde el instante inicial $t'=0$ hasta el instante $t_0^{Fe_2B}(T)$ en que se alcanza el umbral superficial requerido de concentración $C_{up}^{Fe_2B}$, formando una pequeña película base $v_0 \approx 5$ nm, en la fase Fe_2B (Dybkov, 2010), ocurre un proceso de transporte de boro en la austenita²⁸ sobresaturada desde la superficie, mediante un mecanismo de difusión estándar que da lugar al perfil inicial de concentración requerido para que comiencen a distinguirse la fase de boruros Fe_2B . De esta forma, se ha llegado a un modelo de difusión con fronteras libres y con saltos de concentración en las interfases.

²⁷ Capacidad de dos o más materiales de unirse en un único cuerpo.

²⁸ Forma estable del hierro puro a temperaturas que oscilan entre 900 a 1400°C. Esta es blanda y dúctil y, en general, la mayoría de las operaciones de forja y laminado de aceros se efectúa a aproximadamente a 1100°C.

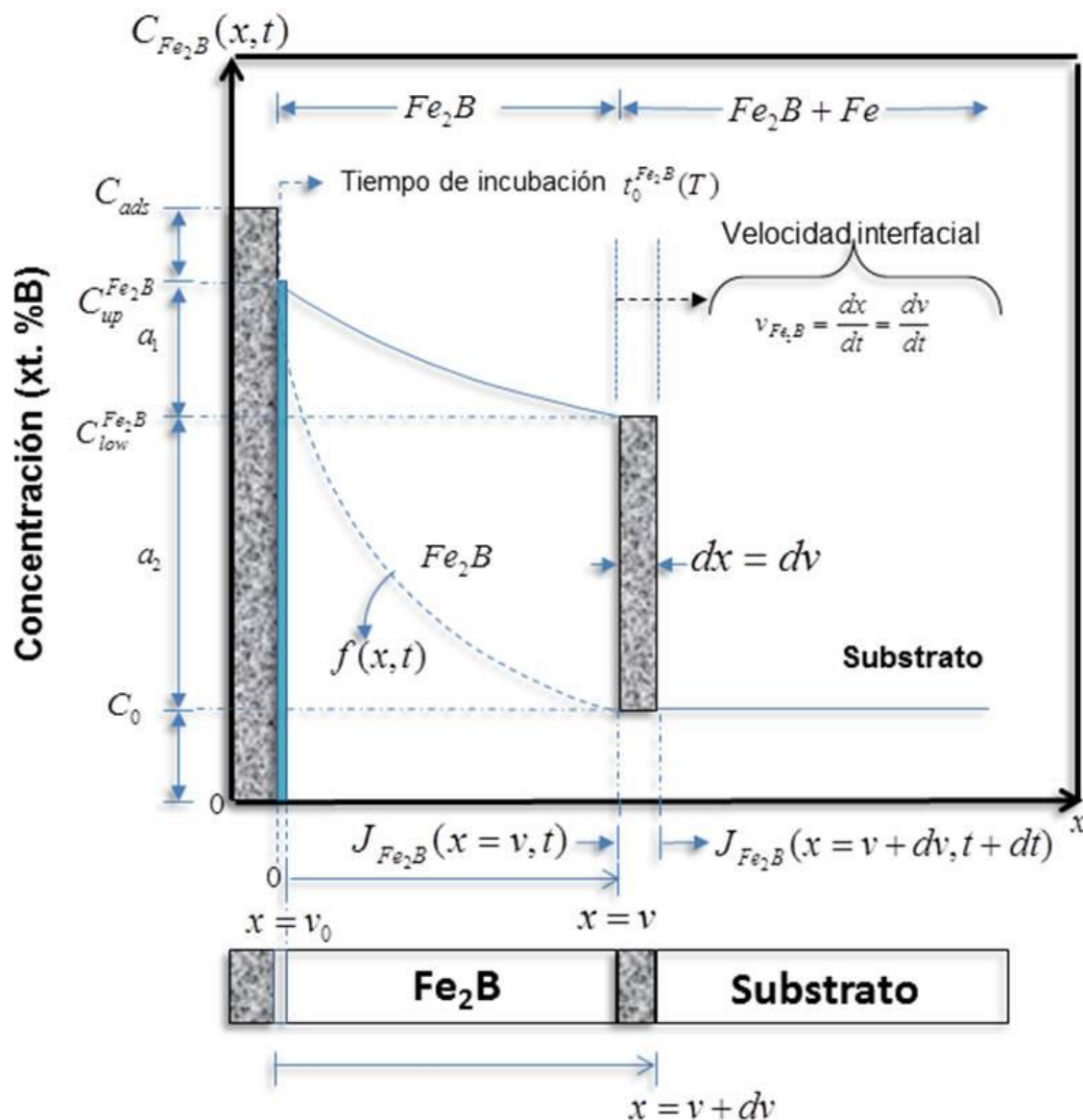


Figura 4.1 Perfil de concentración de boro en la capa Fe_2B . **Fuente:** Autoría propia.

El modelo se aplica a una situación realista en que se borura una muestra de metal con profundidad finita L . Cuando L es pequeño se impone una condición de flujo nulo en el fondo $x=L$, de la muestra o una concentración nula si L se supone suficientemente grande. La solución de la segunda ley de Fick, función error, fue asumida para la fase formada Fe_2B en la superficie del acero AISI 4150.



Lo que se quiere es determinar los coeficientes de difusión D_{Fe_2B} a partir de mediciones de concentración a diferentes profundidades v en cada una de las capas. De tal manera que las condiciones inicial y las de frontera para $C_{Fe_2B}(x, t)$ son (ver Figura 4.1):

$t' = 0$, $0 \leq x \leq \infty$, se tiene que:

$$C_{Fe_2B}(x, t = t' = 0) = C_0, \quad (4.4)$$

$C_{Fe_2B}(x = v_0 \approx 0, t = t_0^{Fe_2B}(T)) = C_{up}^{Fe_2B}$ la concentración superficial se mantiene constante, para

$$C_{ads}^{Fe_2B} > 9wt.\% B, \quad (4.5)$$

$C_{Fe_2B}(x = v, t) = C_{low}^{Fe_2B}$ la concentración de la interfase se mantiene constante, para

$$C_{ads}^{Fe_2B} < 8.83wt.\% B, \quad (4.6)$$

$C_{up}^{Fe_2B}$ representa el límite superior de concentración de boro en la capa Fe_2B , $C_{low}^{Fe_2B}$ es el límite inferior de concentración de boro en la capa Fe_2B (Brakman, Gommers & Mittemeijer, 1989), t' representa el tiempo de tratamiento (s), t se refiere al tiempo efectivo de formación de la fase Fe_2B (s), $t_0^{Fe_2B}(T)$ es el tiempo de incubación del boruro con función de la temperatura (s), T representa la temperatura de tratamiento (K), v es la profundidad de la capa (m) y v_0 representa una película base en la etapa de nucleación de unos nanómetros de espesor (Dybkov, 2010), la cual puede ser considerada cero $v_0 \approx 0$ en comparación con el espesor de la capa borurada v . El término $C_{ads}^{Fe_2B}$ representa la concentración de boro adsorbido en la superficie del material (Yu, Chen, Khor & Sundararajan, 2005).



La mayoría de situaciones prácticas de difusión son en estado no estacionario. El modelo no estacionario o método exacto, habla acerca de cómo fluyen los átomos de boro desde la concentración $C_{up}^{Fe_2B}$ hacia un límite inferior denominado $C_{low}^{Fe_2B}$ considerando la variación del tiempo. En la zona determinada del sólido, el flujo de difusión y el gradiente de difusión varían con el tiempo, generando acumulación o agotamiento del soluto. A continuación se presenta una solución de la segunda ley de Fick que es una ecuación diferencial en derivadas parciales de segundo orden no lineal.

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial t} = D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \right). \quad (4.7)$$

La ecuación (4.7) se denomina segunda ley de Fick. Si el coeficiente de difusión es independiente de la composición, la cual debe comprobarse para cada situación particular de difusión, las soluciones de esta expresión o concentración en función de la posición y el tiempo, se consiguen especificando condiciones límites físicamente significativas. Un conjunto de estas condiciones fueron dadas por J. Crank (Crank, 1975).

En la práctica, una solución sólida importante es la de un sólido semiinfinito cuya concentración superficial se mantienen constante. Frecuentemente, la substancia que difunde es un gas, cuya expresión parcial se mantiene constante. La ecuación (4.7) puede ser transformada a una ecuación diferencial ordinaria introduciendo la variable de similaridad de Boltzman η (Crank, 1975; Shewmon, 1989; Mehrer, 2007), obtenida de la misma ecuación (4.7), haciendo la siguiente aproximación transformando de parciales a deltas:

$$\frac{\Delta C_{Fe_2B}(x,t)}{\Delta t} \approx D_{Fe_2B} \frac{\Delta C_{Fe_2B}(x,t)}{\Delta x^2}. \quad (4.8)$$

La ecuación (4.8), se puede aproximar de la siguiente manera:

$$x \approx D_{Fe_2B}^{1/2} t^{1/2}. \quad (4.9)$$



Definiendo la variable de similaridad para la transferencia de masa en un sólido semiinfinito, se define a partir de la ecuación (4.8) como (Crank, 1975; Shewmon, 1989; Mehrer, 2007; Cohen & Glicksman, 1995):

$$\eta(x,t) = \frac{x}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}}. \quad (4.10)$$

La primera derivada espacial que aparece en la ecuación (4.7), se puede transformar usando la diferenciación de la regla de la cadena como:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial x} = \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta}. \quad (4.11)$$

La correspondiente derivada temporal en la ecuación (4.7) se transforma similarmente como:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial t} = \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{x}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}t} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta}. \quad (4.12)$$

Otra forma de interpretar la ecuación (4.12) es la siguiente:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial t} = \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\eta}{2t} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta}. \quad (4.13)$$

En el lado derecho de la ecuación (4.7) también puede ser escrito en términos de η utilizando la regla de la cadena,

$$D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \right) = D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} \left(\frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \right). \quad (4.14)$$

Donde

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}}. \quad (4.15)$$

Sustituyendo la ecuación (4.15) en (4.14), se produce lo siguiente:



$$D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \right) = D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \left(\frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \right). \quad (4.16)$$

Las ecuaciones (4.12) y (4.16) se combinan para formar una ecuación diferencial ordinaria,

$$-2\eta \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} = \frac{d^2 C_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta^2}. \quad (4.17)$$

Para resolver la ecuación (4.14), se define una nueva variable, w , como sigue:

$$w \equiv \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta}. \quad (4.18)$$

Si la ecuación (4.18) es situada en la ecuación (4.17), se reduce el orden de segundo a primer orden con w ,

$$\frac{dw}{d\eta} = -2\eta w. \quad (4.19)$$

Las variables de la ecuación (4.19), pueden separarse y ser integradas como

$$\int \frac{dw}{w} = -2 \int \eta d\eta. \quad (4.20)$$

Llevando a cabo la integración de la ecuación (4.20), se produce la siguiente solución

$$\ln w = -\eta^2 + \ln a. \quad (4.21)$$

La ecuación (4.21) puede resolverse para w :

$$w = a \exp(\eta^2). \quad (4.22)$$

Combinando las ecuaciones (4.18) y (4.22) se produce

$$\frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} = a \exp(-\eta^2). \quad (4.23)$$



La ecuación (4.23) es todavía otra ecuación diferencial de primer orden para la concentración, pero expresada en términos de la variable de similaridad. Sin embargo, en la ecuación (4.23), las variables pueden separarse e integrarse como

$$\int_A^{C_{Fe_2B}(\eta)} dC_{Fe_2B}(\eta) = a \int_0^\eta \exp(-\eta^2) d\eta. \quad (4.24)$$

Donde los límites de integración deben corresponderse entre sí, de la variable de similaridad, cuando $\eta = 0$, se cumple solo para $x = 0$ y la concentración tiene un valor constante de $C_{Fe_2B}(\eta = 0) = A$. Multiplicando en el lado derecho de la ecuación (4.24) por $(\pi^{1/2}/2)(2/\pi^{1/2})$, queda lo siguiente:

$$\int_A^{C_{Fe_2B}} dC_{Fe_2B}(\eta) = a \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \int_0^\eta \exp(-\eta) d\eta. \quad (4.25)$$

Y a partir de la siguiente definición

$$\operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_{Fe_2B}t}} \right) = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}} \exp(-\eta) d\eta. \quad (4.26)$$

Sustituyendo la ecuación (4.26) en (4.25), se obtiene:

$$C_{Fe_2B}(x,t) = A + B \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \right). \quad (4.27)$$

Donde $B = a\sqrt{\pi/2}$. La ecuación (4.27) representa el perfil de concentración de la capa Fe_2B , además de ser la solución a la Segunda Ley de Difusión de Fick. Imponiendo la condición de frontera de la ecuación (4.5) en la solución de la ecuación (4.27), se determina la constante A de integración como:

$$A = C_{up}^{Fe_2B}. \quad (4.28)$$

Y entonces la solución de difusión es:



$$C_{Fe_2B}(x,t) = C_{up}^{Fe_2B} + Berf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right). \quad (4.29)$$

La segunda condición de frontera de la ecuación (4.6), se impone en la ecuación (4.29), para determinar la segunda constante, B :

$$B = \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{erf\left(\frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right)}. \quad (4.30)$$

Conociendo los valores de la constante B se sustituye en la ecuación (4.29) y finalmente el perfil de concentración del boro en la fase Fe_2B es:

$$C_{Fe_2B}(x,t) = C_{up}^{Fe_2B} + \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{erf\left(\frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right)} erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right). \quad (4.31)$$

La ecuación (4.31) demuestra la relación entre concentración, posición y tiempo, siempre que $C_{Fe_2B}(x,t)$, una función del parámetro adimensional $x/\sqrt{D_{Fe_2B}t}$, se pueda determinar en un tiempo y en una posición fija y sean conocidos los parámetros $C_{up}^{Fe_2B}$, $C_{low}^{Fe_2B}$ y D_{Fe_2B} .

Para construir el modelo matemático de crecimiento de capas (Fe_2B) se hicieron las siguientes suposiciones:

- (i) Una vez alcanzado el valor umbral de la concentración de boro $C_{up}^{Fe_2B}$ en la superficie, comienza la formación de capas en frentes planos.



- (ii) Se forma una película base de Fe_2B , v_0 , la cual termina con la aparición de los primeros boruros de hierro después de un cierto tiempo de incubación²⁹.
- (iii) La capa borurada crece como consecuencia de la difusión perpendicular de boro en la superficie del material.
- (iv) La formación de capa Fe_2B ocurre bajo condiciones de equilibrio termodinámico.
- (v) La concentración de boro a lo largo de la fase Fe_2B sigue la solución de la segunda ley de Fick en un medio semiinfinito, dependiente del tiempo.
- (vi) La cinética de crecimiento es controlada por la difusión de átomos de boro en la formación de la capa Fe_2B .
- (vii) El flujo es unidimensional.
- (viii) La concentración de boro en la superficie e interfase de crecimiento permanecen constantes en la capa borurada durante el tratamiento.
- (ix) La capa borurada es delgada en comparación al espesor de la muestra.
- (x) La temperatura en cada punto de la muestra es idéntica durante todo el proceso.
- (xi) El medio borurante no varía con el tiempo.
- (xii) Las capas boruradas obedecen la ley de crecimiento parabólico.

Posteriormente se realiza un balance de masa en la sección transversal de la probeta (dv) en el que se considera el flujo de átomos desde $C_{low}^{\text{Fe}_2\text{B}}$ hasta C_0 en un tiempo determinado (dt) (ver Figura 4.2)

²⁹ El tiempo de incubación se refiere al tiempo que tarda en formarse una película base de boruro de hierro.

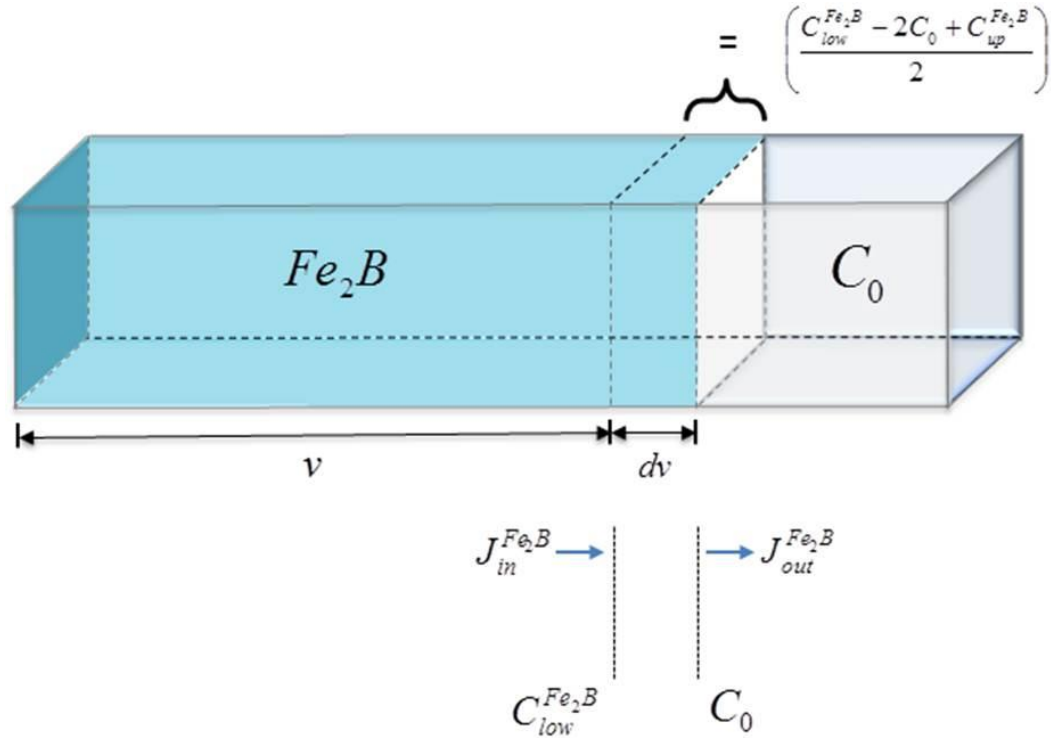


Figura 4.2 Balance de masa de la fase Fe_2B . **Fuente:** Autoría propia.

Por lo tanto, ambos flujos deben evaluarse conforme la siguiente manera:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} &= J_{in}^{Fe_2B}(x = v, t = t) \Big|_{x=v, t} \\ &- J_{out}^{Fe_2B}(x = v + dv, t = t + dt) \Big|_{x=v+dv, t+dt} \end{aligned} \right\}. \quad (4.32)$$

Se sabe que existe una relación entre el flujo de átomos de boro hacia la interface (dv) y el gradiente de concentración los cuales se representan por la Primera Ley de Fick de la siguiente forma:

$$J_{in}^{Fe_2B}(x = v, t = t) = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=v, t=t}, \quad (4.33)$$

$$J_{out}^{Fe_2B}(x = v + dv, t = t + dt) \Big|_{x=v+dv, t+dt} = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=v+dv, t+dt}. \quad (4.34)$$



Se sabe que el flujo de salida tiene un valor cercano a cero debido a la poca concentración de átomos de boro encontrada en el substrato por lo cual el flujo de salida es igual a cero $(J_{out}^{Fe_2B}(x=v+dv, t=t+dt)|_{x=v+dv, t+dt})=0$. Sustituyendo la ecuación (4.31) en la ecuación (4.32), se produce:

$$J_{in}^{Fe_2B}|_{x=v,t} = D_{Fe_2B} \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right)} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \exp\left(-\frac{v^2}{4D_{Fe_2B}t}\right). \quad (4.35)$$

Combinando las ecuaciones (4.32) y (4.35) se obtiene lo siguiente:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2}\right) \frac{dv}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right)} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \exp\left(-\frac{v^2}{4D_{Fe_2B}t}\right). \quad (4.36)$$

Al obtener la ecuación (4.36), el siguiente paso es asumir que el crecimiento de los boruros se comporta de acuerdo a la Ley de Crecimiento Parabólico que se muestra a continuación:

$$v = 2\varepsilon_{Fe_2B} D_{Fe_2B}^{1/2} t^{1/2}. \quad (4.37)$$

Al sustituir la ecuación (4.37) en el lado derecho de la ecuación (4.36) se obtiene:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2}\right) \frac{dv}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{2\varepsilon_{Fe_2B} D_{Fe_2B}^{1/2} t^{1/2}}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right)} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \exp\left(-\frac{4\varepsilon_{Fe_2B}^2 D_{Fe_2B} t}{4D_{Fe_2B}t}\right). \quad (4.38)$$

Al reducir términos en la ecuación (4.38) se muestra:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2}\right) \frac{dv}{dt} = D_{Fe_2B}^{1/2} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}(\varepsilon_{Fe_2B})}\right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi t}}\right) \exp(-\varepsilon_{Fe_2B}^2). \quad (4.39)$$

Sustituyendo la ecuación (4.37) en el lado izquierdo de la ecuación (4.39).



$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{2\varepsilon_{Fe_2B} D_{Fe_2B}^{1/2}}{2t^{1/2}} = D_{Fe_2B}^{1/2} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\text{erf}(\varepsilon_{Fe_2B})} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi t}} \right) \exp(-\varepsilon_{Fe_2B}^2). \quad (4.40)$$

Reduciendo los términos de la ecuación (4.40) se obtiene:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \varepsilon_{Fe_2B} = \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\text{erf}(\varepsilon_{Fe_2B})} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) \exp(-\varepsilon_{Fe_2B}^2). \quad (4.41)$$

Para encontrar el valor de épsilon ε_{Fe_2B} es necesario utilizar un método numérico, al encontrar el valor mencionado, se debe elevar al cuadrado de acuerdo a lo que nos indica la Ley de Crecimiento Parabólico (ver ecuación (4.37)) para poder graficar el espesor de capa Fe_2B contra el tiempo v^2 vs t y de este modo encontrar un coeficiente de difusión D_{Fe_2B} generalizado a partir de un comportamiento tipo Arrhenius. Para encontrar el valor del parámetro de crecimiento $\varepsilon_{Fe_2B}^2$ de la fase Fe_2B se debe resolver la ecuación (4.41) usando el método numérico de Newton-Raphson.

Los métodos numéricos son técnicas mediante las cuales es posible plantear soluciones a problemas matemáticos, combinando dos herramientas muy importantes en la actualidad, las matemáticas y los equipos de cómputo, que han desplazado el análisis matemático clásico en las aplicaciones industriales y la investigación (Landeta, 1998).

El método Newton-Raphson, es el mejor para la solución de ecuaciones algebraicas no lineales, es ampliamente conocido, muy fácil de implementar para llegar a las raíces de la ecuación, además que se presta para su implementación en computadora (Campos, 1998).

