



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN

LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA

T E S I S

**“COMPARACIÓN DE DOS MODELOS DE DIFUSIÓN EN EL ESTUDIO DE LA
CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE LAS CAPAS BORURADAS FORMADAS
SOBRE LA SUPERFICIE DE UN ACERO ENDURECIDO AISI P20”**

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

**PRESENTA
ÁNGEL JESÚS MORALES ROBLES**

**ASESOR
DR. MARTÍN ORTIZ DOMÍNGUEZ**

Ciudad Sahagún, Hidalgo, enero 2019

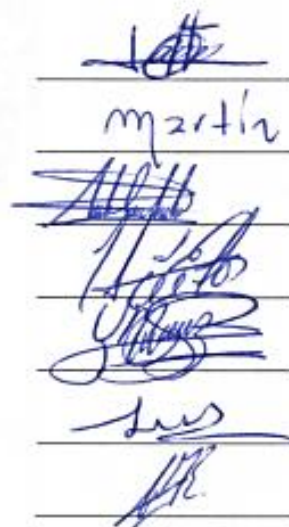


P.D.L.I.M. ÁNGEL JESÚS MORALES ROBLES
P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que el Jurado que le fue asignado a su trabajo de titulación denominado **"Comparación de dos modelos de difusión en el estudio de la cinética de crecimiento de las capas boruradas formadas sobre la superficie de un acero endurecido AISI P20"**, 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 30 de enero de 2019



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





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Agradecimientos

A mis padres Ángel Morales Talamantes y Elsa Robles Soto por apoyarme incondicionalmente y por enseñarme a ser una persona con valores, dedicada a su trabajo y a su familia.

A los compañeros de la Licenciatura en Ingeniería Mecánica quienes fueron parte importante de mi formación profesional.

A Francisco Medel González, un gran amigo que siempre me brinda su apoyo y confianza.

A los Mtros. Arturo Cruz Avilés y Luis Enrique Martínez Martínez por los conocimientos que me compartieron y por su apoyo en la realización del presente trabajo de tesis.

Al Dr. Martín Ortiz Domínguez por sus enseñanzas en la Licenciatura en Ingeniería Mecánica y por la confianza que me brindó para participar en proyectos académicos dentro y fuera de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, de igual forma agradezco su apoyo en la realización del presente trabajo de tesis.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por todo lo que me enseñó durante la Licenciatura en ámbito profesional, personal y civil.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Resumen

En el presente trabajo de investigación, se estudió la cinética de crecimiento de las capas Fe_2B formadas sobre la superficie de un acero borurado AISI P20, a través de dos modelos de difusión en el rango de temperatura de 1123-1273 K para cada tiempo de tratamiento de 2-8 h. Mediante el tratamiento termoquímico de empaquetamiento en caja se obtuvieron capas con morfología aserrada. En el primer modelo de difusión no se considera la dependencia en el tiempo en el perfil de concentración del boruro de hierro ($C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x)$). Por otro lado, en el segundo modelo de difusión si se considera la dependencia en el tiempo en el perfil de concentración del boruro de hierro ($C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t)$). Para ambos modelos de difusión, se estableció una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento ($\text{Fe}_2\text{B}/\text{substrato}$). A partir del primer modelo de difusión, se obtuvo la ley de crecimiento parabólico, lo que permitió estimar el coeficiente de difusión ($D_{\text{Fe}_2\text{B}}$) en la capa borurada. Asimismo, en el segundo modelo de difusión, se asumió que el crecimiento de la capa borurada obedece la ley de crecimiento parabólico y con ello se pudo estimar el coeficiente de difusión. Para validar ambos modelos de difusión, se hizo una comparación de los coeficientes de difusión obtenidos, mediante la estimación del espesor de la capa borurada y su verificación experimental para diferentes condiciones de tiempo y temperatura de tratamiento. Finalmente, la caracterización fisicoquímica se llevó a cabo mediante ensayos de microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de barrido (MEB), y difracción de rayos X (DRX).