El método se basa en extender en serie de Taylor la función $f(x_n)$ en las cercanías de una de las raíces de la ecuación la cual se denomina x_n .

$$f(x+h) = f(x_n) + h \cdot f'(x_n) + \frac{h^2}{2!} f''(x_n) + \dots \quad (4.42)$$



Donde h es el incremento en x , ósea la diferencia entre dos aproximaciones sucesivas de x , que deben ser lo más pequeña posible. Si la serie se trunca a partir del tercer término, se tiene que

$$f(x+h) = f(x_n) + h \cdot f'(x_n). \quad (4.43)$$

Si ahora aplicamos la ecuación (4.43) al punto en donde se localiza una raíz de la función, la cual se indica por Z , se obtiene que:

$$f(Z) = f(x_n) + h \cdot f'(x_n) = 0. \quad (4.44)$$

Se despeja h para obtener

$$h = -\frac{f(x_n)}{f'(x_n)}. \quad (4.45)$$

La cual se define como el incremento de cada x respecto al anterior, por lo tanto cada nueva x , se calcula por la siguiente formula:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}. \quad (4.46)$$

Y esta es la ecuación del método con la que se obtendrán las nuevas aproximaciones. Este método también conocido como método de las tangentes se puede deducir gráficamente (ver Figura 4.3), y el principio de funcionamiento es el siguiente: desde un punto inicial x_n cercano a la raíz, se traza una pendiente a la función y por el punto donde dicha tangente corta al eje x se obtiene una mejor aproximación a la raíz, el proceso se repite hasta obtener la aproximación deseada.

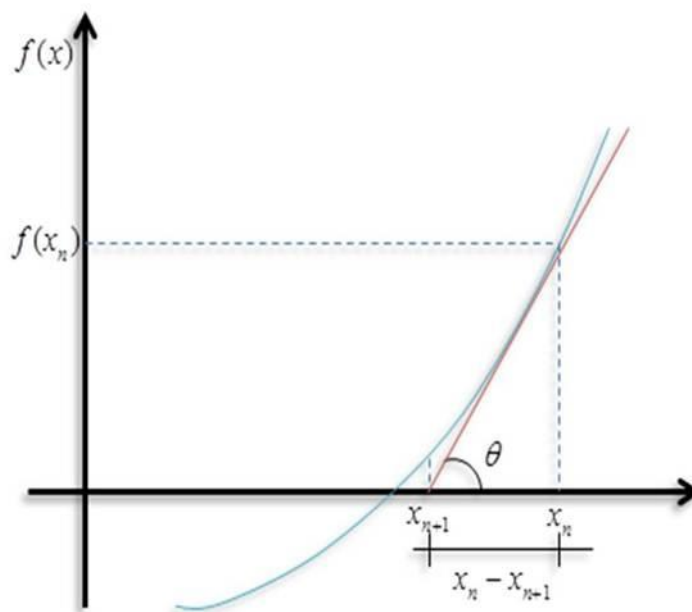


Figura 4.3 Descripción gráfica del método de Newton-Raphson. **Fuente:** Autoría propia.

Por lo tanto de acuerdo a la Figura 4.3, del método se tiene que la primera derivada en x_n es:

$$\tan \theta = f'(x_n) = \frac{f(x_n) - 0}{x_n - x_{n+1}}. \quad (4.47)$$

De donde:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}. \quad (4.48)$$

Este método se basa en la observación de que la recta tangente es una buena aproximación local a la gráfica de una función. Sea $(x_0, f(x_0))$ un punto en la gráfica de la $f(x)$. La recta tangente está dada por la función $f(x)$. La recta tangente está dada por la ecuación (4.49) de la siguiente manera:

$$y - f(x_0) = f'(x_0)(x - x_0). \quad (4.49)$$

Esta línea cruza el eje de las x , cuando $y = 0$. El valor correspondiente de x_0 está dado por:

$$x = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}. \quad (4.50)$$

Así mismo, se asume que las expresiones $C_{up}^{Fe_2B}$, $C_{low}^{Fe_2B}$ y C_0 no dependen de la temperatura y tienen un valor conocido, mostrado en las ecuaciones (4.1), (4.2) y (4.3). El valor obtenido de la ecuación (4.41) empleando en método de Newton-Raphson es:

$$\varepsilon^2 = 1.747141 \times 10^{-3}. \quad (4.51)$$

Con $\varepsilon^2 = 1.747141 \times 10^{-3}$ de la ecuación (4.51) es posible determinar los coeficientes de difusión de boro (D_{Fe_2B}) respectivos a cada temperatura, con ayuda de las pendientes del grafico v^2 vs t (ver Figura 4.4).

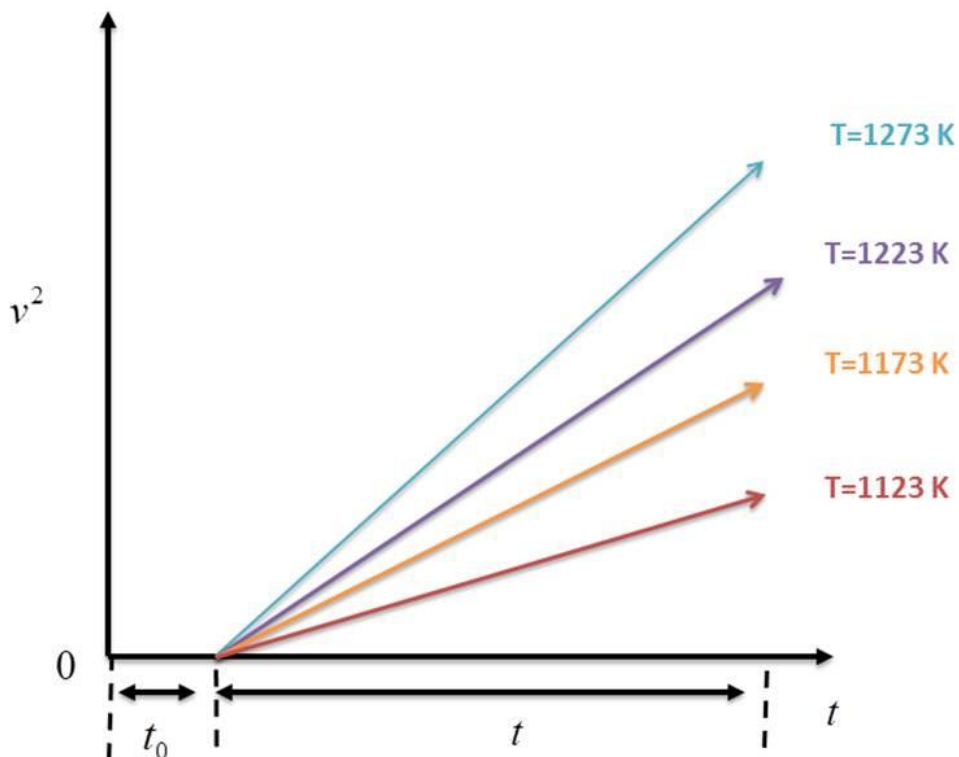


Figura 4.4 Pendientes relativas respecto a cada temperatura de tratamiento. **Fuente:** Autoría propia.



Además, es necesario calcular un coeficiente de difusión generalizado y específico para el material, esto es posible, analizando si existe un incremento de la pendiente respecto al aumento de temperatura, al ser así, se generaliza la ecuación de crecimiento parabólico asumiendo un comportamiento tipo Arrhenius quedando de la siguiente manera:

$$v = 2D_0^{1/2} \epsilon_{Fe_2B} e^{-Q/2RT} t^{1/2}. \quad (4.52)$$



Referencias

- Alwart, S. & Ulrich, C. P. (1998). Abrasive resistant hard steel surfaces produced by boriding. *Industrial Heating; Career and Technical Education*, 65, 47–50.
- Atik, E., Yunker, U. & Meric, C. (2003). The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels. *Tribology International*, 36, 155–161.
- Bozkurt, N., Gekinli, A. E., & Gekinli, M., (1983). Autoradiographic Study on Boronized Steel. *Materials Science and Engineerin*, 57, 181–186.
- Brakman, C. M., Gommers, A. W. J. & Mittemeijer, E. J. (1989). Boronizing of Fe and Fe–C, Fe–Cr, and Fe–Ni alloys; boride-layer growth kinetics. *Journal of Materials Research*, 4, 1354–1370.
- Campos Aranda, D. F. (1998). Introducción a los Métodos Numéricos. Software en Basic y aplicaciones en Hidrología Superficial. México: Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Campos, I., Bautista, O., Ramírez, G., Islas, M., De La Parra, J. & Zúñiga, L. (2005). Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe₂B boride layers during the boriding process. *Applied Surface Science*, 243, 429–436.
- Campos, I., Ortiz, M., Bravo, O., Doñu, M. A., Bravo, D., Tapia C. & Jiménez, M. Y., (2010), Formation and kinetics of FeB/Fe₂B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels. *Surface and Coatings Technology*, 205, 403–412.
- Campos, I., Ortiz, M., Cimenoglu, H., Escobar, R., Keddarn, M., Elias, M. and López, N. (2009). Diffusion model for growth of Fe₂B layer in pure iron. *Surface Engineering*, 27, 189-195.
- Campos, I., Ortiz, M., Keddarn, M., López, N., Carmona, A. & Elias, M. (2009). Kinetics of the formation of Fe₂B layers in gray cast iron: Effects of boron



- concentration and boride incubation time. *Applied Surface Science*, 255, 9290–9295.
- Campos, I., Ortiz, M., López, N., Meneses, A., Escobar, R. & Martínez, J. (2010). Characterization of AISI 4140 borided steels. *Applied Surface Science*, 256, 2372–2379.
- Campos, I., Oseguera, J., Figueroa, U., García, J. A., Bautista, O. & Kelemenis G. (2003). Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process. *Materials Science and Engineering: A*, 352, 261–265.
- Campos, I., Torres, R., Bautista, O., Ramírez, G. & Zuñiga, L. (2006). Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of polyphase boride coatings during the boriding process. *Applied Surface Science*, 252, 2396–2403.
- Chen, X. J., Yu, L. G., Khor, K. A. & Sundararajan G. (2008). The effect of boron-pack refreshment on the boriding of mild steel by the spark plasma sintering (SPS) process. *Surface and Coatings Technology*, 202, 2830–2836.
- Cohen, T. H. & Glicksman, E. (1995). Multicomponent diffusion: implementation of square-root diffusivity method via the Profiler computer program, Modelling Simul. *Materials Science and Engineering*, 3, 585–596.
- Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*, Oxford: Oxford University Press.
- Dybkov, V. I. (2010). *Reaction diffusion and solid state chemical kinetics*, Switzerland-UK-USA: Trans Tech Publications.
- González, V. M., (1999), *Boración de aceros* (Tesis de Doctorado). Universidad Politécnica de Madrid. España.
- Graf von Matuschka, A. (1989). *Boronizing*, Munich: Carl Hanser Verlag.
- Habig, K. H. & Chatterjee, R. (1981). Wear behaviour of boride layers on alloyed steels. *Tribology international*, 14, 209–215.



- Habig, K. H. (1980). Wear Protection of Steels by Boriding, Vanadizing, Nitriding, Carburising, and Hardening. *Materials in Engineering*, 2, 83–91.
- Ipek, R., Selcuk, B., Karamis, M. B., Kuzucu, V., & Yucel, A. (2000). An evaluation of the possibilities of using borided GG25 cast iron instead of chilled GG25 cast iron (surface properties). *Journal of Materials Processing Technology*, 105, 73–79.
- Izar Landeta, J. M. (1998). *Elementos de Métodos para ingeniería*. México: Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Keddarn, M., Ortiz, M., Campos, I. & Martínez, J. (2010). A simple model for the growth kinetics of Fe₂B iron boride on pure iron substrate. *Applied Surface Science*, 256, 3128–3132.
- Kulka, M. & Pertek, A. (2003). Characterization of complex (B + C + N) diffusion layers formed on chromium and nickel-based low-carbon steel. *Applied Surface Science*, 218, 113–122.
- Kulka, M. & Pertek, A. (2004). Microstructure and properties of borocarbureted 15CrNi6 steel after laser surface modification. *Applied Surface Science*, 236, 98–105.
- Lajtín, Y. & Arzamásov, B. (1987). *Tratamiento químico-térmico de los metales*. Moscú, Rusia: Editorial Mir.
- Mehrer, H. (2007). *Diffusion in Solids—Fundamentals, Methods, Materials, Diffusioncontrolled. Processes*. Germany; Springer Series in Solid-State Sciences.
- Meric, C., Sahina, S. & Sarper, S. (2000). Investigation of the effect on boride layer of powder particle size used in boronizing with solid boron-yielding substances. *Materials Research Bulletin*, 35, 2165–2172.



- Ortiz, M., Hernández, E., Martínez, J., Keddarn, M. & Campos, I. (2010). A kinetic model for analyzing the growth kinetics of Fe₂B layers in AISI 4140 steel, *Kovove Materiály*, 48, 1–6.
- Selcuk, B., Ipek, R., Karamis, M. B. & Kuzucu, V. (2000). An investigation on surface properties of treated low carbon and alloyed steels (boriding and carburizing). *Journal of Materials Processing Technology*, 103, 310–317.
- Shewmon, P. (1989). *Diffusion in Solids*. Warrendale, Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society.
- Singhal, S. C. (1977). A hard diffusion boride coating for ferrous materials. *Thin Solid Films*, 45, 321–329.
- Süli, E. & Mayers, D. (2003). *An Introduction to Numerical Analysis*, Cambridge: Cambridge University Press.
- Takeuchi, E. (1979). Sliding wear characteristics of gas boronized steel. *Wear*, 55, 121–130.
- Teneva, D. (1979). Increasing the wear resistance of rings for spinning machines through boriding. *Journal of the Less Common Metals*, 67, 493–497.
- Tsipas, D. N., Noguera, H. & Rus, (1987). Corrosion behaviour of boronized low carbon steel. *Materials Chemistry and Physics*, 18, 295–668.
- Wahl, G. (1975). Boronizing, A Method for the Production of Hard Surfaces for Extreme Wear. Germany: Durferrit-Technical Information. Reprint from VDI-Z117: 785-789.
- Wang, A. G. & Hutchings, I. M. (1988). Mechanisms of abrasive wear in a boronized alloy steel. *Wear*, 124, 149–163.
- Yu, L. G., Chen, X. J., Khor, K. A. & Sundararajan G. (2005). FeB/Fe₂B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics. *Acta Materialia*, 53, 2361–2368.



Capítulo 5 . Implementación del tratamiento termoquímico de borurización y análisis de resultados

En este capítulo, se describe el tratamiento termoquímico de borurización, así como la caracterización de las probetas del acero AISI 4150, la preparación de la mezcla empleada EkaborTM (tetrafluoroborato de potasio (KBF_4) como catalizador, carburo de silicio (SiC) como diluyente, carburo de boro (B_4C) como agente donante de boro y oxígeno (O_2) el cual se encuentra presente en la atmósfera donde se aplique el tratamiento), y los parámetros empleados en el tratamiento termoquímico de borurización.



Nomenclatura del capítulo

θ = Ángulo entre el rayo incidente y el dispersado.

d_{hkl} = Distancia interplanar.

λ = Longitud de onda de los rayos X.

n = Número entero.



5.1. Procedimiento experimental

5.1.1. Borurización en polvo

Se empleó un acero AISI 4150 también llamado AISI-SAE 4150, es una aleación de alto contenido de carbono que incluye cromo, manganeso y molibdeno (ver Tabla 5.1). Este acero ofrece resistencia al desgaste y gran dureza.

Es importante notar que el acero AISI 4150 debe ser tratado térmicamente para su adecuado desenvolvimiento en el mecanizado. La soldabilidad de este acero es alta y se puede conseguir a través de la mayoría de los métodos comerciales.

El acero AISI 4150 es usado en la industria automotriz, aeroespacial, petróleo y gas, para productos tales como ejes, válvulas, piñones, piezas aeroespaciales, husillos, engranes forjados (Continental Steel & Tube Company, 2018). También es adecuado para aplicaciones como bases de moldes y cavidades de moldes que no requieran alto pulimento (HeMeVa Tecnología & Calidad, 2018), además para soportes de acero para moldes de plástico, caucho, troqueles, bases de moldes, placas, freno (Finkl & Sons, 2011).

Tabla 5.1 Composición química del acero AISI 4150 (Azo Materials, 2012).

Elemento	Contenido (%)
Hierro, Fe	96.745 - 97.67
Cromo, Cr	0.800 - 1.10
Manganeso, Mn	0.750 - 1.00
Carbono, C	0.480 - 0.530
Silicio, Si	0.20 - 0.350
Molibdeno, Mo	0.150 - 0.250
Azufre, S	0.0400
Fósforo, P	0.0350



Los elementos de aleación específicos y sus cantidades determinan el tipo de acero de aleación y sus propiedades particulares. Los aceros contienen elementos de aleación que mejoran algunas de sus características fundamentales. Los aceros al carbono, como norma general, contienen: carbono, silicio, manganeso, fósforo y azufre, por eso, llamamos aceros aleados, a los aceros que además de los cinco elementos anteriores, contienen aleantes como: níquel, manganeso, cromo, vanadio, wolframio, molibdeno, cobalto, silicio, cobre, titanio, zirconio, plomo, selenio, niobio, aluminio y boro. La influencia de estos elementos es muy distinta, y, utilizando el porcentaje conveniente, obtenemos aceros con características muy diferentes.

Es posible fabricar piezas de gran espesor, con resistencias muy elevadas en el interior de las mismas, herramientas que resisten perfectamente a la acción de los agentes corrosivos, componentes mecánicos que alcanzan grandes durezas con gran tenacidad, mecanismos que mantengan elevadas resistencias, aún a altas temperaturas, moldes de formas muy complicadas que no se deformen ni agrieten en el temple, etc. Estos aleantes pueden disolverse en la ferrita o formar soluciones sólidas con el hierro alfa, o bien, pueden tener tendencia a formar carburos. Ensachar o disminuir el campo austenítico o ferrítico del diagrama de equilibrio, y otras influencias, también relacionadas con el diagrama hierro-carbono, como la tendencia a grafitizar el carbono, a modificar el tamaño del grano, etc.

A continuación se presenta una breve descripción de los elementos de aleación del acero AISI 4150:

Cromo (Cr): aumenta la templabilidad, la resistencia a la corrosión y la oxidación de los aceros, mejora la resistencia a altas temperaturas y mejora la resistencia a la abrasión en aceros con alto contenido de carbono. Los carburos de cromo son duros y resistentes al desgaste. Los carburos complejos de hierro y cromo van lentamente a la solución en austenita; por lo tanto, es necesario un tiempo más largo a la temperatura para permitir que la solución tenga lugar antes de que se



complete el enfriamiento. Este es el elemento de aleación más importante en los aceros (Totten, 2007).

Manganeso (Mn): está presente en prácticamente todos los aceros en cantidades de 0,30% o más. Es esencialmente un desoxidante y un desulfurizador. Es beneficioso para la calidad de la superficie en todos los rangos de carbono con la excepción de los aceros con contenido de carbono extremadamente bajo. También afecta favorablemente la forjabilidad y la soldabilidad. En grandes cantidades > 2% Mn dan como resultado una mayor tendencia al agrietamiento y la distorsión durante el enfriamiento (Totten, 2007).

Carbono (C): a medida que aumenta el contenido de carbono de los aceros, la calidad de la superficie se deteriora. El carbono es el principal elemento de endurecimiento en todos los aceros, excepto el acero inoxidable austenítico de endurecimiento por precipitación (PH). Tiene una fuerte tendencia a segregar los defectos en los aceros como los límites de los granos y las dislocaciones. Los elementos de formación de carburo pueden interactuar con el carbono y formar carburos de aleación. El efecto fortalecedor de este elemento en los aceros consiste en el fortalecimiento de la solución sólida y el fortalecimiento de la dispersión del carburo. A medida que aumenta el contenido de carbono en el acero, la resistencia aumenta, pero la ductilidad y la soldabilidad disminuyen (Totten, 2007).

Silicio (Si): es uno de los principales desoxidantes utilizados en la fabricación de acero; por lo tanto, el contenido de silicio también determina el tipo de acero producido. El silicio se disuelve completamente en ferrita, cuando el contenido de este elemento está por debajo del 0,30%, lo que aumenta su resistencia sin disminuir en gran medida la ductilidad. Más allá del 0,40%, se observa una marcada disminución de la ductilidad en los aceros al carbono simples. Si se combina con Mn o Mo, el silicio puede producir una mayor templeabilidad de los aceros. Debido a la adición de silicio, la corrosión por tensión se puede eliminar en aceros austeníticos Cr-Ni. En aceros tratados térmicamente es un elemento de



aleación importante y aumenta la templabilidad, la resistencia al desgaste, el límite elástico y la resistencia a la fluencia, y la resistencia a la incrustación en aceros resistentes al calor (Totten, 2007).

Molibdeno (Mo): se disuelve ligeramente en cementita, mientras que los carburos de molibdeno se forman cuando su contenido en acero es lo suficientemente alto. Este elemento puede inducir un endurecimiento durante el temple y mejora la resistencia a la fluencia de los aceros de baja aleación a temperaturas elevadas. La adición de este elemento produce aceros de grano fino, aumenta la templabilidad y mejora la resistencia a la fatiga. Además aumenta la resistencia a la corrosión y se utiliza en gran medida en aceros inoxidables ferríticos Cr de alta aleación y con aceros inoxidables austeníticos Cr-Ni. Los contenidos altos reducen la susceptibilidad del acero inoxidable a las picaduras. Este es un elemento de aleación muy importante para los aceros aleados (Totten, 2007).

Azufre (S): tiene una tendencia muy fuerte a segregarse en los límites del grano y causa la reducción de la ductilidad en caliente en los aceros aleados. Sin embargo, en el rango de 0.08-0.33% se agrega intencionalmente a los aceros de mecanizado libre para una mayor maquinabilidad. El azufre mejora la vida de fatiga de los aceros, porque

1. El coeficiente térmico en la inclusión es mayor que el de la matriz, pero el coeficiente térmico de las inclusiones de óxido es menor que el de la matriz,
2. Forma una capa de inclusiones u óxidos de cubierta tal como alúmina, silicato y espinela, reduciendo de ese modo las tensiones de tracción en la matriz circundante (Totten, 2007).

Fósforo (P): se segrega durante la solidificación, pero en menor medida que C y S. El fósforo se disuelve en la ferrita y aumenta la resistencia de los aceros. A medida que aumenta la cantidad de este, disminuyen la ductilidad y la resistencia al impacto de los aceros. Tiene una fuerte tendencia a segregarse en los límites de los granos y causa la fragilización del temple de los aceros aleados,

especialmente en los aceros Mn, Cr, Mn-Si, Cr-Ni y Cr-Mn. También aumenta la templabilidad y retarda la descomposición de Si martensítico en aceros. El contenido alto de este elemento a menudo se especifica en aceros de mecanizado libre de bajo carbono para mejorar la maquinabilidad. En aceros estructurales de baja aleación que contienen $\sim 0.1\%$ C, aumenta la resistencia a la corrosión atmosférica. En aceros austeníticos Cr-Ni, la adición de fósforo puede causar efectos de precipitación y un aumento en los puntos de rendimiento. En el agente oxidante fuerte, causa la corrosión del límite del grano en aceros inoxidables austeníticos después del tratamiento con solución sólida como resultado de la segregación en los límites del grano (Totten, 2007).