Palabras clave: tratamiento termoquímico de empaquetamiento en caja, modelo de difusión, balance de masa, interface, la ley de crecimiento parabólico.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Abstract

In this work, It was proposed two diffusion models to estimate the boron diffusion coefficients in Fe_2B layers during the powder pack-boriding of AISI P20 in the temperature range 1123-1273 K for a treatment time of 2-8 h. The boride layers with toothed morphology were obtained by the powder-pack boriding method. In the first model is based on the of steady-state boron concentration profile ($C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x)$). On the other hand, the second diffusion model is based on the transient boron concentration profile ($C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t)$). For both models of diffusion, established an equation of mass balance at the growth interface (Fe_2B /substrate). From the first diffusion model (steady-state) was obtained, which allowed to estimate the diffusion coefficient ($D_{\text{Fe}_2\text{B}}$) in the boride layer. Likewise, in the second diffusion model (transient), it was assumed that the growth of the boride layer obeys the parabolic growth law and under this assumptions, the diffusion coefficient can be estimated. The present models were extended to predict the thickness of each boride layers and verified experimentally for the different boriding conditions of AISI P20 steel. Finally, physicochemical characterization was carried out by Optical and Scanning Electronic Microscopy, Energy Dispersive Spectroscopy and X Ray Diffraction.

Key words: powder-pack boriding method, diffusion model, mass balance, parabolic growth law.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Índice

Introducción.....	1
Antecedentes	3
Problemática	4
Solución propuesta	4
Justificación	6
Objetivo general.....	6
Objetivos específicos	7
Aportaciones.....	7
Alcance	8
Limitaciones.....	9
Metodología	10
Estructura de la tesis	11
Referencias	13
Capítulo I Estado del arte	17
Nomenclatura del capítulo	18
I.1. Introducción	19
I.1.2. Recocido completo o recocido total	20
I.1.3. Recocido de difusión o de homogeneización	22
I.1.4. Recocido de ablandamiento (Esferoidización).....	23
I.1.5. Recocido Isotérmico	24
I.1.6. Recocido intermedio	25



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



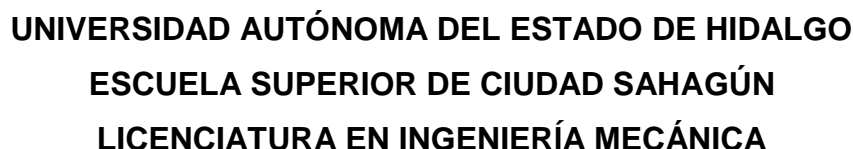
I.1.7. Normalización o normalizado	25
I.1.8. Temple o templado	26
I.1.9. Calentamiento y temperatura de austenitización	27
I.1.10. Medios de temple.....	28
I.1.11. Mecanismos de enfriamiento durante el temple.....	30
I.1.12. La temperatura del medio de temple.....	31
I.1.13. Severidad de templado	32
I.1.14. Elección del medio de temple	32
I.1.15. Comparación de los medios de temple	34
I.1.16. La templabilidad	34
I.1.17. El revenido del acero	35
I.2. Tratamientos térmicos especiales	36
I.2.1. Austemplado	36
I.2.2. Martemplado	36
I.2.3. Temple interrumpidos.....	37
I.2.4. Hornos utilizados para los tratamientos térmicos.....	37
I.3. Tratamientos termoquímicos en la industria.....	39
I.4. Tratamiento termoquímico de borurización	40
I.4.1. Generalidades y técnicas del tratamiento termoquímico de borurización	40
I.4.2. Borurización en polvo e Influencia del B_4C , KBF_4 y SiC , en las mezclas borurantes.....	43
I.4.3. Mezclas borurantes comerciales.....	49



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



I.4.4. Características de las capas boruradas, su morfología, propiedades fisicoquímicas y mecánicas	49
I.4.5. Morfología de las capas boruradas.....	51
I.4.6. Propiedades fisicoquímicas y mecánicas de los boruros de hierro	52
I.4.7. Influencia de los elementos de aleación en el crecimiento de los boruros	54
I.4.8. Aleaciones ferrosas susceptibles al proceso de borurización y algunas de las aplicaciones de los aceros borurados	56
Referencias	60
Capítulo II Leyes de diffusion por tranferencia de masa	63
Nomenclatura del capítulo	64
II.1. Equilibrio	66
II.2. La energía libre de Gibbs en aleaciones binarias	68
II.3. Relación de saltos atómicos con el coeficiente de difusión	76
II.4. Determinación de la frecuencia de saltos W	82
II.5. Conclusiones	85
Referencias	86
Capítulo III Estudio de la cinética de crecimiento de la fase Fe_2B a partir de dos modelos de difusión	89
Nomenclatura del capítulo	90
III.1. Introducción	91
III.2. Modelos de difusión	91
III.2.1. Caso estacionario	91
III.2.2. Caso transitorio.....	98