Para la preparación de las muestras del acero AISI 4150, se cortó una pequeña sección de un lingote de acero AISI 4150 (ver Figura 5.1) con una cortadora de la marca DoALL modelo C-916^a.

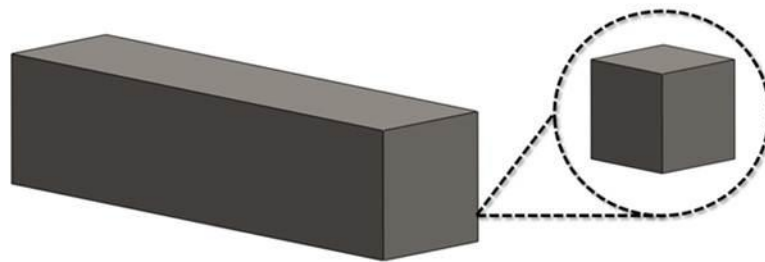


Figura 5.1 Sección del lingote de acero AISI 4150. **Fuente:** Autoría propia.

De esa sección del acero se cortaron veinte probetas de forma cúbica con dimensiones de un centímetro por lado (Figura 5.2).

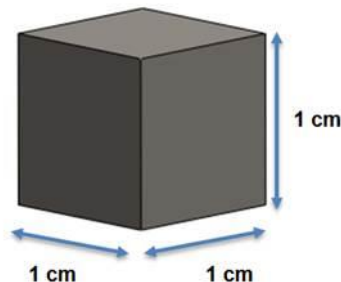


Figura 5.2 Probeta de acero AISI 4150. **Fuente:** Autoría propia.

Posteriormente las probetas se colocaron en dispositivos especiales para obtener una mejor sujeción y manipulación de éstas (ver Figura 5.3). Y se inició el proceso de desbaste grueso (Guzmán, 2013) aplicado a lo largo de las secciones donde se evaluará el tratamiento, utilizando una lijadora de banda de la marca Buehler (ver Figura 5.4).

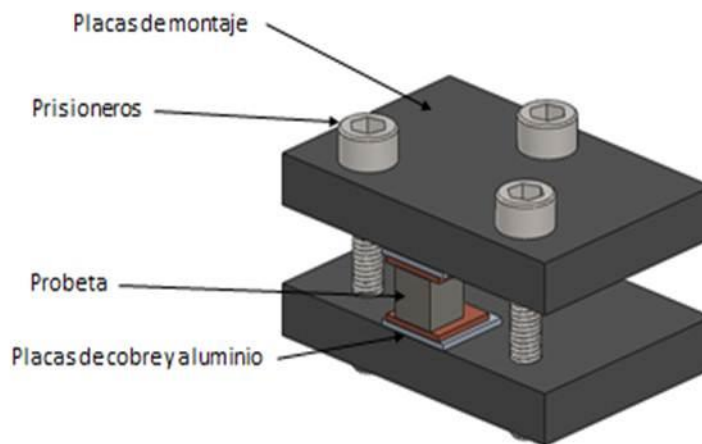


Figura 5.3 Dispositivo montador de probetas. **Fuente:** Autoría propia.

Al término del desbaste grueso, se inició el proceso de desbaste delgado utilizando lijas de carburo de silicio con diferentes granulometrías de 80 a 2000 (Guzmán Ornelas F., 2013), esto se hizo con el fin de garantizar una sección de la muestra limpia y con pocas imperfecciones debido al maquinado de las probetas.

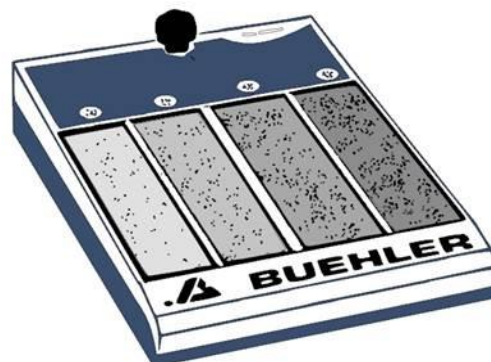


Figura 5.4 Pulidora Buehler. **Fuente:** Autoría propia.

Una vez terminado el proceso de desbaste delgado, las probetas se limpian con agua, y se introducen en alcohol etílico para ser secadas rápidamente y evitar indicios de corrosión. Es importante que las probetas sean manipuladas con cuidado evitando cualquier contacto y con esto disminuye así la probabilidad de que la muestra sea rayada.

Las probetas se introducen en pequeños contenedores fabricados de acero AISI 316L³⁰ y con dimensiones superiores de acuerdo al tamaño de las probetas. El siguiente paso para el tratamiento de borurización, es colocar una base de polvo del agente químico³¹ aproximadamente de un centímetro de espesor dentro del contenedor, posteriormente se coloca la probeta sobre del polvo, se embebe totalmente y se coloca su tapa de tal modo que ajuste correctamente (ver Figura 5.5).

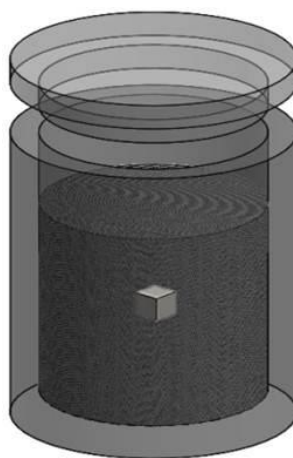


Figura 5.5 Contenedor para tratamiento de borurización. **Fuente:** Autoría propia.

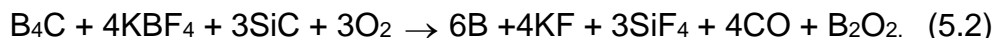
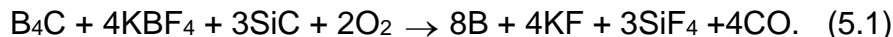
El tratamiento termoquímico de borurización en polvo está compuesto por: tetrafluoroborato de potasio (KBF_4), que funciona como catalizador, carburo de silicio (SiC), su función es diluir la composición química, carburo de boro (B_4C), es el agente donante de boro y oxígeno (O_2) el cual se encuentra presente en la atmósfera donde se aplique el tratamiento.

³⁰ Acero utilizado para el manejo de productos químicos y equipos de manejo de alimentos.

³¹ $\text{KBF}_4 + \text{SiC} + \text{B}_4\text{C}$. Compuestos químicos contenidos en el medio borurante.



Dentro de los contenedores se pueden llevar a cabo dos reacciones de acuerdo a la cantidad de oxígeno presente en la atmósfera:



Las ecuaciones químicas anteriores muestran como varia la concentración de boro dependiendo de la cantidad presente de oxígeno en la atmósfera, en la ecuación (5.1) se observa, el contenido de cuatro átomos de oxígeno en forma gaseosa y se liberan ocho átomos de boro en forma gaseosa, mientras que en la ecuación (5.2) se tienen seis átomos de oxígeno y se liberan seis átomos de boro. Esto significa, a mayor presencia de oxígeno en la atmósfera, la oxidación ocurre más fácilmente y disminuye la concentración de boro en forma gaseosa. Debido a lo anterior, es recomendable que la tapa del contenedor ajuste perfectamente para evitar el exceso de oxígeno en el interior del contenedor. El modo más adecuado para obtener la máxima efectividad del tratamiento, es utilizar una atmósfera controlada de argón para evitar la oxidación.

Continuando con el proceso las probetas se introducen en los contenedores y se preparan para ser introducidas en una mufla de la marca Carbolite modelo RFW1200 con atmósfera controlada de argón, considerando un tiempo de incubación (t_0) aproximado de treinta minutos (Brakman, Gommers, & Mittemeijer, 1989).

El horno (Figura 5.6) se mantiene en un rango de temperatura de 1123 – 1273 K con una corriente continua de gas argón y únicamente se toman en cuenta los tiempos de borurización de 2, 4, 6 y 8 h.

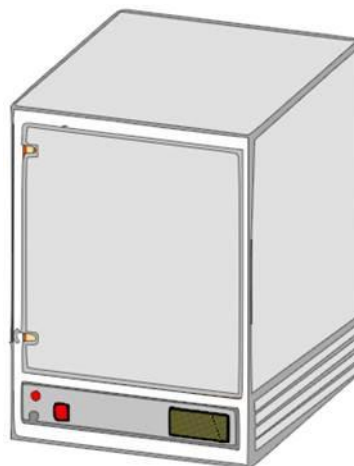


Figura 5.6 Mufla con atmósfera controlada para tratamiento termoquímico. **Fuente:** Autoría propia.

Al término del tiempo de tratamiento, los contenedores son retirados de la mufla y se dejan enfriar al aire libre sin utilizar algún otro método de enfriado, esto se hace con el fin de evitar desprendimientos de capa debido a choques térmicos (Vandér, 1999). Finalmente, las muestras se extraen de los contenedores y se inicia la preparación metalográfica de las probetas.

5.1.2. Preparación metalográfica

Las probetas de acero AISI 4150 se colocaron en dispositivos especiales (Figura 5.3), los cuales ayudan a tener mejor manipulación y mayor agarre de la probeta al momento del desbaste, en comparación que si fuera utilizada baquelita. Otro aspecto importante es la colocación de la probeta dentro del dispositivo de montaje, primeramente, se utilizan unas placas de cobre y aluminio que se insertan entre la probeta y las placas de montaje con el fin de evitar deformaciones en la probeta por la presión ejercida al cerrar los prisioneros del dispositivo.

Al término del montaje de las probetas, se lleva a cabo un proceso de lijado en el cual se emplean lijas de carburo de silicio, en dicho proceso la secuencia de uso de las lijas será de acuerdo al tamaño de grano, iniciando con el número 80, 120, 180, 220, 240, 280, 320, 360, 400, 600, 800, 1000, 1500 y 2000. Posteriormente, se inicia el proceso de desbaste en el que se utilizó una pulidora automática de la marca Buehler modelo Phoenix Beta (Figura 5.7).

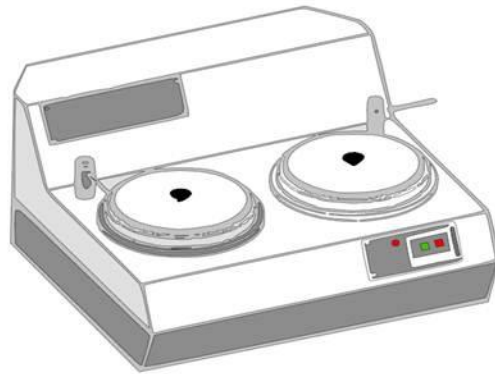


Figura 5.7 Pulidora Phoenix Beta. **Fuente:** Autoría propia.

Al finalizar el proceso de desbaste, se inicia el proceso de pulido, utilizando paño para pulir y alúmina de diferentes tamaños de partícula (5.0, 1,0, 0.3 μm) durante un tiempo aproximado de sesenta minutos con el fin de eliminar cualquier raya y obtener un acabado espejo. Posteriormente, las probetas fueron retiradas de los dispositivos y se llevó a cabo un ataque químico para la revelación de la fase Fe_2B (Figura 5.8).



Figura 5.8 Ataque químico. **Fuente:** Autoría propia.

El objetivo del ataque químico es revelar la microestructura incluyendo defectos y fases (Vandér, 1999). El ataque químico utilizado fue nital, el cual contiene ácido nítrico 2% y etanol 98%, este tipo de ataque es comúnmente utilizado en la revelación de hierros, aceros al carbón y aceros aleados (Vandér, 1999). Para llevar a cabo el ataque químico se colocan unas gotas de nital en la superficie de las muestras que se desea revelar durante cinco segundos, después de esto se

deben lavar rápidamente con abundante agua para evitar un sobre ataque (Vandér, 1999), la probeta se enjuaga con alcohol etílico y se seca con una corriente de aire caliente para evitar indicios de corrosión.

Finalmente, el crecimiento de la capa Fe_2B , fue observado en un microscopio metalográfico de la marca Olympus modelo GX51, en el que cuenta con cámara fotográfica para la captura de imágenes.



Figura 5.9 Microscopio metalográfico marca Olympus GX51 **Fuente:** Olympus, 2013.

5.1.3. Difracción de rayos X

Los rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X (ver Figura 5.10). En ese mismo año se descubrió la difracción de rayos x en cristales y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia (Universidad Politécnica de Cartagena, s.f).

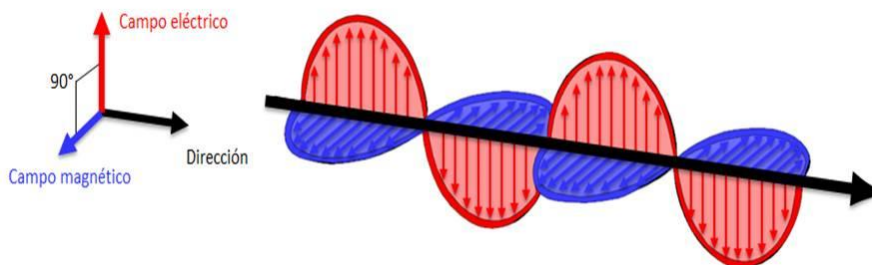


Figura 5.10 Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta **Fuente:** Universidad Politécnica de Cartagena, s.f.

La unidad de medida en la región de los rayos X es el angstrom (\AA), igual a 10^{-10} m y los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5 - 2.5 \AA que corresponde a la distancia entre planos de átomos de sólidos cristalinos (Universidad Politécnica de Cartagena, s.f). Una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico.

El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esa fase. Con el propósito de verificar la fase presente Fe_2B formada sobre la superficie del acero borurado AISI 4150, se realizó un análisis por Difracción de rayos X aplicado sobre la probeta borurada de acero AISI 4150.

Se empleó una radiación con una lámpara de cobalto (CoK_α) con una longitud de onda 1.78 \AA , utilizando un difractómetro de la marca Inel modelo EQUINOX 2000 (ver Figura 5.11).

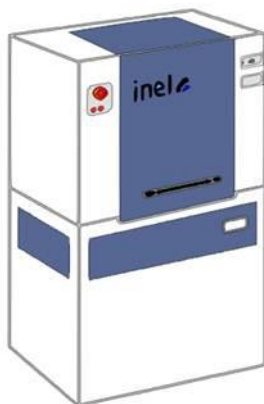


Figura 5.11 Difractómetro Inel, modelo EQUINOX 2000. **Fuente:** Autoría propia.

En la Figura 5.12, se muestra un esquema para ilustrar la forma en que los rayos X inciden sobre una muestra. Los rayos X viajan desde el tubo de rayos X hasta la muestra, estos rayos chocan con los átomos superiores de la probeta y reemiten una radiación formando un ángulo.

Existen ángulos privilegiados formados entre el haz incidente y el difractado en el que la emisión de radiación se encuentra en fase y satisface la Ley de Bragg (Kittel, 1997).

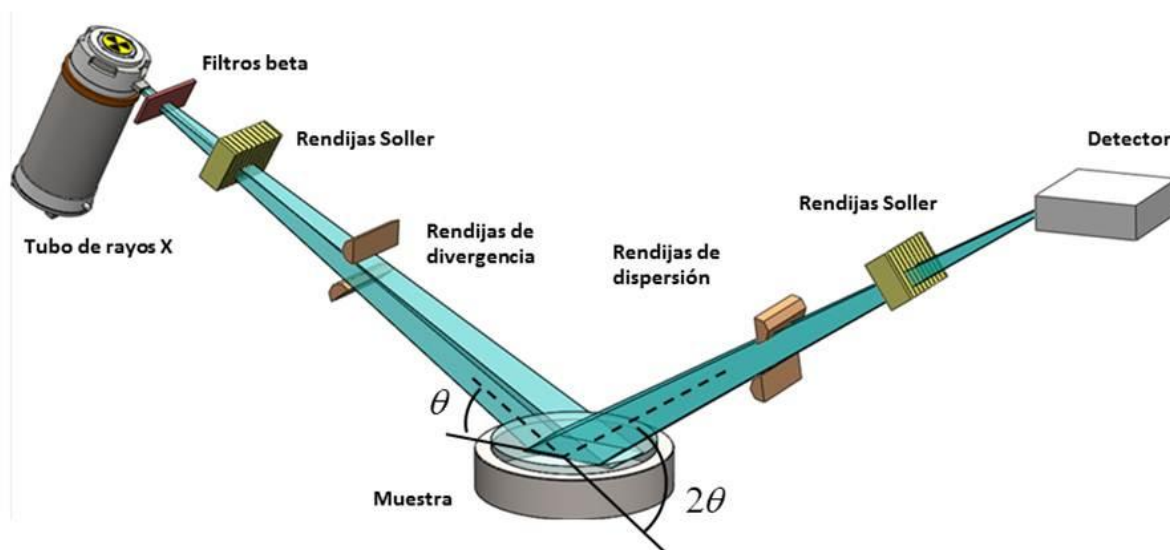


Figura 5.12 Esquematzación del funcionamiento de un difractómetro de rayos X. **Fuente:** Autoría propia.

El proceso de determinación de una estructura mediante difracción de rayos X comienza con la toma de datos con suficiente precisión en un intervalo amplio de 2θ .

La siguiente etapa es el indexado, los programas más habituales para llevar a cabo el indexado son ITO, TREOR, MATCH y DICVOL entre otros. La siguiente etapa, ajuste de perfil, permite asignar intensidades, forma y anchura de picos, background; existen dos técnicas diferentes: el método de Le Bail y el método de Pawley. Una vez obtenidas las intensidades de las reflexiones es necesario obtener una aproximación inicial de la estructura, para ello se pueden emplear métodos tradicionales como los de Patterson o directos así como métodos basados en el espacio directo. Por último se realiza el refinamiento de la estructura utilizando el método de Rietveld en el que se minimiza la diferencia entre la intensidad calculada y la medida experimentalmente.



Asimismo, en el estudio de texturas, cada grano en un agregado policristalino normalmente tiene una orientación cristalográfica diferente de la de sus vecinos. Considerado como un todo las orientaciones de todos los granos pueden estar aleatoriamente distribuidas o pueden tender a agruparse, en mayor o menor grado alrededor de una o varias orientaciones particulares. Cualquier agregado caracterizado por esta condición se dice que posee orientación preferente o textura.

La orientación preferente puede tener una gran influencia sobre las intensidades de los picos de difracción. En la ecuación (5.1) representa la ley de Bragg la cual presenta validez cuando la interferencia de fases entre la radiación emitida por diferentes átomos que fueron colapsados por un haz es proporcional a 2π :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (5.1)$$

En la ecuación anterior n representa un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} es la distancia interplanar³² y θ es el ángulo entre el rayo incidente y el dispersado. La emisión de ondas debida a la interacción entre un haz emitido y el haz difractado, produce interferencia la cual puede ser constructiva o destructiva (ver Figura 5.13). El valor del ángulo adecuado de 2θ para satisfacer la Ley de Bragg en los cristales de la capa Fe₂B es entre 30° y 90° (Villa, Velázquez, Mendoza, 2009).

³² Distancia entre dos planos de átomos paralelos adyacentes.

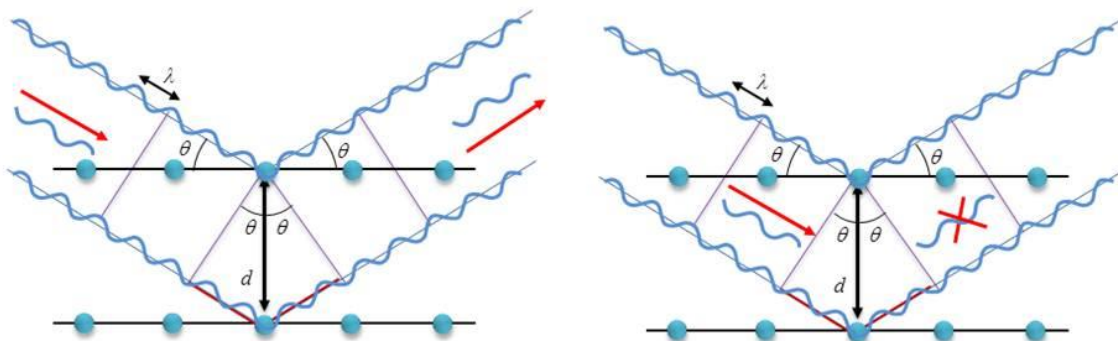


Figura 5.13 Interferencias de acuerdo al ángulo de desviación (2θ). **Fuente:** Autoría propia.

La estructura cristalina para la fase Fe_2B es tetragonal centrada en el cuerpo como se representa en la Figura 5.14.

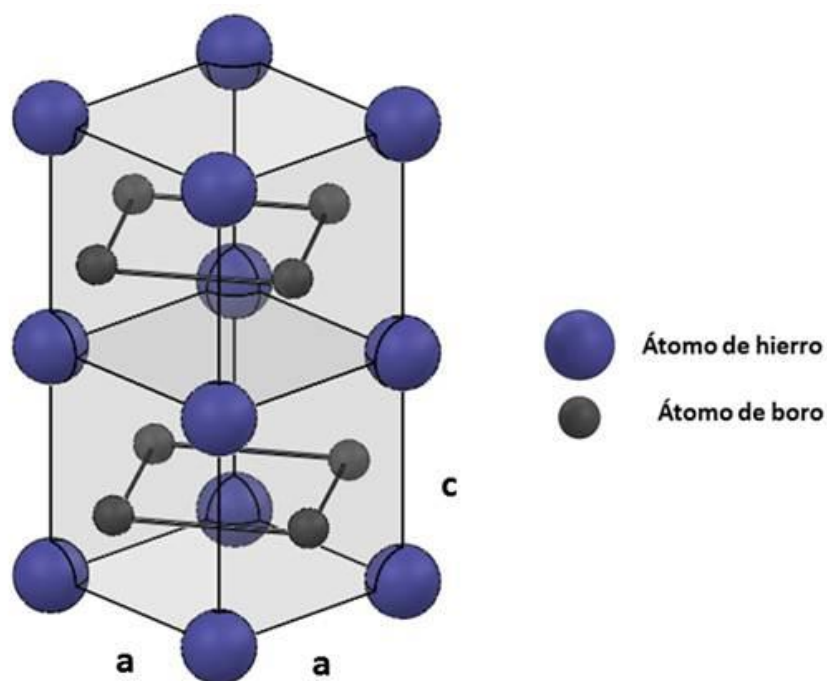


Figura 5.14 Estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo de la fase Fe_2B , donde $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y $a \neq c$, con $a = 0.5109 \text{ nm}$ y $c = 0.4249 \text{ nm}$. **Fuente:** Autoría propia.

Para una estructura tetragonal centrada en el cuerpo la distancia entre planos de la red se representa como:

$$d_{hkl} = \left[(h^2 + k^2) / a^2 + l^2 / c^2 \right]^{1/2}. \quad (5.2)$$

5.1.4. Medición de la capa borurada

Las capas boruradas obtenidas en el acero AISI 4150, presentan una morfología acerrada debido a los elementos de aleación encontrados en este (González, 1999). La medición de los espesores de las capas se realiza estadísticamente, considerando un promedio de las longitudes de cada diente como se muestra en la Figura 5.15 (Villa, 2009; Ortiz, 2013; Ramírez, 2006; Tapia, 2010).