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



V.6. Estimación de la energía de activación del boro con el modelo independiente del tiempo (estado estacionario)	170
V.7. Estimación de la energía de activación del boro con el modelo dependiente del tiempo (estado no estacionario)	174
V.8. Comparación de los dos modelos de difusión	176
V.9. Validación experimental de los modelos cinéticos de difusión	177
Referencias	180
Conclusiones.....	183
Trabajos futuros	185



Índice de figuras

Figura I.1. Intervalo de recocido, normalizado y endurecimiento para aceros al carbono.....	26
Figura I.2. Representación esquemática de la velocidad de enfriamiento V en función de la temperatura instantánea, para una esfera de plata de 20 mm de diámetro, templada desde 800°C en: (a) agua a 40°C; (b) aceite mineral a 40°C; (c) baño de sal a 200°C.....	29
Figura I.3. Curvas de enfriamiento obtenidas en el centro de muestras templadas en agua a temperaturas de 75°F (24°C) y 125°F (52°C) sin agitación.	31
Figura I.4. Reactor criogénico.	39
Figura I.5. Diagrama de fases del sistema binario Fe-B (Massalski, 1990; Okamoto, 2004).....	50
Figura I.6. Representación esquemática de las celdas unitarias de los boruros de hierro a) tipo Fe_2B , b) tipo FeB	51
Figura I.7. Tipos de capas boruradas, que se pueden obtener dependiendo del substrato empleado, potencial de boro, tiempo y temperatura de tratamiento (Matuschka, 1980).	52
Figura I.8. Efectos de los elementos de aleación en las morfologías de las capas boruradas, sobre diferentes aceros borurados. a) y b) Acero AISI 4150; c) y d) AISI 1025, e) y f) AISI 1026; g) y h) AISI 1518.	56
Figura II.1. 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.	67
Figura II.2. Energía libre del compuesto intersticial.....	69
Figura II.3. Variación de $\Delta S_{comp.inters.}$ con composición X_A ó X_B	70
Figura II.4. $\Delta S_{comp.inters.}$ es la entropía del compuesto intersticial que aumenta al formar un mol de solución.	72



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Figura II.5. (d) Representación de la energía libre de red al momento de que un átomo se mueva de (a) a (c).....	74
Figura II.6. Representación esquemática de la difusión unidireccional de átomos en una red cristalina.	77
Figura II.7. Consideración de un átomo intersticial en una celda cúbica cristalina.	78
Figura II.8. Gráfica de pendiente de $\ln D$ vs $1/T$	82
Figura II.9. Esquematización de la segunda ley de Fick.	83
Figura III.1. Perfil de concentración de boro en la capa Fe_2B	92
Figura III.2. Diagrama de fases hierro-boro.	93
Figura III.3. Flujo de átomos de boro en la interface.	96
Figura III.4. Balance de masa en la interfase de crecimiento Fe_2B /substrato.	107
Figura III.5. Descripción gráfica del método de Newton-Raphson.	112
Figura III.6. Pendientes relativas respecto a cada temperatura de tratamiento. .	114
Figura IV.1. Probeta de Acero AISI P20.	122
Figura IV.2. Vista esquemática del contenedor de acero AISI 304L empleado para el tratamiento termoquímico de borurización (1: tapa; 2: medio borurante (B_4C + KBF_4 + SiC); 3: muestra; 4: contenedor) (escala en milímetros).	123
Figura IV.3. Horno tipo mufla.	125
Figura IV.4. Dispositivo empleado para el desbaste de las probetas endurecidas.	127
Figura IV.5. Pulidora Phoenix Beta empleada para darle un acabado espejo a las probetas endurecidas.	128
Figura IV.6. Resultado de la incidencia de la luz proveniente del microscopio al ser reflejada en la superficie del metal, con presencia de granos diversamente orientados y bordes de granos.	129
Figura IV.7. Ataque químico.	130
Figura IV.8. Microscopio metalográfico marca Olympus GX51.....	131
Figura IV.9. Difractómetro Inel, modelo EQUINOX 2000.	134



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Figura IV.10. Esquematzación del funcionamiento de un difractor de rayos X.	134
Figura IV.11. Difractograma obtenido en la superficie del acero borurado AISI P20. La temperatura de borurización es de 1223 K con 4 h de tratamiento.	135
Figura IV.12. De acuerdo al ángulo de desviación (2θ), el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (Figura izquierda) o destructiva (Figura derecha).	136
Figura IV.13. 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 $c = 0.4249 \text{ nm}$.	137
Figura IV.14. Medición de capas boruradas.	138
Figura V.1. Muestra de hierro con un tiempo de tratamiento de 1h a la temperatura de 1123 K en contacto con potencial químico de boro bajo (ver Tabla V.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.	146
Figura V.2. Direcciones y planos cristalográficos.	147
Figura V.3. 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 . Los puntos centrales de los átomos eclosionados están en un plano a una distancia de $3c/4$ por encima del plano de p 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).	148