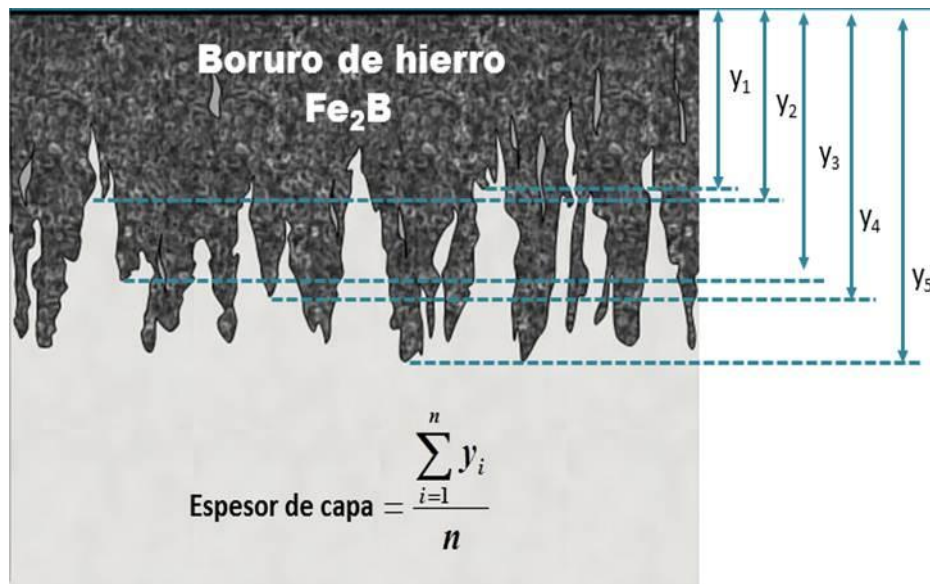


Figura 5.15 Medición de capas boruradas. **Fuente:** Autoría propia.

Primeramente, la medición de los espesores se realizó haciendo uso del software MSQ Plus 6.5, donde fue necesario digitalizar las microfotografías obtenidas de las probetas boruradas, posteriormente, se obtuvo un promedio de 50 mediciones a partir de la distancia entre dos líneas paralelas colocadas entre la superficie y la punta de cada diente.



Referencias

- A. Finkl & Sons Co. (2011). Holder Die Steel, Data Sheet. Finkl HB Holder Block, Recuperado de <http://www.hemeva.com/site/moldes/hojas%20tecnicas/HolderBlock.pdf>.
- Azo Materials, (2012), AISI 4150 Alloy Steel (UNS G41500), Recuperado de <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6770>.
- Brakman, C. M., Gommers, A. W. J. & Mittermeijer, E. J. (1989). Bonding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics. Journal of Materials Research, 4, 1354–1370.
- Continental Steel & Tube Company. (2018). Alloy Steel 4150, Fort Lauderdale, FL, Recuperado de <https://continentalsteel.com/carbon-steel/grades/alloy-4150/>.
- González, V. M. (1999). Boración de aceros (Tesis de Doctorado). Universidad Politécnica de Madrid. España.
- Guzmán, F. (2013). Análisis de Aceros por Microscopia Óptica (Tesis de Pregrado). Instituto Politécnico Nacional. México.
- HeMeVa Tecnología & Calidad. (2018). Aceros para inyección de plásticos. Moldes estándar, Recuperado de <http://www.hemeva.com/site/moldes/ACEROS%20PARA%20INYECCION%20DE%20PLASTICOS.htm>.
- Kittel, C. (1997). Introducción a la física del estado sólido. Barcelona, España: Reverté.
- Olympus. (2013). Inverted Metallurgical Microscopes. GX Series, Recuperado de www.apokromat.hu/_iserv/dlfiles/dl.php%3Fddl%3Dgx71-gx51-en.ver3.pdf.
- Ortiz, M. (2013). Contribución de la modelación matemática en el tratamiento termoquímico de borurización (Tesis de Doctorado). SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional. México.



- Ramírez, G. (2006). Caracterización de grietas auto-afines en capas borurizadas para aceros estructurales AISI 1045 (Tesis de Maestría). SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional. México.
- Tapia C. (2010). Estimación de la cinética de crecimiento de los boruros FeB y Fe₂B en aceros para herramienta de corte AISI M2 (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional. México.
- Totten, G. E. (2007). Steel Heat Treatment Handbook. EE.UU: Taylor & Francis Group.
- Universidad Politécnica de Cartagena (s.f). Difracción de rayos X. Recuperado de https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf.
- Vandér Voort, G. (1999). Metalography Principles and Practice. Ohio, EE.UU: ASTM International Materials.
- Villa Velázquez, C. I. (2009). Estudio del agrietamiento tipo palmqvist y evaluación de esfuerzos residuales en aceros borurados AISI 1018 (Tesis de Doctorado). Instituto Politécnico Nacional. México.



Capítulo 6 . Presentación y discusión de resultados

Se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización que se realizó a las probetas después del tratamiento termoquímico de borurización. Las pruebas de caracterización que se realizaron fueron, microscopia óptica y microscopía electrónica de barrido, para poder visualizar el aspecto de la capa formada en la superficie del sustrato y determinar el espesor de la capa obtenida con base en los parámetros utilizados en el experimento y realizar una estimación del espesor de la capa borurada. Se presentan, asimismo, resultados de difracción de rayos X para la identificación de la fase formada y ensayos de microdureza Vickers, para poder determinar la dureza del revestimiento generado en la superficie de las probetas.



Nomenclatura del capítulo

A	=	Área de la huella [m^2].
P	=	Carga [N].
$D_{\text{Fe}_2\text{B}}$	=	Coeficiente de difusión del boro [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$].
c	=	Constante geométrica, por lo general oscila entre 2 y 4.
R	=	Constante universal de los gases ideales [$8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$].
$Q_{\text{Fe}_2\text{B}}$	=	Energía de activación de boro [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$].
D_0	=	Factor pre-exponencial [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$].
σ_y	=	Límite elástico del material.
d	=	Longitud de la diagonal [mm].
$\overline{AB}, \overline{OE},$ $\overline{O'E},$	=	Longitud de los lados de la huella que el penetrador produce en el material [mm].
HV	=	Número de dureza, Hardness Vickers
$\varepsilon_{\text{Fe}_2\text{B}}$	=	Parámetro de crecimiento normalizado.
T	=	Temperatura absoluta [K].
t_v	=	Tiempo de aparición de los primeros boruros de hierro [s].
$t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$	=	Tiempo de incubación [s].
t'	=	Tiempo de tratamiento [s].
t	=	Tiempo efectivo de formación de la fase Fe_2B [s].
v^2	=	Valor al cuadrado del espesor de la capa borurada Fe_2B [m^2].

6.1. Resultados y discusiones

6.1.1. Microscopía óptica

En el acero borurado AISI 4150 (ver Figuras 6.1, 6.2, 6.3, y 6.4) destaca la morfología columnar de la capa borurada, muy característica de aceros de bajo o medio carbono borurados (Hernández, 2010). La apariencia permite intuir la presencia de una capa de boruros, posiblemente Fe_2B (Hernández, 2010; Bravo, 2010).

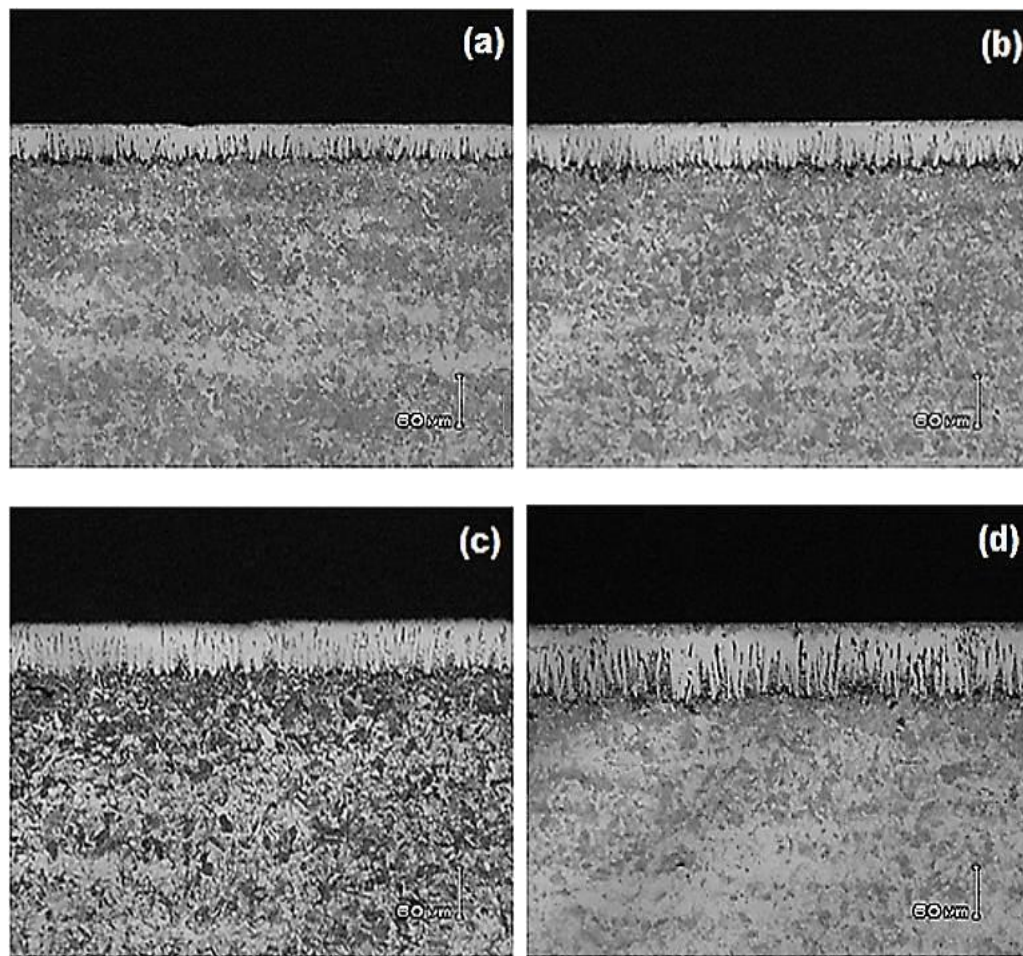


Figura 6.1 Morfología aserrada de la capa Fe_2B formada en la superficie del acero AISI 4150 a una temperatura de 1123 K, para: a) 2 h; b) 4 h; c) 6 h y d) 8 h de tiempo de tratamiento. **Fuente:** Autoría propia.

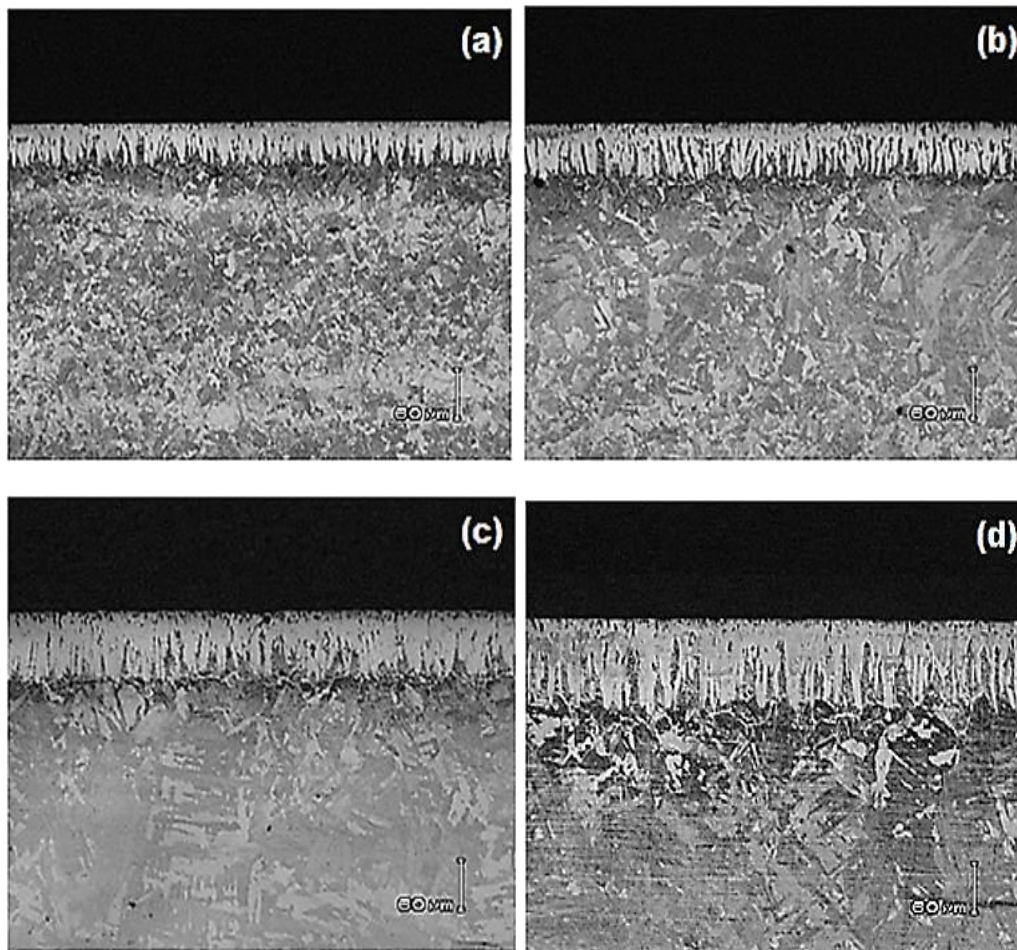


Figura 6.2 Morfología aserrada de la capa Fe_2B formada en la superficie del acero AISI 4150 a una temperatura de 1173 K, para: a) 2 h; b) 4 h; c) 6 h y d) 8 h de tiempo de tratamiento. **Fuente:** Autoría propia.

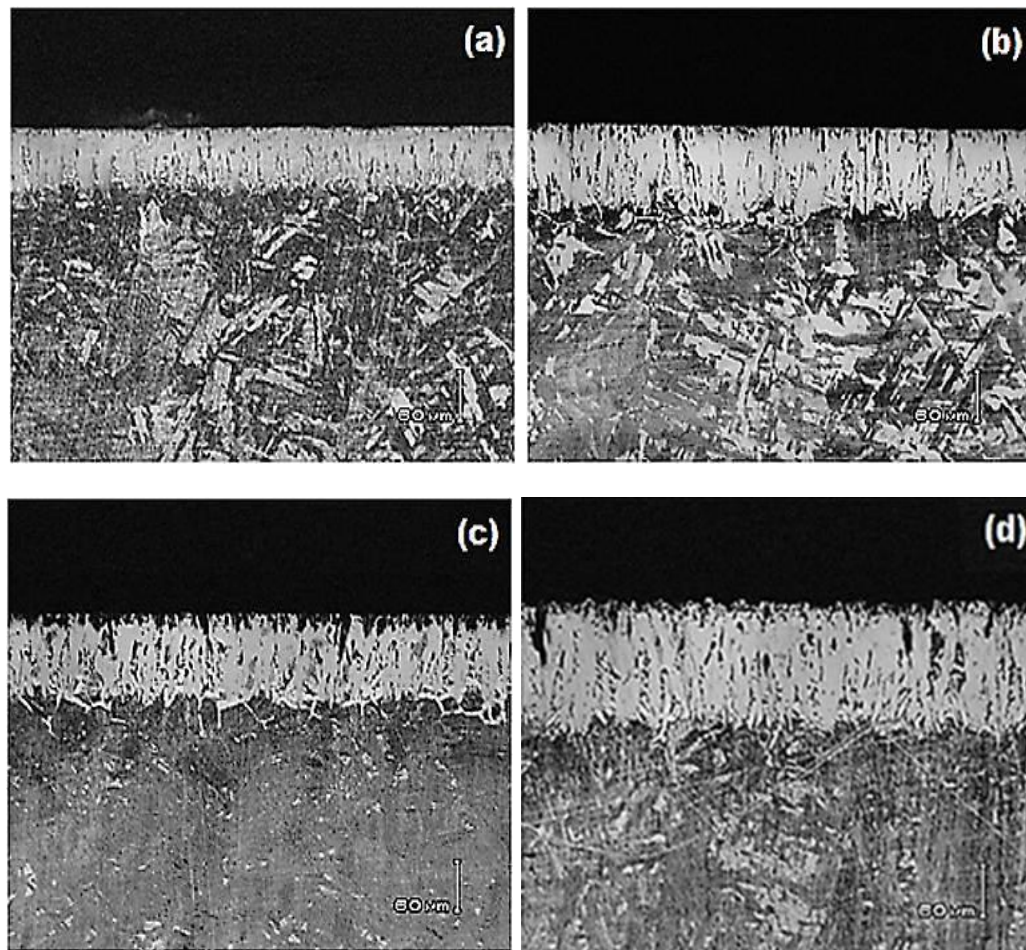


Figura 6.3 Morfología aserrada de la capa Fe_2B formada en la superficie del acero AISI 4150 a una temperatura de 1223 K, para: a) 2 h; b) 4 h; c) 6 h y d) 8 h de tiempo de tratamiento. **Fuente:** Autoría propia.

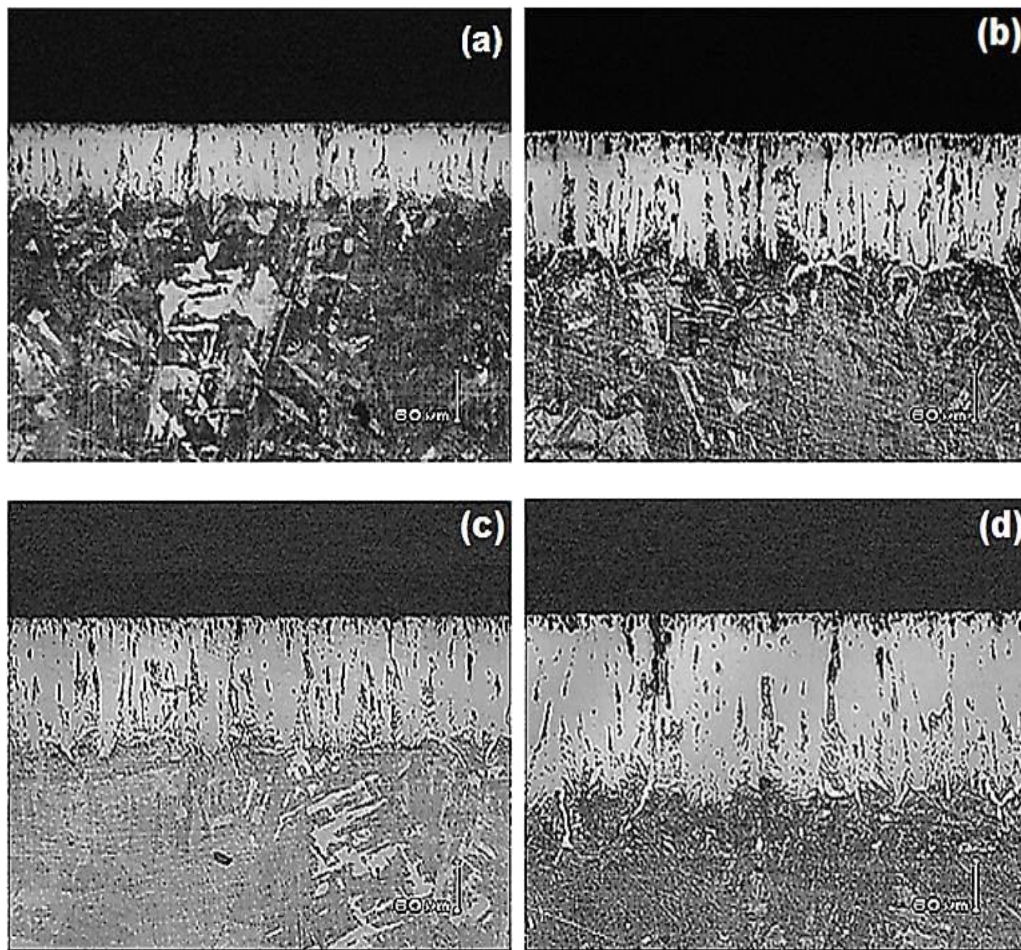


Figura 6.4 Morfología aserrada de la capa Fe₂B formada en la superficie del acero AISI 4150 a una temperatura de 1273 K, para: a) 2 h; b) 4 h; c) 6 h y d) 8 h de tiempo de tratamiento. **Fuente:** Autoría propia.



6.1.2. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento capaz de ofrecer un rango variado de informaciones procedentes de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que se desee mientras en un monitor se visualiza la información que se haya seleccionado en función de los detectores disponibles.

Detector de electrones secundarios (SE): es el que ofrece la típica imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Es la señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución.

Detector de electrones retrodispersados (BSE): también ofrece una imagen de superficie aunque de menor resolución. Su ventaja consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. Si se tiene una superficie totalmente lisa observaremos distintos tonos de gris en función de que existan varias fases con distintos elementos.

Detector de rayos X (EDS): es el que recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, se puede obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que desee de la superficie. Por ello se conoce esta técnica como Microanálisis por EDS.

En la Figura 6.5, se presenta fotomicrografías obtenidas con la técnica de microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de las muestras boruradas del acero AISI 4150 a la temperatura de 1173 K, para diferentes tiempos de tratamiento: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.

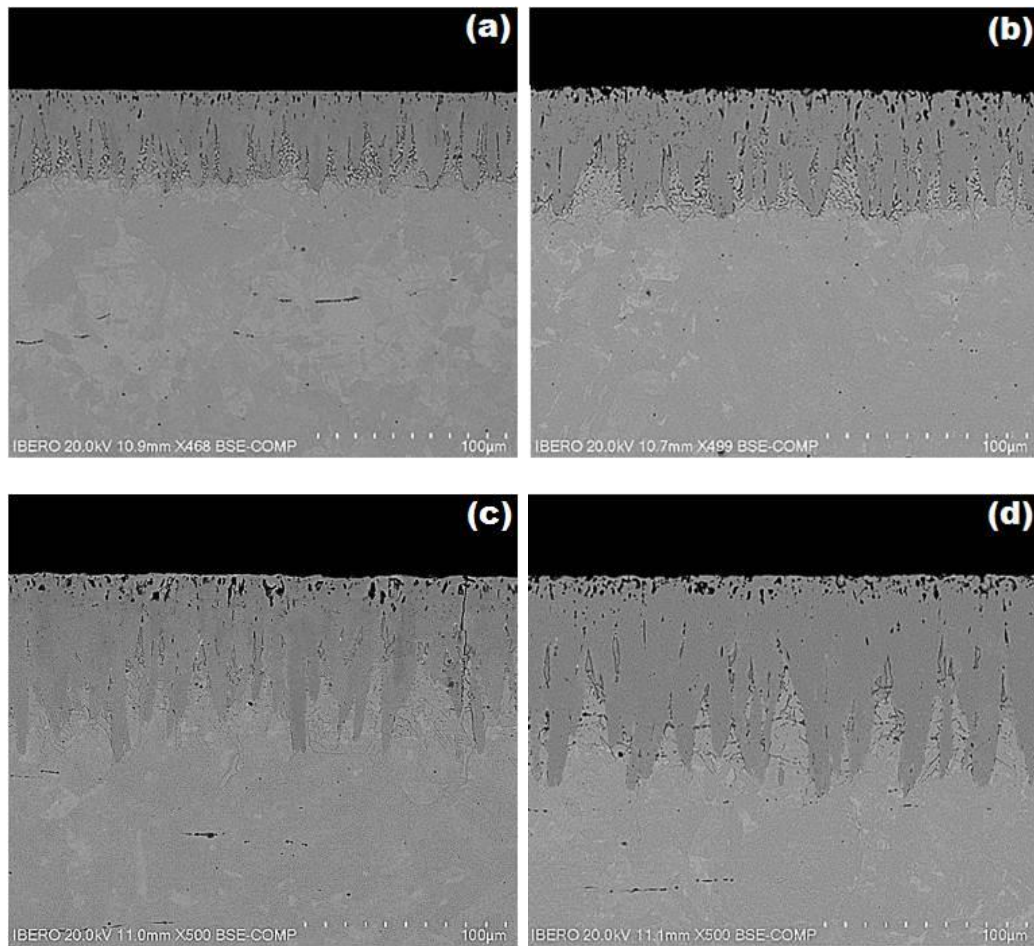


Figura 6.5 Fotomicrografías obtenidas con Microscopía Electrónica de Barrido en la sección transversal de las muestras boruradas del acero AISI 4150 a la temperatura de 1173 K durante diferentes tiempos de tratamiento: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h, y (d) 8 h. **Fuente:** Autoría propia.



6.1.3. Electrones retrodispersados (EDS)

Para poder tener imágenes diferentes de un microscopio óptico y que puedan proporcionar información de la morfología de muestras tratadas termoquímicamente es posible utilizar un microscopio electrónico de barrido utilizando la técnica de electrones secundarios y retrodispersados.

Los electrones secundarios se utilizan para obtener imágenes de la muestra dentro de la cámara del microscopio, los electrones secundarios son aquellos que rebotan de la superficie con una energía inferior a las 50 eV (electron-Volts). La intensidad de los electrones retrodispersados depende del número atómico de las fases presentes en el material, a mayor número atómico mayor intensidad y esto es lo que permite distinguir un área determinada (ASTM Metals Handbook, 1986).

A través del microscopio electrónico de barrido es posible realizar un análisis por Espectrómetro de Dispersión de Energía (EDS) en diferentes zonas en la interface de crecimiento. La adquisición de un espesor por EDS consiste en recoger durante un intervalo de tiempo los fotones de rayos X que emanan de la superficie de la muestra, producto del choque del haz de electrones y que se clasifican según su energía.

Las fotomicrografías mostradas en la Figura 6.5 es muy común que se presenten algunos poros o grietas como se puede apreciar, independientemente del tiempo de exposición (Ortiz, Gómez, Keddham, Arenas & García, 2017).

La Figura 6.6 (a) y (b), presenta el espectro con dispersión de energías en donde el eje horizontal son unidades de energía de kiloelectrón-Volts (keV) y sobre el eje vertical se presenta el número de cuentas o intensidad y que se va auto ajustado a medida que crece el número de cuentas de la energía del pico más alto.

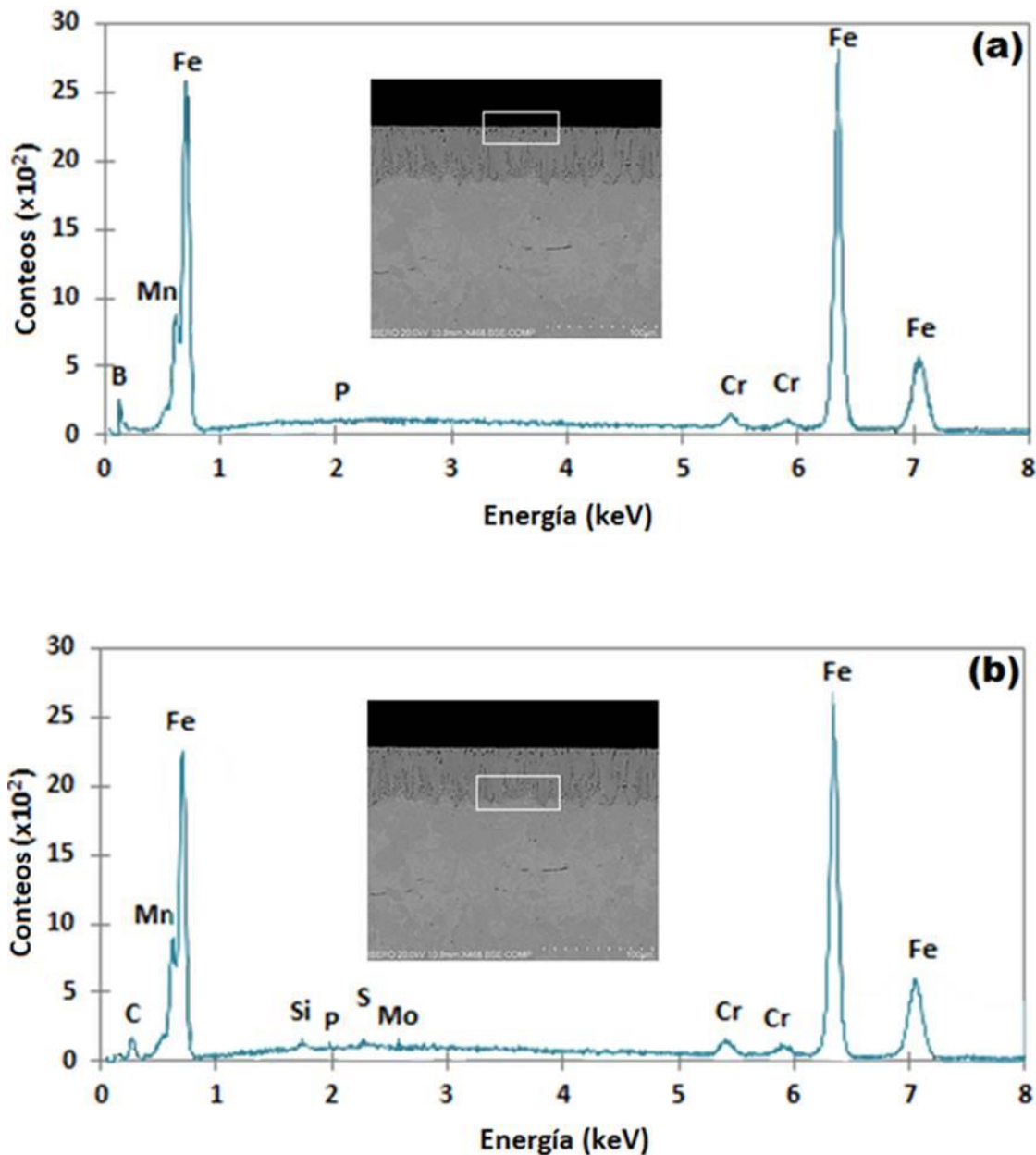


Figura 6.6 Micrografías SEM de las secciones transversales de la imagen de microestructura de la capa de boruro AISI 4150 obtenida a 1173 K con un tiempo de exposición de 2 h, (a) y (b) espectro EDS de la muestra borurada. **Fuente:** Autoría propia.

Los resultados que se muestran en la Figura 6.6 (a) se observa que el cromo se disuelve en la fase Fe_2B , de hecho, el radio atómico del $\text{Cr} = 0.166 \text{ nm}$ es aproximadamente igual al $\text{Fe} = 0.156 \text{ nm}$, y entonces se puede esperar que Cr se disuelva en la subpartícula de Fe de los boruros. En la Figura 6.6 (b), los



espectros de análisis EDS resultantes revelaron que el manganeso, el carbono y el silicio no se disuelven significativamente en la fase Fe_2B y no se difunden a través de la capa de boruro, se desplazan a la zona de difusión y forman junto con boro, soluciones sólidas (Brakman, Gommers & Mittemeijer, 1989; Eyre, 1975; Dukarevich, Mozharov & Shigarev, 1973).

En el proceso de borurización, el carbono es desplazado a la interface de crecimiento Fe_2B /substrato y, junto con el boro, forma borocementita, $\text{Fe}_3(\text{B}, \text{C})$ como una capa separada entre Fe_2B y la matriz con aproximadamente 4% en masa B correspondiente a $\text{Fe}_3(\text{B}_{0.67}\text{C}_{0.33})$ (Brakman, Gommers & Mittemeijer, 1989). Por lo tanto, parte del boro suministrado se utiliza para la formación de borocementita. Del mismo modo, el silicio junto con boro forman soluciones sólidas, conocidos como boruros de silicio ($\text{FeSi}_{0.4}\text{B}_{0.6}$ y Fe_5SiB_2) (Dukarevich, Mozharov & Shigarev, 1973).

6.1.4. Análisis de la difracción de rayos X

La Figura 6.7 se presenta el patrón de XRD realizado en la superficie del acero borurado AISI 4150 a una temperatura de 1273 K para un tiempo de tratamiento de 8 h. Los patrones de difracción de rayos X (ver Figura 6.7) muestran la presencia de la fase Fe_2B que está bien compactada.

El crecimiento de la capa de Fe_2B tiene una naturaleza altamente anisotrópica. La dirección cristalográfica [001] es el camino más fácil para la difusión de los átomos boro para la formación de la fase Fe_2B , debido a la tendencia de los cristales de boruro a crecer a lo largo de una dirección de resistencia mínima, perpendicular a la superficie externa.

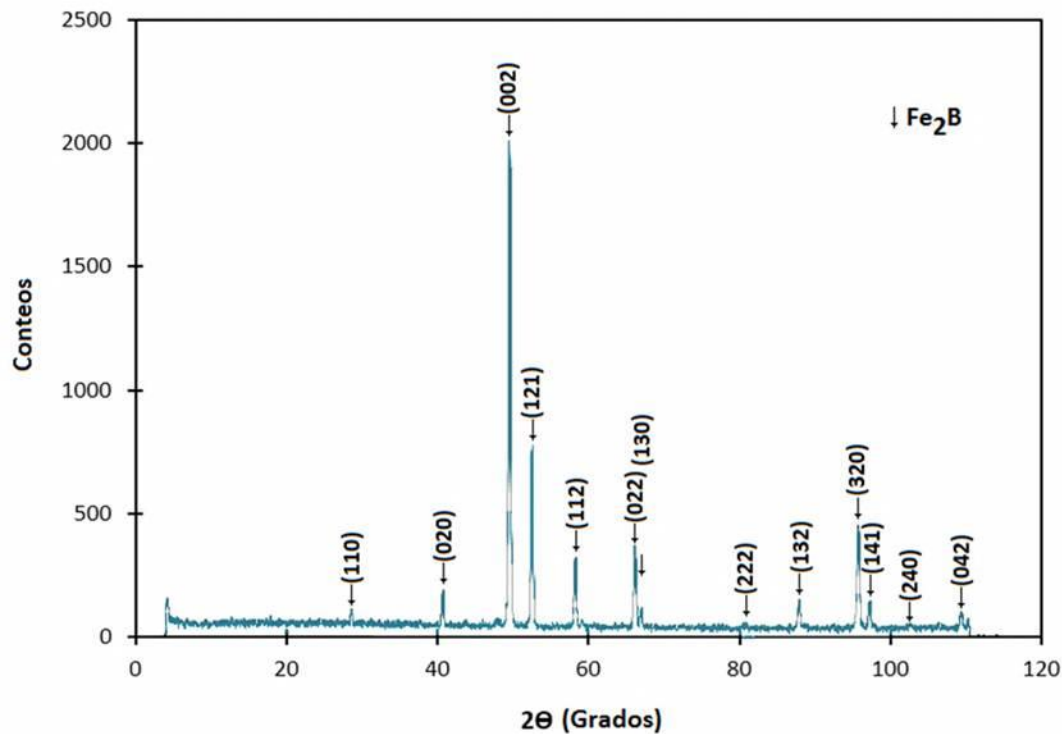


Figura 6.7 Difractograma del acero borurado AISI 4150. **Fuente:** Autoría propia.

A medida que se cubre la superficie metálica, un número creciente de cristales de Fe_2B entran en contacto con cristales adyacentes y se les obliga a crecer en la dirección del sustrato del material, manteniendo una forma acicular (Palombarini & Carbucicchio, 1987).

6.1.5. Etapas de crecimiento de los boruros de hierro (etapa 1 de crecimiento)

A continuación se presenta un resumen del mecanismo de crecimiento de las capas boruradas con el tratamiento de borurización de polvo (empaquetamiento en caja) a un hierro puro ARMCO con un 99% de pureza usando diferentes mezclas de polvo con un control de potencial químico de boro (Ortiz, 2013).

Las muestras de hierro puro fueron boruradas a la temperatura de 1123 K y un tiempo de tratamiento de 15 h usando diferentes potenciales de polvo B_4C , los potenciales utilizados fueron: bajo, intermedio y alto respectivamente. Las mezclas utilizadas de carburo de boro se presentan en la Tabla 6.1.



Tabla 6.1 Potenciales químicos de carburo de boro (B_4C).

Potencial químico de boro	B_4C	SiC	KBF_4
Bajo	10	90	-
Intermedio	100	-	-
Alto	90	-	10

La considerable dilución de B_4C con carburo de silicio (SiC) disminuye la tasa del potencial químico de carburo de boro y permite que las primeras etapas de crecimiento de la fase Fe_2B se puedan estudiar a detalle. Con el potencial intermedio se pueden obtener capas gruesas de Fe_2B . Por otra parte, para el potencial alto, el carburo de boro se mezcla con activador (KBF_4) para estudiar las etapas posteriores de crecimiento, que se relacionan con la formación de bicapas $FeB-Fe_2B$.

Durante el proceso mantienen una atmósfera controlada, sin la presencia de oxígeno ya que este reacciona con el medio borurante. Como ya se ha demostrado, el oxígeno reduce considerablemente la reactividad del hierro-boro.

En la etapa 1 cuando el sustrato se mantiene en contacto con un potencial de boro bajo (ver Tabla 6.1), la reacción de las partículas de carburo de boro y el sustrato reaccionan a un ritmo muy bajo, lo que permite observarlos con cuidado. En la Figura 6.8 (a) y (b) se presenta la morfología de los boruros de hierro sobre el sustrato tratado a la temperatura de 1123 K en un tiempo corto de tratamiento de 1 h, en las primeras etapas de crecimiento, cristales circulares Fe_2B crecen en direcciones radiales a partir de las zonas de contacto entre la superficie del metal y las partículas B_4C .

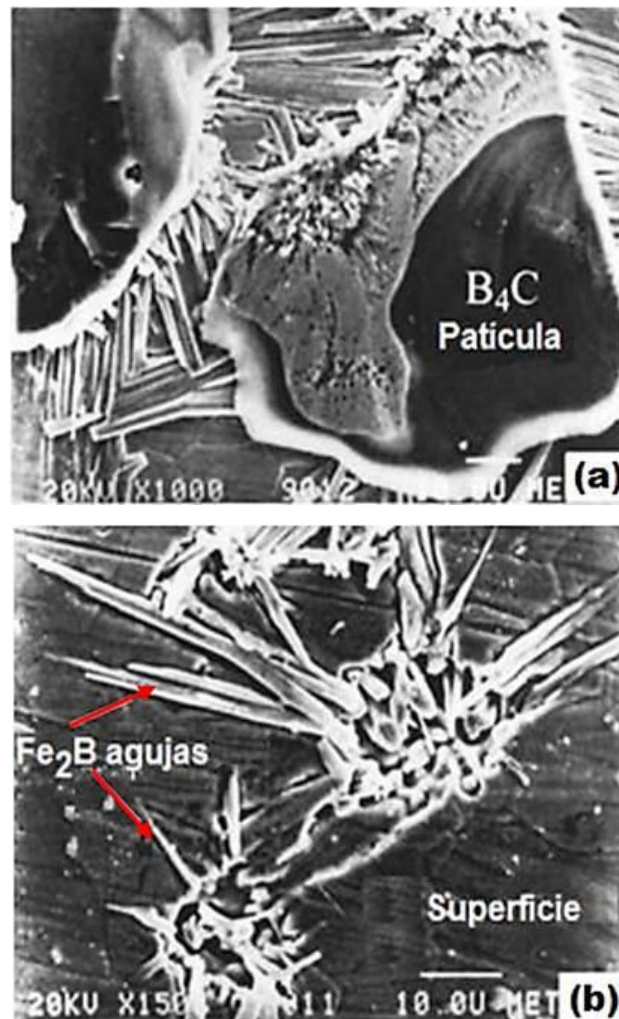
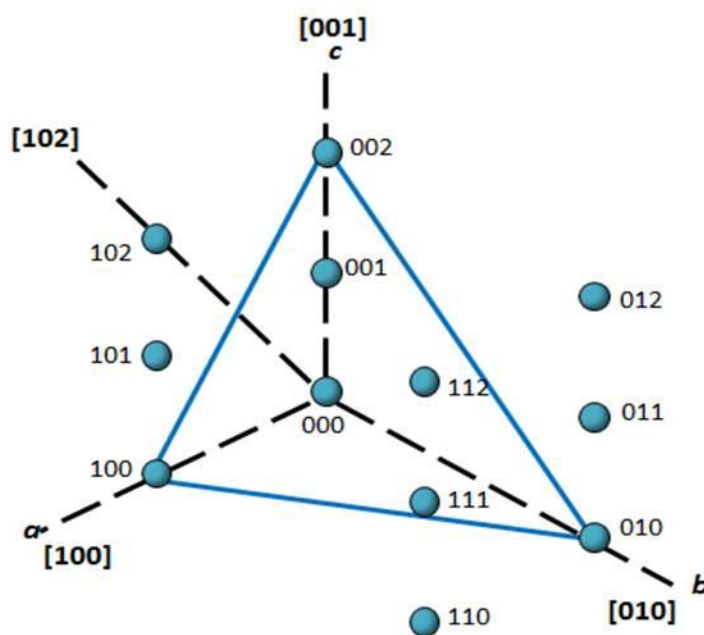


Figura 6.8 Muestra de hierro con un tiempo de tratamiento de 1 h a la temperatura de 1123 K en contacto con potencial químico de boro bajo (ver Tabla 6.1): (a) imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido de cristales de B_4C (áreas oscuras) en la superficie del sustrato y cristales acirculares de Fe_2B creciendo sobre la superficie del metal en las zonas de contacto B_4C -metal; (b) detalles del crecimiento de los cristales Fe_2B en (a), después de la remoción de las partículas de carburo de boro. **Fuente:** Autoría propia.

Estas características que se presentan en la etapa 1 se pueden explicar teniendo en cuenta que:

- (i) Sólo se produjeron reacciones en estado sólido y en consecuencia átomos de boro activado fueron suministrados sólo en las zonas de contacto entre la superficie del metal y las partículas de B_4C .

(iii) El crecimiento de las agujas Fe_2B sobre la superficie del material encuentran cada vez menos resistencia mecánica del material base, debido a un aumento considerable en el volumen ($\approx 16\%$) asociado con la transformación de Fe en Fe_2B .



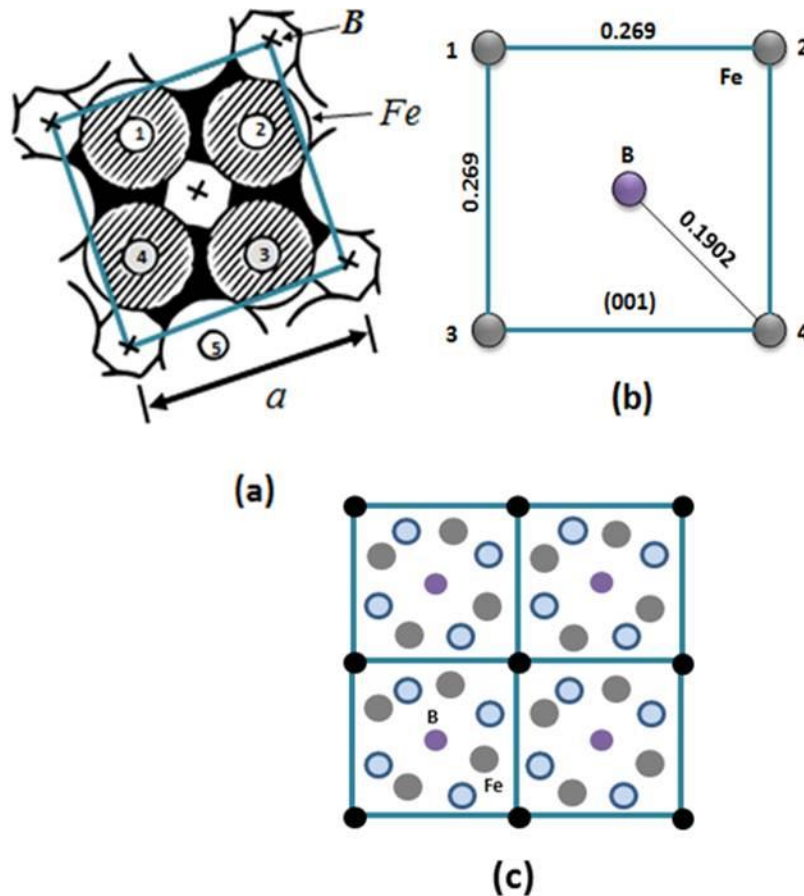


Figura 6.10 Proyección de los átomos de hierro Fe sobre el plano perpendicular (001) en el cual un salto atómico de B lleva a cabo en la fase Fe_2B . **Fuente:** Autoría propia.

Los puntos centrales de los átomos eclosionados están en un plano a una distancia de $3c/4$ por encima del plano de proyección; los puntos centrales de los átomos oscuros están en un plano a una distancia de $c/4$ por encima del plano de proyección.

Los radios atómicos de Fe han sido tomados igual a la mitad de la distancia más corta en la estructura Fe-Fe: 0.120 nm, por ejemplo el par de átomos 4-5 en (a). Los átomos de B no han sido dibujados, pero las proyecciones de los átomos de B coinciden con las cruces que se indican en (a). En (b) se representa la configuración del átomo de Fe alrededor del átomo de B para la fase Fe_2B en el momento de máximo acercamiento durante un salto atómico de B perpendicular a (001); y finalmente en (c) representa la misma estructura de la fase Fe_2B

proyectada sobre el plano (001) con la colocación de los átomos en la estructura cristalina tetragonal. • = átomo de Fe en $1/4c$; • = átomo de Fe $3/4c$; • = 3 átomos de B en 0, $1/2$, $1c$.

Cuando un átomo de B salta a la fase Fe_2B a lo largo de la dirección cristalográfica [001] cubre una distancia de $c/2 = 0.212 \text{ nm}$. Este tipo de crecimiento conduce a la formación de una primera capa de cristales orientados de manera diferente.

Durante la primera etapa de crecimiento, algunas agujas de Fe_2B también pueden crecer en el interior del sustrato a lo largo de diferentes direcciones, como se muestra en la Figura 6.11. Estos cristales inducen en el sustrato esfuerzos y distorsiones de la red cristalina los cuales son particularmente altos en las regiones del material localizadas enfrente de las puntas de las agujas.

El crecimiento de los boruros está limitado por la baja cantidad de boro activo difundido a través de la capa hasta la punta de la aguja. En esta etapa, la parte principal de boro es consumida por los cristales que crecen más rápidamente en la superficie del material.

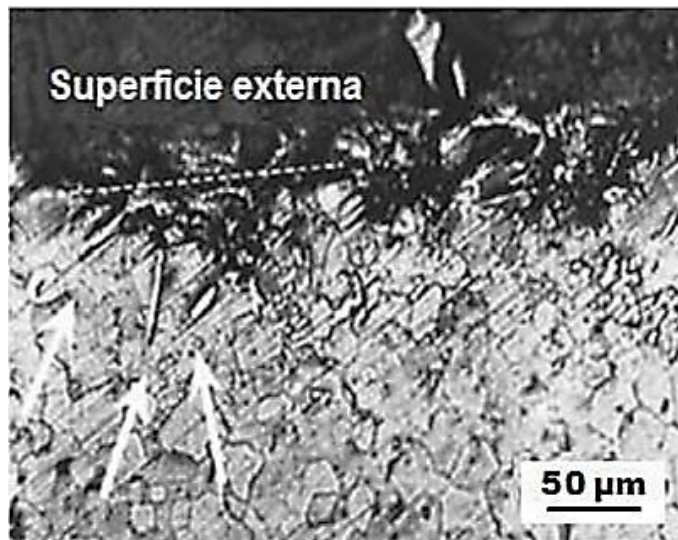


Figura 6.11 Metalografía de una sección transversal de una muestra de hierro puro donde se puede apreciar cavidades en la superficie debido al crecimiento de cristales Fe_2B dentro del sustrato. **Fuente:** Autoría propia.

En los patrones de difracción de rayos X obtenidos para una muestra de hierro a la temperatura de 1123 K con 15 h de tratamiento se observa lo siguiente:

- (i) la única fase presente es la Fe_2B ,
- (ii) el mapeo del análisis de rayos X en la superficie muestra la presencia en la capa de zonas ricas en boro con las orientaciones cristalográficas (110) ó (200).

Para ejemplificar el crecimiento de los boruros de hierro tipo Fe_2B , en la Figura 6.12 se presenta la representación esquemática de las diferentes etapas de crecimiento de los cristales Fe_2B : en la etapa 1, los cristales tipo Fe_2B pueden crecer en diferentes zonas de la misma capa con sus ejes paralelos [001] a la superficie externa, asumiendo orientaciones las cuales pueden cambiar como consecuencia de diferencias locales en el procesos de acomodación en el metal subyacente.

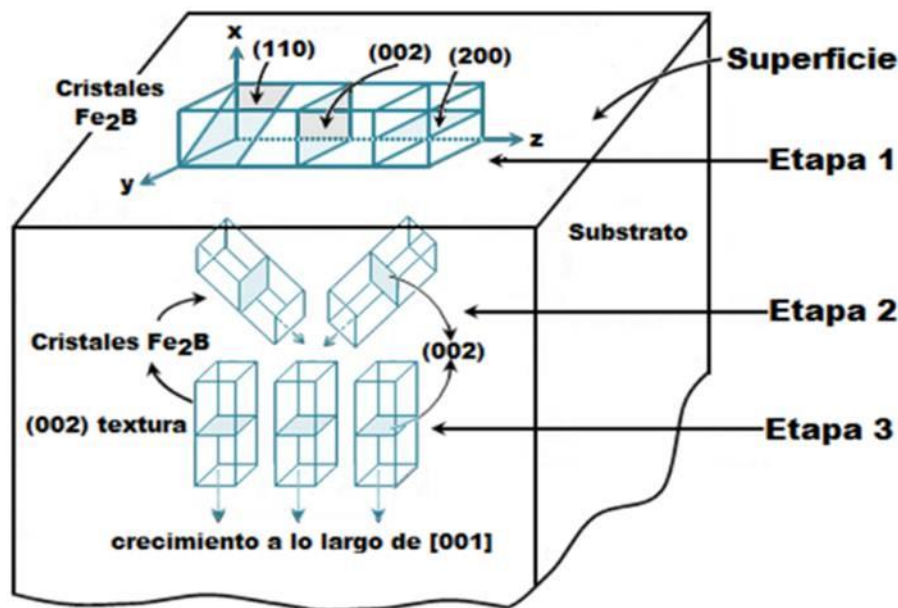


Figura 6.12 Representación esquemática de las etapas del crecimiento termoquímico de los cristales Fe_2B : etapa 1, crecimiento sobre la superficie del material; etapa 2, crecimiento en el interior del material; etapa 3, el crecimiento profundo conduce a una fuerte orientación preferencial (002). **Fuente:** Autoría propia.



6.1.6. Crecimiento de los cristales Fe_2B dentro del sustrato (etapa 2 de crecimiento)

El crecimiento de los cristales Fe_2B dentro del sustrato es predominante en esta etapa, como la demuestran los análisis de difracción de rayos X, en capas de 15 a 50 μm , la única fase presente a la misma temperatura utilizando un potencial químico intermedio es la fase Fe_2B . Los patrones reportados muestran que existe una orientación preferencial (002) cuya fuerza aumenta a medida que la profundidad del análisis se incrementa. En particular, el crecimiento de los boruros cerca de la interfase Fe_2B /sustrato sólo muestra el pico de difracción (002) de Fe_2B .

La segunda etapa de crecimiento Fe_2B se caracteriza por la transición de una capa delgada externa con regiones de cristales orientados al azar o de carácter local (110) ó (200), a una región interna gruesa y compacta con orientaciones cristalográficas (002). Debido a que la superficie del sustrato está cubierta por las partículas de B_4C , hay un incremento en el número de cristales, creciendo sobre la superficie del material a lo largo de la dirección [001], que entran en contacto con cristales no paralelos adyacentes, además se someten a fuertes esfuerzos mecánicos.

Debido a estos obstáculos, algunos cristales detienen su crecimiento (ver Figura 6.13 (a)), mientras que otros cristales sólo pueden crecer después de cambiar de dirección en la superficie del sustrato (ver Figura 6.13 (b)). En esta etapa, esquematizado en la Figura 6.13, o etapa 2, un número cada vez mayor de cristales se ven obligados a crecer dentro del material, es decir, a la dirección [001], eje de fácil crecimiento no paralelo a la superficie del material.

Por otra parte, el crecimiento de las agujas de los boruros dentro del sustrato se ven favorecidos por el hecho de que la cantidad de boro consumido por el crecimiento de los cristales en la superficie del sustrato disminuye y en consecuencia, más boro puede difundirse hacia las puntas de las agujas de crecimiento.

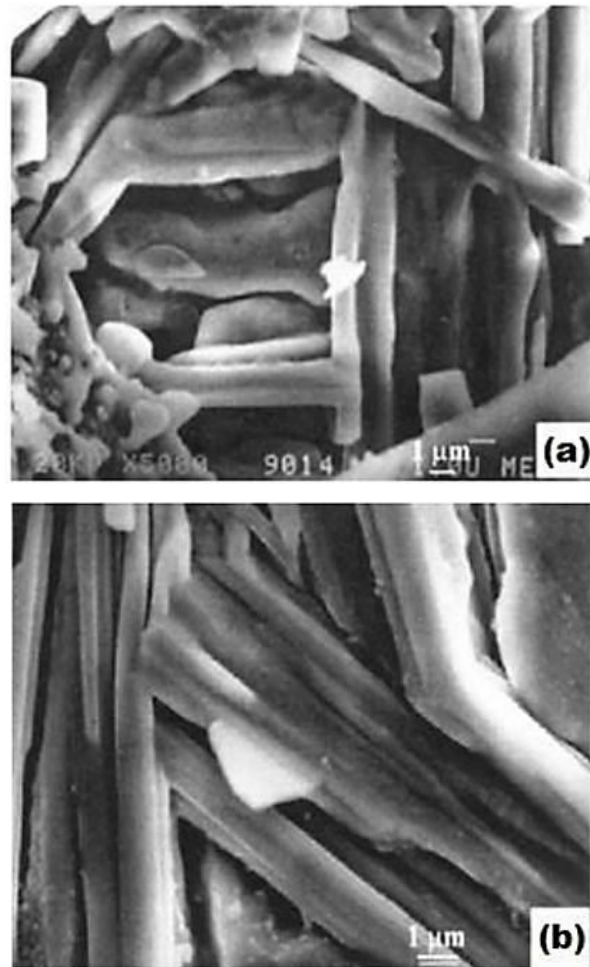


Figura 6.13 Micrografías con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de cristales Fe_2B creciendo en la superficie del metal, donde (a) detenido, o (b) forzado a cambiar de dirección como consecuencia de estar en contacto con cristales adyacentes. **Fuente:** Autoría propia.

6.1.7. Estimación de la energía de activación del boro con el modelo dependiente del tiempo (estado transitorio)

En la Figura 6.14, se representa gráficamente la dependencia temporal del valor al cuadrado del espesor de la capa borurada Fe_2B (v^2) para diferentes temperaturas vs. el tiempo de tratamiento (t).

Las pendientes de las líneas rectas en la Figura 6.14, proporcionan los valores de las constantes de crecimiento ($= 4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}}$). Estos valores se pueden obtener mediante un ajuste lineal de cada curva.

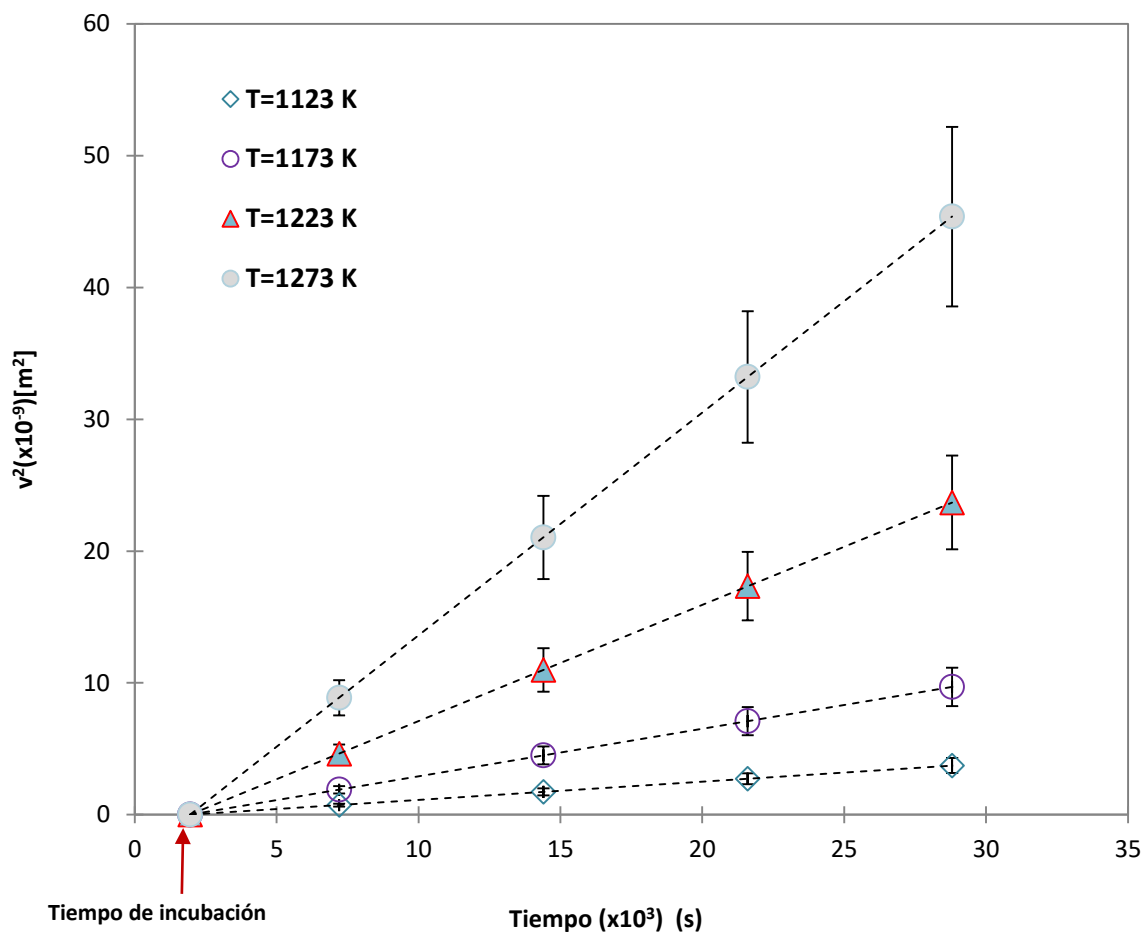


Figura 6.14 Espesor al cuadrado de la capa borurada Fe_2B (v^2) vs. Tiempo de borurización (t) para diferentes temperaturas. **Fuente:** Autoría propia.

El tiempo de incubación de boruro para la fase Fe_2B también se puede deducir de las líneas rectas mostradas en la Figura 6.14, extrapolando a un espesor de capa de boruro nulo. En la Tabla 6.2, se proporcionan las constantes de crecimiento $4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ a cada temperatura, así como el valor de normalización al cuadrado de la interface de crecimiento Fe_2B /substrato, se estimó numéricamente mediante el método de Newton-Raphson a partir de la ecuación (4.41) ($\varepsilon^2 = 1.747141 \times 10^{-3}$).



Como consecuencia, la energía de activación de boro $Q_{\text{Fe}_2\text{B}}$ y el factor pre-exponencial D_0 se pueden calcular a partir de la pendiente e intercepción de la línea recta que se muestra en el sistema de coordenadas: como una función del inverso de la temperatura de tratamiento (ver Figura 6.15).

Tabla 6.2 El parámetro de crecimiento normalizado al cuadrado y las constantes de crecimiento como una función de la temperatura de borurización.

Temperatura (K)	Tipo de capa	ε^2 (Modelo de difusión con dependencia en el tiempo)	Constantes de crecimiento $4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ ($\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$)
1123	Fe₂B	$\varepsilon^2 = 1.747141 \times 10^{-3}$	0.000139
1173			0.003609
1223			0.008821
1273			0.001690

Al momento de iniciar la difusión, los átomos de boro comienzan a incubar ($t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$) formando núcleos en toda la superficie del material, generando una película base, finalmente esta etapa termina cuando comienzan a aparecer los primeros boruros de hierro (t_v) como se muestra en la Figura 6.15.

El tiempo de incubación se puede observar en la intersección en el eje de las abscisas en la Figura 6.15, ($t = t_v + t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$).

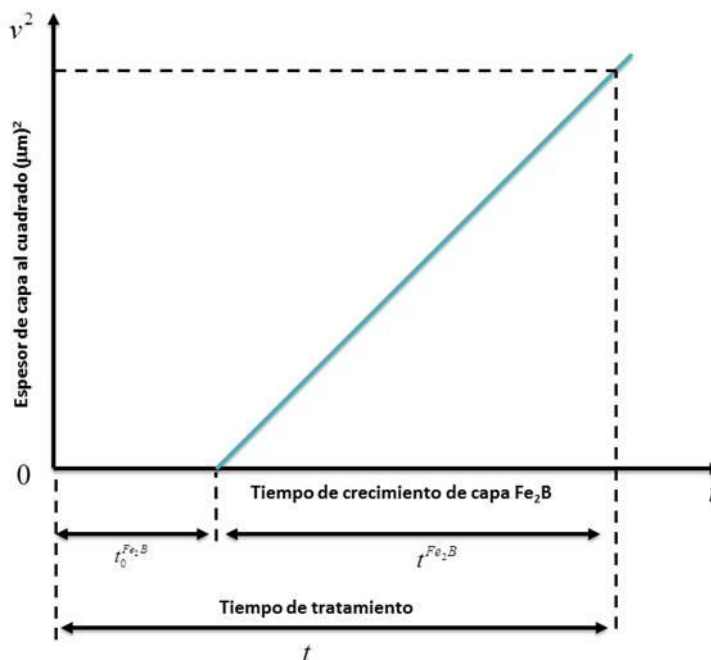


Figura 6.15 Representación del tiempo de tratamiento. **Fuente:** Autoría propia.

El tiempo de incubación de los boruros de hierro en el acero AISI 4150 para el tratamiento de borurización fue de 1950 s, en el que es posible observar una pequeña capa delgada correspondiente a la fase Fe_2B como se muestra en la Figura 6.16.

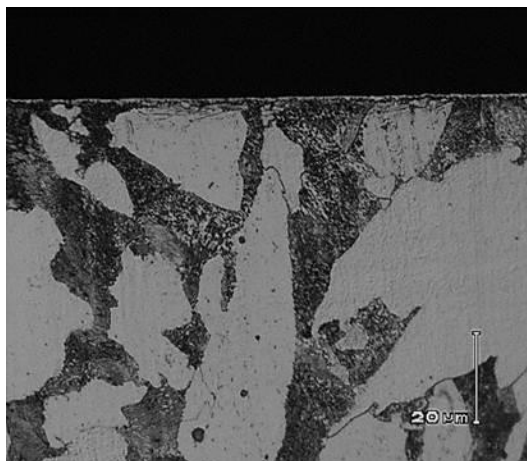


Figura 6.16 Sección transversal de acero AISI 4150 con $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}} = 32.50 \text{ min}$. **Fuente:** Autoría propia.



Una vez obtenidos los espesores de capa y las pendientes es posible obtener los coeficientes de difusión respectivos a cada temperatura como se muestra en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3 Coeficientes de difusión (D_{Fe_2B}).

Temperatura	Coeficientes de difusión
	D_{Fe_2B} (m ² /s)
1123 K	2.0815x ⁻¹¹
1173 K	5.4045x ⁻¹¹
1223 K	1.2294x ⁻¹⁰
1273 K	2.5308x ⁻¹⁰

Asumiendo un comportamiento tipo Arrhenius de los coeficientes de difusión tomados de la Tabla 6.3, la energía de activación Q_{Fe_2B} es la cantidad necesaria de energía para penetrar la superficie del acero AISI 4150. La energía de activación calculada fue de 197.931 kJmol⁻¹ y se obtiene a partir de la pendiente del gráfico representado en la Figura 6.17. El coeficiente de difusión vía relación de Arrhenius se puede expresar con la ecuación 6.1:

$$D_{Fe_2B} = 3.4307 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{197.931 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right) (\text{m}^2 \text{s}^{-1}). \quad (6.1)$$

De la ecuación (6.1), R es la constante universal de los gases (8.314 J/molK), y T representa la temperatura absoluta (K). El valor de la energía de activación³³ Q_{Fe_2B}

³³Un átomo que se difunde debe escurrirse entre los átomos circundantes para ocupar su nueva posición. El átomo que se difunde, debe atravesar una barrera de energía potencial o energía de activación.

indica la energía necesaria para estimular la difusión de boro a lo largo de la dirección cristalográfica [001] en la fase Fe_2B .

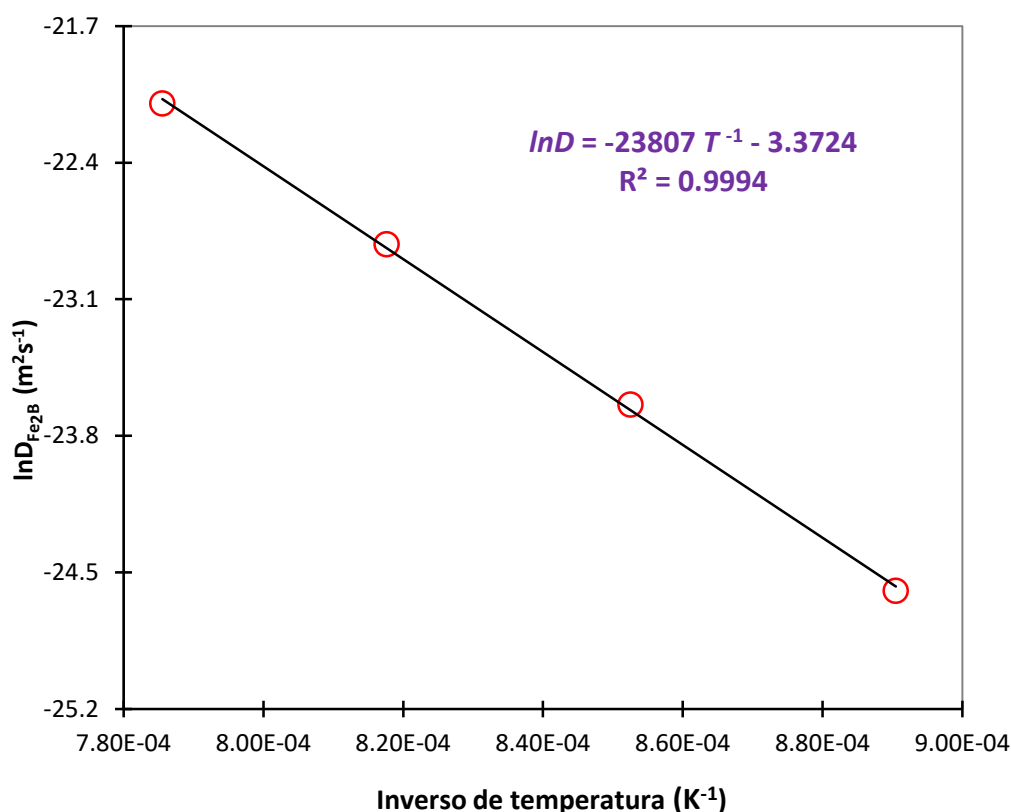


Figura 6.17 Las pendientes del gráfico de $\ln D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ vs $1/T$ determinan la energía de activación $Q_{\text{Fe}_2\text{B}}$.

Fuente: Autoría propia.

De la ecuación (6.1), el factor pre-exponencial ($D_0 = 3.4307 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$) y los valores de energía de activación ($Q_{\text{Fe}_2\text{B}} = 197.931 \text{ kJmol}^{-1}$) se ven afectados por la superficie de contacto entre el medio de boruración y el sustrato, así como la composición química del sustrato (Elias, Ortiz, Keddám, Flores, Damián & Zuno, 2014; Ortiz, Keddám, Elias, Damián, Flores & Arenas, 2014; Ortiz, Flores, Keddám, Elias, Damián & Aldana, 2014; Campos, Tapia, Rodríguez, Jiménez & Chavez, 2012; Campos, Bravo, Meneses, Ortiz, Cimenoglu & Figueroa, 2013; Campos, Ortiz, Bravo, Doñu, Bravo & Tapia, 2010).



6.1.8. Validación experimental del modelo matemático de difusión

Los modelos sugeridos se validaron comparando los valores experimentales de los espesores de las capas de Fe₂B con los resultados numéricos. Usando la ecuación (4.41) para el modelo matemático de difusión:

$$v = \sqrt{4(1.747141 \times 10^{-3})(3.4307 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}) \exp\left(\frac{-197.931 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right)t} \quad [\text{m}], \quad (6.2)$$

Con $t = t' - t_0^{Fe_2B}$, recordando que t' es el tiempo de tratamiento. En la Tabla 6.4, se hace una comparación de los espesores de capa obtenidos experimentalmente y los estimados por la ecuación (6.2).

Tabla 6.4 Comparación de los espesores de capa obtenidos experimentalmente y los estimados por la ecuación (6.2).

Temperatura	Espesor de capa (μm) obtenidos experimentalmente			
[K]	2h	4h	6h	8h
1123	27.3998 ± 3.21	42.1942 ± 5.96	53.009 ± 5.48	61.196 ± 10.9
1173	43.5345 ± 5.68	67.0407 ± 7.83	84.223 ± 9.07	98.4523 ± 15.6
1223	68.0478 ± 6.41	104.790 ± 11.6	131.648 ± 14.4	153.889 ± 18.3
1273	105.574 ± 12.9	150.313 ± 17.8	184.504 ± 20.8	213.284 ± 24.3
Temperatura	Espesor de capa (μm) obtenidos por la ecuación (6.2)			
[K]	2h	4h	6h	8h
1123	27.961	43.059	54.095	63.234
1173	43.932	67.653	84.993	99.352
1223	66.521	102.44	128.69	150.43
1273	97.496	150.13	188.62	220.04



Por lo tanto, la ecuación (6.2) se puede usar para estimar los espesores óptimos de capa de boruro de hierro para diferentes materiales ferrosos o no ferrosos borurados. Como regla general, las capas delgadas por ejemplo, 15 a 20 μm se utilizan para proteger contra el desgaste del adhesivo como moldes sin viruta y troqueles de metal y herramientas, mientras que las capas gruesas se recomiendan para combatir el desgaste abrasivo, herramientas de extrusión para plásticos con rellenos abrasivos y herramientas de prensado para la industria cerámica. En el caso de los aceros bajos en carbono y los aceros de baja aleación, el grosor óptimo de la capa de boruro varía de 50 a 250 μm , y para los aceros de alta aleación, el grosor óptimo de la capa de boruro varía de 25 a 76 μm .

Este modelo puede ser extendido para predecir la cinética de crecimiento de un recubrimiento de boruro de dos capas FeB/Fe₂B formada en la superficie de diferentes aleaciones ferrosas.

6.1.9. Microdureza Vickers

Los ensayos de microdureza también son llamados ensayo de precisión, miden la resistencia de la superficie de un material a la penetración de un objeto duro en una pequeña zona de la muestra (Hernández, 2009).

El ensayo de dureza Vickers fue desarrollado en 1924 por Smith y Sandland en Vickers Ltd como una alternativa al método Brinell para medir la dureza de los materiales.

El ensayo Vickers es a menudo más fácil de usar que otros ensayos de dureza ya que los cálculos necesarios son independientes del tamaño de la indentador. Asimismo, el indentador puede ser utilizado para todos los materiales independientemente de su dureza. La prueba Vickers puede usarse para todos los metales y tiene una de las escalas más amplia entre los ensayos de dureza. La dureza se puede convertir en unidades de pascales, pero no debe confundirse con una presión, que también tiene estas unidades. La dureza no es realmente una



verdadera propiedad de los materiales empíricos y es un valor que debe considerarse en relación con los métodos experimentales y la escala de dureza utilizada.

El límite elástico del material se puede aproximar como:

$$\sigma_y = \frac{HV}{c} \approx \frac{HV}{3}, \quad (6.3)$$

donde c es una constante geométrica determinada por factores, que por lo general oscila entre 2 y 4.

La forma indentador debe ser capaz de producir impresiones geométricamente similares, independientemente de su tamaño, la impresión debe tener bien definidos los puntos de medición, y el indentador debe tener alta resistencia a la libre deformación. Un diamante en forma de una pirámide de base cuadrada satisface estas condiciones. Como las dos tangentes del círculo en los extremos de una cuerda $3d/8$ de largo, se entrecruzan en 136° , se decidió utilizar este como el ángulo del indentador Vickers.

6.1.9.1. Definiciones

El número de dureza Vickers: es seguido por las siglas HV con un primer sufijo convencional y un segundo sufijo que indica el tiempo de aplicación de la carga, cuando este último difiere del tiempo normal, el cual es de 10 a 15 segundos.

Las pruebas de dureza: se efectúan con cargas desde 1.96 N hasta 980.7 N. En la práctica, el número de dureza Vickers se mantiene constante para cargas usadas de 49 N o mayores. Para cargas menores el número de dureza varía dependiendo de la carga aplicada. A continuación indicamos los números de dureza Vickers para cargas de prueba de 9.8 N.

Aparatos y equipo máquina de prueba: consiste generalmente de una máquina que soporta la probeta y permite un contacto gradual y suave entre esta y el penetrador, bajo una carga predeterminada que se aplica durante un periodo de tiempo dado. El diseño de la máquina debe ser tal que no tenga balanceos o



movimientos laterales de la probeta y del penetrador, mientras se aplica o retira la carga, se utiliza un microscopio de medición que generalmente va montado en la máquina.

Penetrador de diamante: debe estar finamente pulido con aristas bien definidas. La base de la pirámide debe ser cuadrada y sus caras opuestas deben formar un ángulo de 136° . Las cuatro caras del penetrador deben estar inclinadas simétricamente con respecto al eje del mismo y terminar en un vértice afilado, o sea que la línea de unión entre las caras opuestas no deben ser mayor de 0.001 mm de longitud. El buen estado de la punta del penetrador es de considerable importancia cuando la carga de prueba es pequeña y la huella también, por esta razón se recomienda verificar periódicamente la punta del penetrador para evitar fallas.

Microscopio de medición: las divisiones de la escala micrométrica del microscopio, o de cualquier otro dispositivo de medición, deberán ser tal que pueda medirse la longitud de las diagonales de una huella con una aproximación de 5%, lo que sea mayor efectuada en una probeta, con la superficie pulida.

Preparación de la probeta: las probetas deben acondicionarse para que estas proporcionen un buen soporte de tal forma que no se muevan durante la prueba.

Acabado: la superficie de la probeta debe prepararse de tal manera que se definan claramente los extremos de las diagonales y puedan medirse. Al preparar la probeta debe tenerse cuidado de no revenir la superficie durante el rectificado de la misma o de no endurecerla por trabajo mecánico durante el pulido.

Procedimiento magnitud de la carga de prueba: pueden ser usadas cargas de prueba desde 1.96 N hasta 980.7 N conforme con los requisitos de la prueba. El número de dureza Vickers es prácticamente independiente de la carga de prueba.

Aplicación de la carga de prueba: debe aplicarse y retirarse suavemente sin golpes o vibraciones. El tiempo de aplicación de la carga de prueba completa debe ser de 10 a 15 segundos a menos que se especifique otra cosa.

Espacio entre huellas: el centro de la huella no debe estar cercano a la orilla de la probeta u otra huella en una distancia igual a dos veces y media la longitud de la diagonal de la huella. Cuando se prueba material con recubrimiento, la superficie de unión debe considerarse como una orilla para el cálculo del espacio entre huellas.

Medición de la huella: deben medirse ambas diagonales de la huella y su valor promedio usarse como base para el cálculo del número de dureza Vickers. Se recomienda efectuar la medición con la huella centrada, tanto como sea posible, en el campo óptico del microscopio. Este tipo de ensayo es de los más empleados en la selección y control de calidad de los metales. En la Figura 6.18, se presenta el microdurómetro empleado para realizar las pruebas de dureza en las capas boruradas.

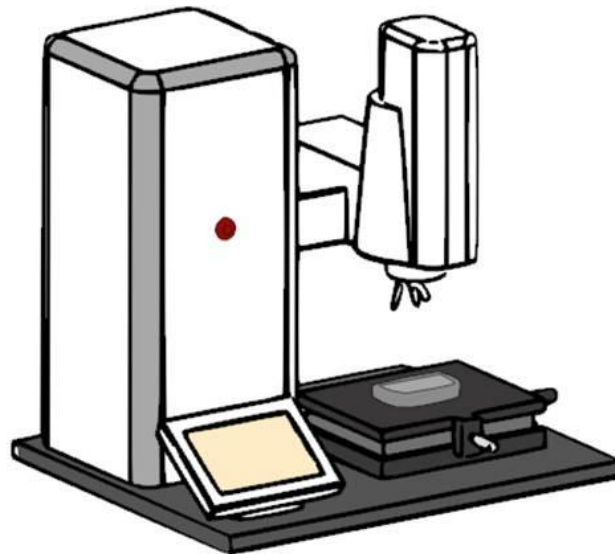


Figura 6.18 Microdurómetro Vickers, empleado para las pruebas de dureza en las capas boruradas. **Fuente:** Autoría propia.

El ensayo no es simple, debido a la preparación metalográfica de las muestras y se caracteriza como una prueba no destructiva y útil para evaluar las propiedades de los diferentes componentes micro estructurales del material (Askeland, Donald, Phulé & Pradeep, 2004). En los ensayos de microdureza Vickers (HV), se utiliza un microdurómetro el cual emplea un penetrador en forma de pirámide de

base cuadrada (ASTM C 1327-99). Tal penetrador es aplicado perpendicularmente en la superficie bajo la acción de una carga P , esta carga es mantenida durante veinte segundos y posteriormente se retira el penetrador y se mide la diagonal de la huella, entre más pequeña sea la impresión de la huella, más duro es el material. Finalmente, el instrumento de medición te entrega un valor de microdureza a partir del tamaño de la diagonal, a mayor longitud de la diagonal menor es la microdureza.

Debe existir un mínimo espaciamiento entre los centros de cada microindentación, de acuerdo a la norma ASTM C 1327-99, la distancia debe ser mayor o igual a cuatro veces la longitud de la diagonal d como se muestra en la Figura 6.19 (a) y en el caso de existir un agrietamiento en los vértices de la huella el mínimo espaciamiento entre los centros de la huella debe ser mayor o igual a cinco veces la longitud de la grieta media desde el centro de la microindentación como lo muestra la Figura 6.19 (b) (ASTM C 1327-99).

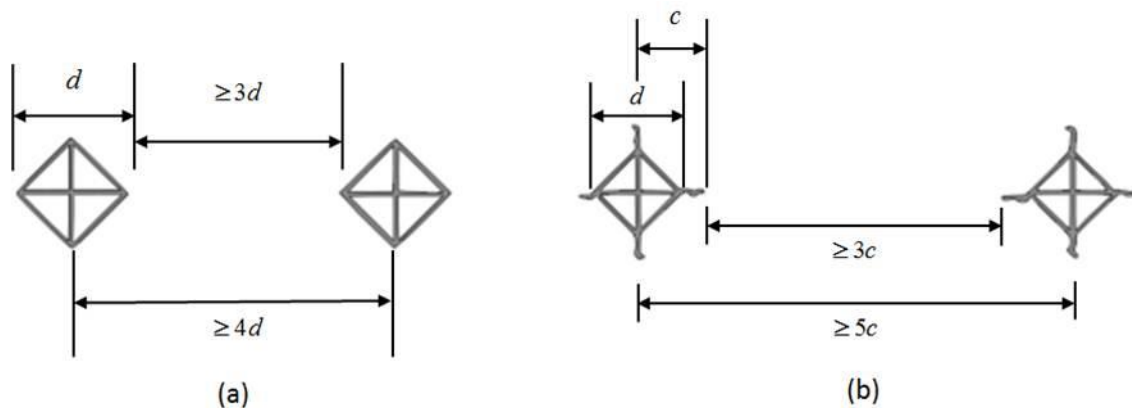


Figura 6.19 Representación del espaciamiento mínimo entre microindentaciones. **Fuente:** Autoría propia.

En la Figura 6.20 se presenta un esquema del ensayo de dureza Vickers, este se basa en la determinación de las diagonales de la huella sobre la superficie del material que se quiera conocer su dureza (Martínez, 2017).

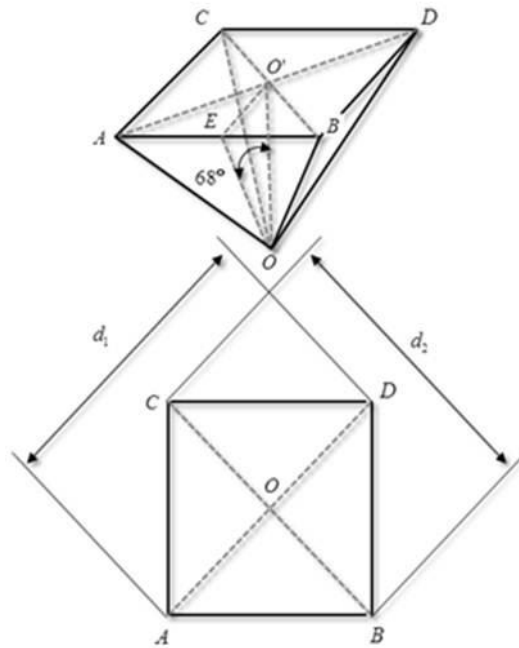


Figura 6.20 Ensayo de dureza Vickers. **Fuente:** Autoría propia.

Por definición

$$HV = \frac{P}{A}. \quad (6.4)$$

Donde P es la carga y A es el área de la huella que el penetrador produce en el material. Asimismo, el área se puede obtener por:

$$A = 4\text{área}(OAB), \quad (6.5)$$

$$A = 4 \frac{1}{2} (\overline{AB}) (\overline{OE}) = 2 (\overline{AB}) (\overline{OE}). \quad (6.6)$$

Por otro lado, se tiene que:

$$\sin 68^\circ = \frac{(\overline{O'E})}{(\overline{OE})}, \quad (6.7)$$

$$(\overline{OE}) = \frac{(\overline{O'E})}{\sin 68^\circ}, \quad (6.8)$$



$$(\overline{O'E}) = \frac{(\overline{AB})}{2}. \quad (6.9)$$

Combinando las ecuaciones (6.8) y (6.9), se tiene:

$$(\overline{OE}) = \frac{(\overline{AB})}{2 \sin 68^\circ}, \quad (6.10)$$

Sustituyendo la ecuación (6.10) en la ecuación (6.6), se llega a:

$$A = 4 \frac{1}{2} (\overline{AB}) (\overline{OE}) = 2 (\overline{AB}) \frac{(\overline{AB})}{2 \sin 68^\circ} = \frac{(\overline{AB})^2}{\sin 68^\circ}. \quad (6.11)$$

Por otro lado, de la Figura 6.20, se tiene que:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}. \quad (6.12)$$

Asimismo, como $(\overline{AB}) = (\overline{AC})$, entonces:

$$d^2 = 2 \overline{AB}^2, \quad (6.13)$$

$$A = \frac{d^2}{2 \sin 68^\circ} = \frac{d^2}{1.854}. \quad (6.14)$$

Finalmente sustituyendo la ecuación (6.14) en la ecuación (6.4), se llega a que:

$$HV = \frac{1.854P}{d^2}. \quad (6.15)$$

En la ecuación (6.15) se representa la operación matemática interna realizada por el microdurómetro. La microdureza Vickers se distingue con el término HV (Hardness Vickers), la carga es la letra P (N) y d (mm) es la longitud de la diagonal.

Se aplicaron indentaciones de microdureza Vickers a lo largo de las capas de Fe2B de las muestras producidas a diferentes temperaturas de tratamiento con un tiempo de exposición de 2 h. A una distancia de aproximadamente 20 μm de la

superficie la capa borurada Fe₂B, los valores de dureza de las muestras oscilalan aproximadamente entre 1485 y 2005 HV.

La dureza de las capas de boruro se midió por medio de un indentador Vickers (ver Figura 6.18) con una carga de 50 g, y el valor medio se tomó como representativo de la dureza. Las marcas de indentación en la sección transversal y los perfiles de dureza se muestran en las Figuras 6.21 (a) y (b) – 6.36 (a) y (b), respectivamente.

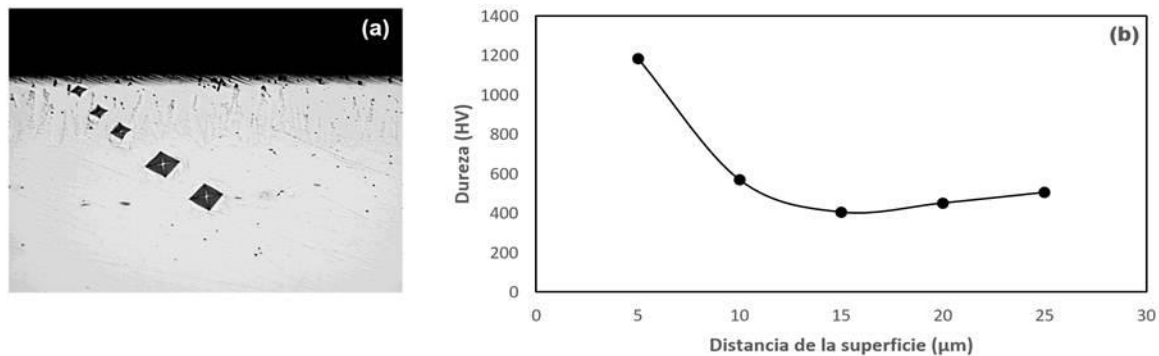


Figura 6.21 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1123 K durante 2 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1123 K, durante 2 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.2 N. **Fuente:** Autoría propia.

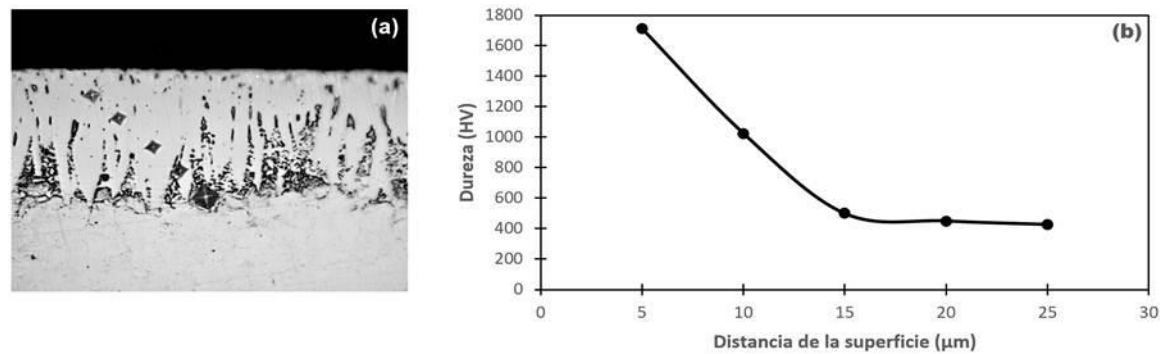


Figura 6.22 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1123 K durante 4 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1123 K, durante 4 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.2 N. **Fuente:** Autoría propia.

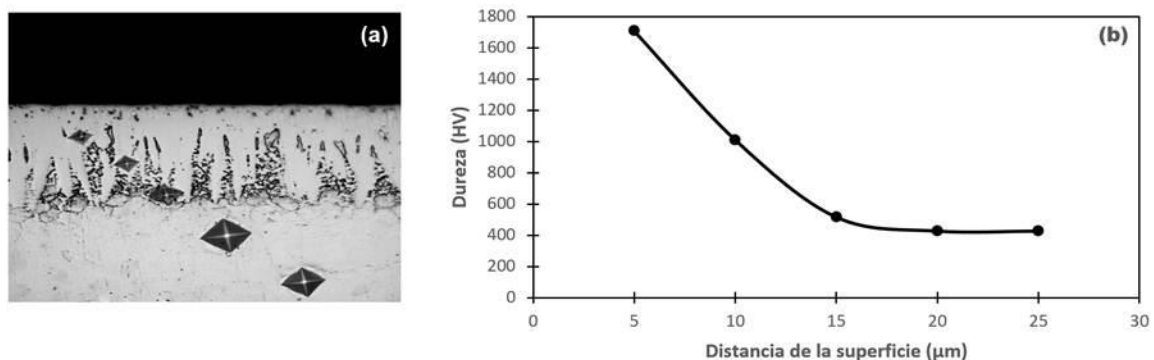


Figura 6.23 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1123 K durante 6 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1123 K, durante 6 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.2 N. **Fuente:** Autoría propia.

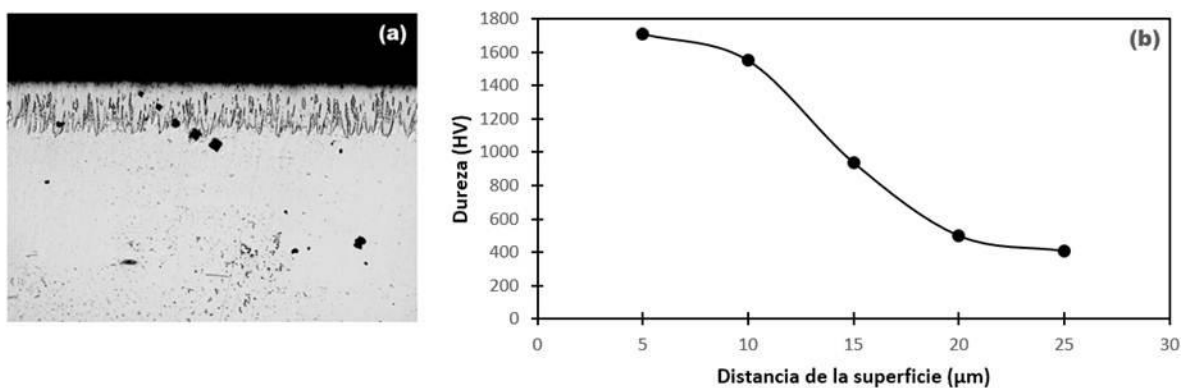


Figura 6.24 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1123 K durante 8 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1123 K, durante 8 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.2 N. **Fuente:** Autoría propia.

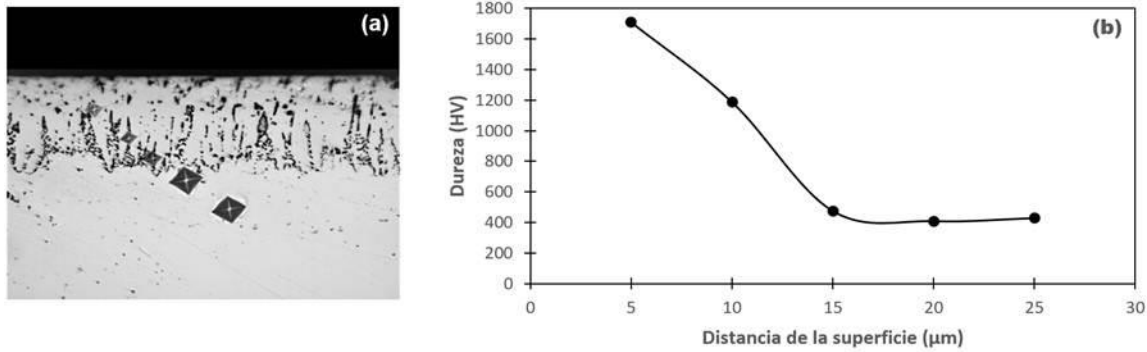


Figura 6.25 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1173 K durante 2 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1173 K, durante 2 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. **Fuente:** Autoría propia.

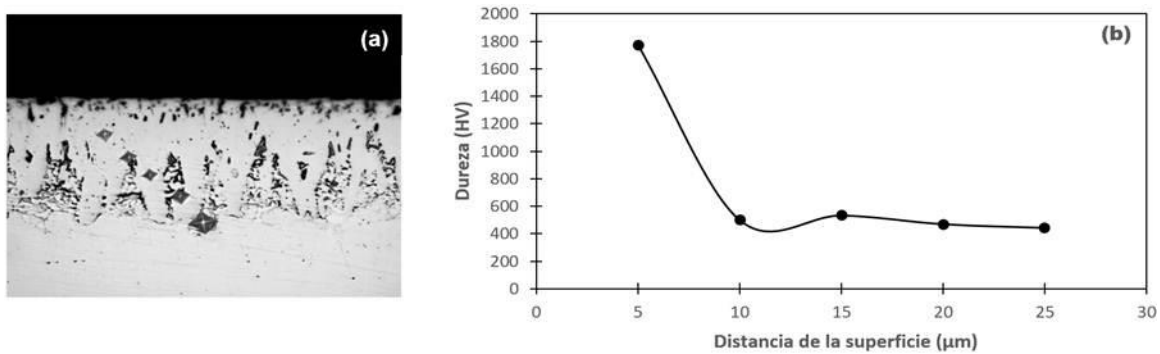


Figura 6.26 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1173 K durante 4 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1173 K, durante 4 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. **Fuente:** Autoría propia.

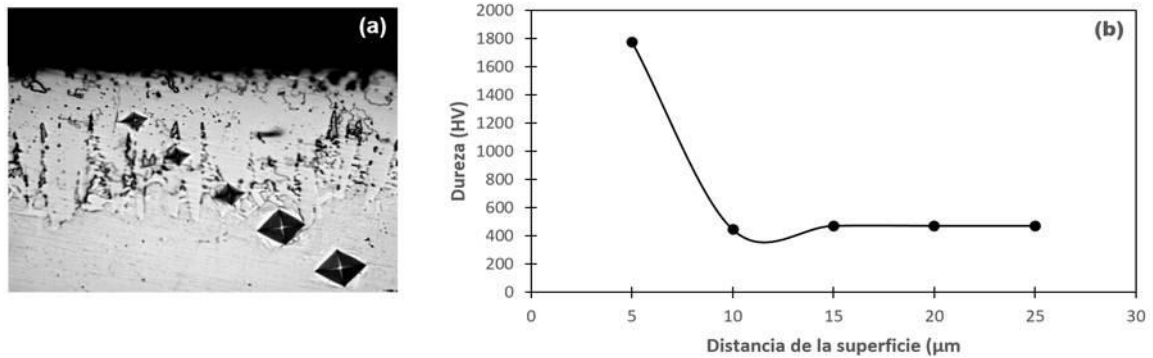


Figura 6.27 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1173 K durante 6 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1173 K, durante 6 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. **Fuente:** Autoría propia.

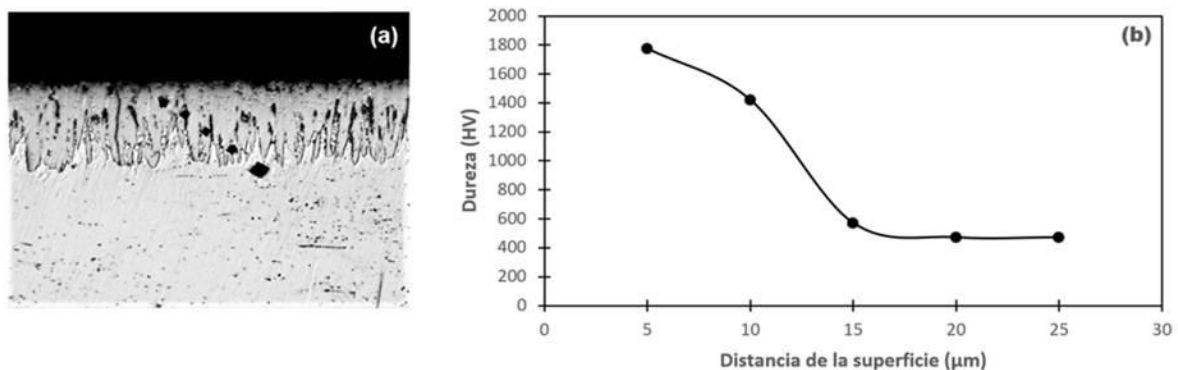


Figura 6.28 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1173 K durante 8 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1173 K, durante 8 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. **Fuente:** Autoría propia.

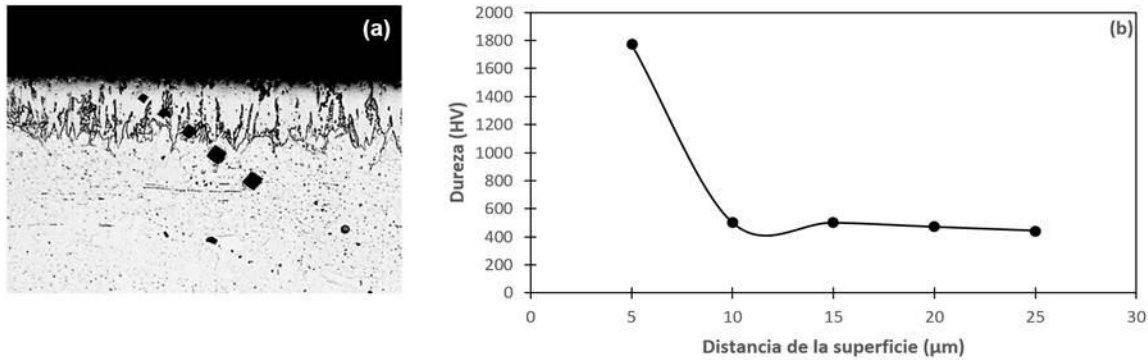


Figura 6.29 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1223 K durante 2 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1223 K, durante 2 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. **Fuente:** Autoría propia.

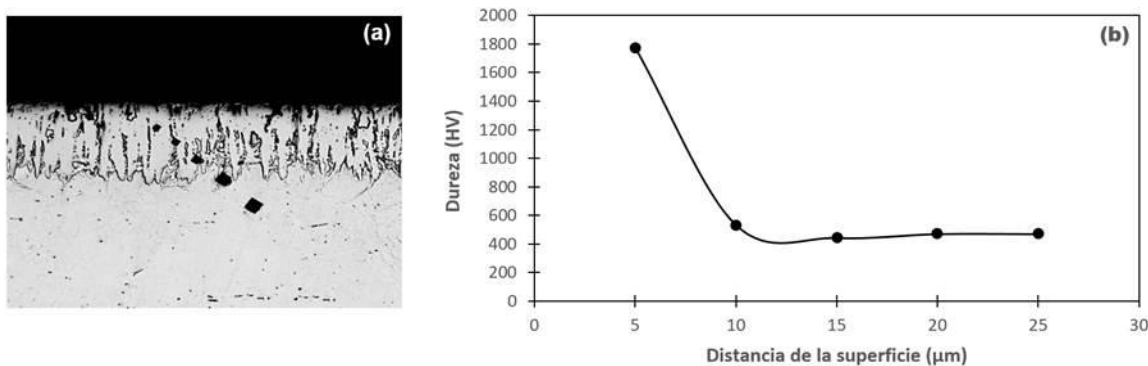


Figura 6.30 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1223 K durante 4 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1223 K, durante 4 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. **Fuente:** Autoría propia.

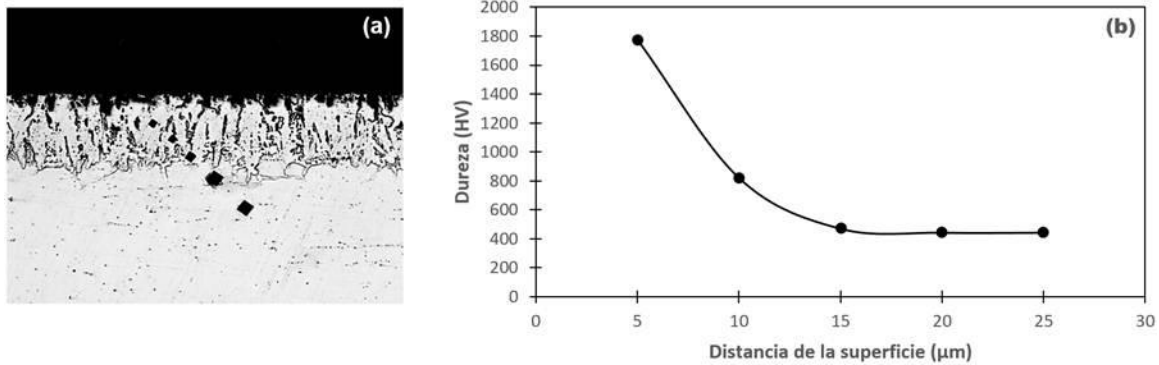


Figura 6.31 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1223 K durante 6 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1223 K, durante 6 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. **Fuente:** Autoría propia.

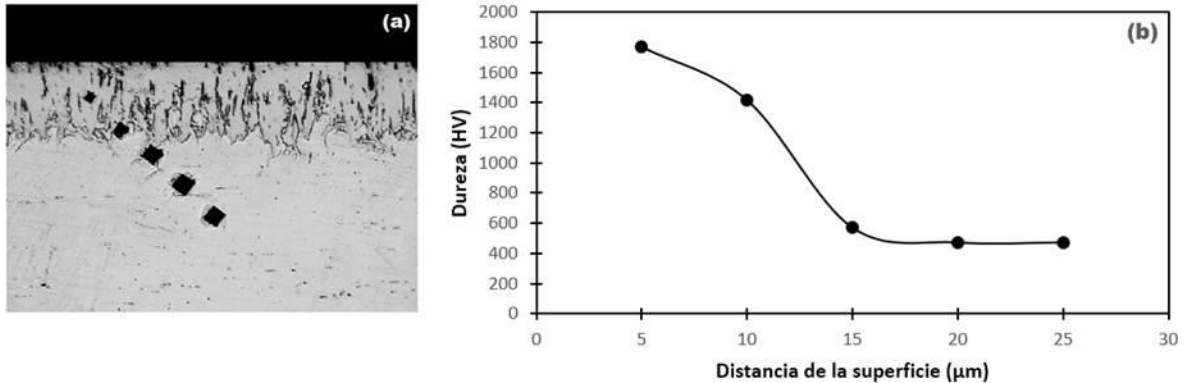


Figura 6.32 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1223 K durante 8 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1223 K, durante 8 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. **Fuente:** Autoría propia.

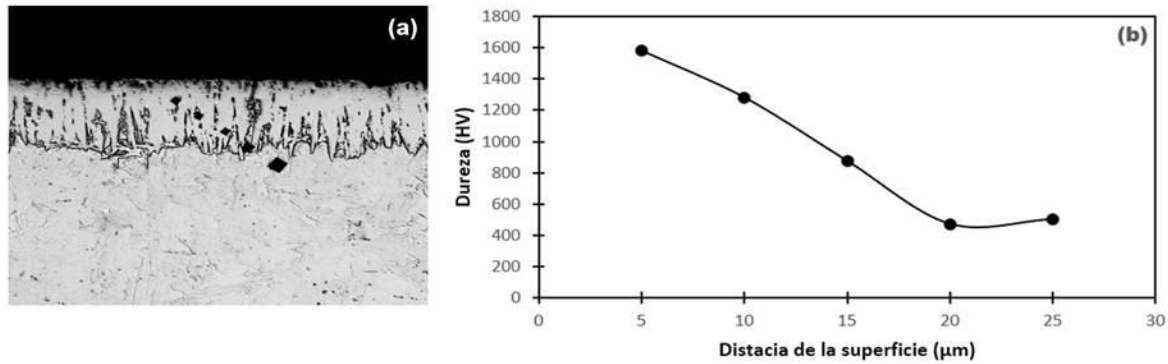


Figura 6.33 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1273 K durante 2 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1273 K, durante 2 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.3 N. **Fuente:** Autoría propia.

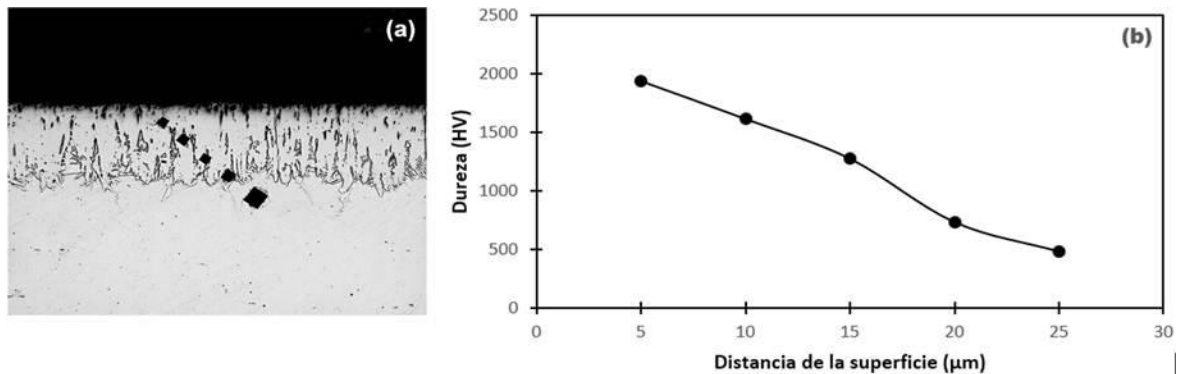


Figura 6.34 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1273 K durante 4 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1273 K, durante 4 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.5 N. **Fuente:** Autoría propia.

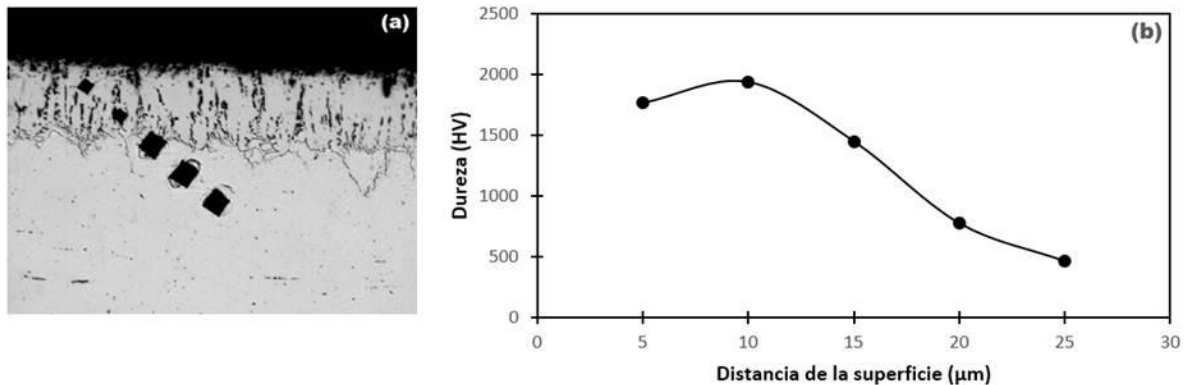


Figura 6.35 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1273 K durante 6 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1273 K, durante 6 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.5 N. **Fuente:** Autoría propia.

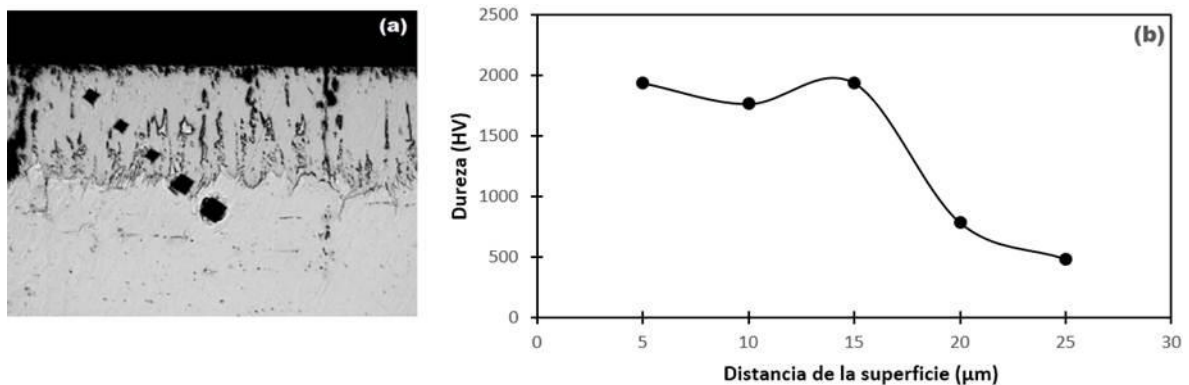


Figura 6.36 Pruebas de dureza Vickers a través de la capa de boruro AISI 4150 formada a una temperatura de tratamiento de 1273 K durante 8 h de tiempo de exposición, (b) Perfil de dureza obtenido a lo largo de la fase de boro de hierro formado a la temperatura de tratamiento de 1273 K, durante 8 h de tiempo de exposición. La carga aplicada fue de 0.5 N. **Fuente:** Autoría propia.



Referencias

- Askeland, D. & Phulé, P. (2004). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. México: International Thomson Editores S.A. de C. V.
- ASTM C 1327-99. (1999). Standard Test Method for Fracture Toughness at Room Temperature of Advanced Ceramics. *Annual Book of ASTM Standards*, 14-02.
- ASTM Metals Handbook. (1986). *Materials Characterization*. Recuperado de https://www.asminternational.org/search/journal_content/56/10192/06358G/PUBLICATION.
- Brakman, C. M., Gommers, A. W. J. & Mittemeijer, E. J. (1989). Boriding Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics. *Journal of Materials Research*, 4, 1354-1370.
- Bravo, D. (2010). *Formación y caracterización de capas duras en aceros AISI 1045* (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional. México.
- Bravo, O. (2010). *Endurecimiento superficial de una aleación base Fe-Cr-Ni cinética de crecimiento y caracterización mecánica de las capas boruradas* (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional. México.
- Dukarevich, I. S., Mozharov, M.V. & Shigarev, A. S. (1973). Redistribution of Elements In Boride Coatings. *Metallovedenie Termicheskaya i Obrabotka Metallov*, 2, 64-66.
- Elias, M., Ortiz, M., Keddani, M., Flores, M. A., Damián, O., Zuno, J., Hernández J., Cardoso, E. & Arenas Flores, A. (2014). Growth Kinetics of the Fe₂B Layers and Adhesion on Armco Iron Substrate, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23, 2943-2952.
- Eyre, T. S. (1975). Effect of boronising on friction and wear of ferrous metals. *Wear*, 34(3), 383-397.



- Ferraro, G. (2008). *The Rise and Development of the Theory of Series up to the Early 1820s*. (pp. 147-149). Denmark: Springer.
- Hernández, A. (2010). *Análisis fractal, simulación y predicción del crecimiento de interfases complejas obtenidas por borurado* (Tesis de Pregrado). Instituto Politécnico Nacional. México.
- Hernández, M. (2009). *Caracterización de tres aceros especiales de bajo carbono tipo TEP bajo la norma ASTM A-424 tipo 1 empleados para el proceso de porcelanizado* (Tesis de Maestría). SEPI.ESIME, Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional. México.
- Kulka, M., Makuch, N., Pertek, A. & Maldzinski, L. (2013). Simulation of the growth kinetics of boride layers formed on Fe during gas boriding in H₂-BCl₃ atmosphere. *Journal of Solid State Chemistry*, 199, 196-203.
- Martínez, L. E. (2017). *Aplicación de tratamiento termoquímico de borurización en válvulas de admisión* (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
- Ortiz, M., (2013), *Contribución de la modelación matemática en el tratamiento termoquímico de borurización* (Tesis de Doctorado). SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional. México.
- Ortiz, M., Flores, M. A., Keddarn, M., Elias, M., Damián, O., Aldana, J. I., Zuno, J., Medina, S. A. & González, J. G. (2014). Simulation of growth kinetics of Fe₂B layers formed on gray cast iron during the powder-pack boriding, *Materiali in Tehnologije/Materials and Technology*, 48, 905-916.
- Ortiz, M., Gómez, O. A., Keddarn, M., Arenas, A. & García, J. (2017). Kinetics of boron diffusion and characterization of Fe₂B layers on AISI 9840 steel. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53, 534-547.



- Ortiz, M., Keddarn, M., Elias, M., Damián, O., Flores, M. A., Arenas, A. & Hernández J. (2014). Investigation of boriding kinetics of AISI D2 steel. *Surface Engineering*, 30, 490-497.
- Palombarini, G. and Carbucicchio, M. (1987). Growth of boride coatings on iron. *Journal of Materials Science Letter*, 6, 415-416.
- Rubin, W. (1987). *Real and complex analysis*. EE.UU: McGraw-Hill.
- Wahl, G. (1975). *Boronizing, A Method for the Production of Hard Surfaces for Extreme Wear*. Durferrit-Technical Information. Germany; Reprint from VDI-Z117: 785-789.



Conclusiones

En este trabajo, el acero AISI 4150 se endureció a través del tratamiento termoquímico de borurización en el rango de temperatura de 1123-1273 K durante un tiempo de exposición variable que oscila entre 2 y 8 horas. Los puntos finales derivados del presente trabajo son los siguientes:

- Las capas de Fe₂B se formaron en acero AISI 4150. Este resultado fue confirmado por el análisis de DRX.
- La cinética de crecimiento de las capas de Fe₂B siguió una ley de crecimiento parabólico con la presencia de un tiempo de incubación de boruro independiente de la temperatura del proceso.
- Se propuso un modelo cinético simple para estimar el coeficiente de difusión de boro en Fe₂B con dependencia en el tiempo.
- Se estimó un valor de la energía de activación para el acero AISI 4150 en 197.931 kJ mol⁻¹.
- Se propuso una ecuación para estimar el espesor de la capa borurada Fe₂B en función de los parámetros de borurización (tiempo y temperatura).
- Se validó el modelo de difusión a través de la comparación de los espesores experimentales de la capa de Fe₂B con los pronosticados por la ecuación (6.2) Se observó una buena aproximación.
- Se hicieron ensayos de microdureza Vickers, para poder determinar el perfil de dureza del revestimiento generado en la superficie de las probetas.



Trabajos futuros

- Realizar el tratamiento térmico de recocido por difusión en diferentes aleaciones metálicas boruradas, empleadas en diferentes sectores, como lo es el sector salud y sector industrial, utilizando la metodología propuesta en este trabajo de investigación, para establecer la evolución de las capas Fe₂B durante dicho proceso.
- Emplear la técnica de rasgado en la sección transversal de las capas boruradas (con espesores de capa de 50 μm a 250 μm) formadas en aceros y aleaciones no ferrosas endurecidas por el tratamiento termoquímico de borurización, para determinar la tenacidad a la fractura, la cohesión y la adhesión del sistema capa-substrato.
- Desarrollar ensayos de tribocorrosión, en el acero AISI 4150 y en el acero borurado AISI 4150, variando la temperatura del electrolito, las diferentes soluciones (ácidas o básicas) y la carga utilizada durante el ensayo, para establecer el comportamiento desgaste-corrosivo de los materiales en función de dichas variables experimentales.