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Figura V.4. 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 substrato.....	149
Figura V.5. 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).	150
Figura V.6. 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.	151
Figura V.7. Medio borurante en polvo ($\text{B}_4\text{C} + \text{KBF}_4 + \text{SiC}$).....	153
Figura V.8. Microfotografía óptica de la sección transversal de una muestra borurada del acero AISI P20 con un tiempo de tratamiento de durante la temperatura de borurización de 1123 K.	155
Figura V.9. Microfotografías Ópticas 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.	156
Figura V.10. Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con una temperatura de tratamiento de 1148 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.	157
Figura V.11. Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, 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.	158
Figura V.12. Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con una temperatura de tratamiento de	



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



1198 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.

..... 159

Figura V.13 Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, 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.

..... 160

Figura V.14. 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 1198 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h..... 162

Figura V.15. 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 1198 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h..... 163

Figura V.16. 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 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h..... 164

Figura V.17. 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 1198 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h..... 165

Figura V.18. 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 1223 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h..... 166

Figura V.19. Una micrografía (SEM) de las secciones transversales de la imagen de la micrografía del acero endurecido AISI P20 obtenida a la temperatura de 1173



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



K con un tiempo de exposición de 6 h, (a) y (b) espectro EDS de la muestra borurada.	169
Figura V.20. Espesor al cuadrado de la capa borurada Fe_2B (v^2) vs. (t) tiempo de borurización para diferentes temperaturas.	171
Figura V.21. Relación de Arrhenius para el coeficiente de difusión de boro ($D_{\text{Fe}_2\text{B}}$) a través de la capa de Fe_2B	173
Figura V.22. Relación de Arrhenius para el coeficiente de difusión de boro ($D_{\text{Fe}_2\text{B}}$) a través de la capa de Fe_2B	175



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Índice de tablas

Tabla I.1. Características de la dureza del acero a diferentes temperaturas.	21
Tabla I.2. Valores típicos de coeficiente H designando la severidad de templado (Valor H).....	32
Tabla I.3. Ventajas y desventajas de los medios de temple.	34
Tabla I.4. Agentes borurantes y su composición empleados en diferentes procesos que tratan con reacciones químicas (Matuschka, 1980).	42
Tabla I.5. Propiedades de los agentes borurantes en estado sólido.	43
Tabla I.6. Propiedades químicas y mecánicas de los boruros de hierro.....	53
Tabla I.7. Aplicaciones industriales de diferentes aceros borurados.	59
Tabla IV.1. Composición química del acero AISI P20.	122
Tabla V.1. Potenciales químicos de carburo de boro (B_4C).....	145
Tabla V.2. Espesores de capa obtenidos experimentalmente.	153
Tabla V.3. El parámetro de crecimiento normalizado al cuadrado y las constantes de crecimiento como una función de la temperatura de borurización.	172
Tabla V.4. Comparación de los espesores de capa obtenidos experimentalmente y los estimados por las Ecuaciones (5.9) y (5.10).....	179



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Introducción

Generalmente, los tratamientos térmicos y termoquímicos superficiales tienen por objeto el endurecimiento de la superficie de los metales y, por consiguiente, en muchas ocasiones, el aumento de la resistencia al desgaste, conservando la ductilidad y tenacidad del núcleo. Existen aplicaciones que demandan piezas o materiales que resistan condiciones que son cada vez más severas como largos ciclos de trabajo, temperaturas de operación cada vez más elevadas, o procesamiento de materiales que generen algún tipo de desgaste. Por ello, es necesario que dichos materiales sean sometidos a procesos que los provean de las propiedades físicas y mecánicas adecuadas para tales fines, a costos razonables.

Aunque ya en la industria metalmecánica existen procesos como la nitruración, carburización (cementación), carbonitruración, entre otros, el borurado de aceros 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 posible incremento de su vida útil respecto a aquellas a las que se ha aplicado otro tipo de proceso termoquímico.

El tratamiento termoquímico de borurización, también llamado boruración, es un proceso relativamente nuevo que 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 térmicos superficiales existentes. Además es un proceso relativamente fácil de aplicar en la superficie de diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas, por lo que surge un interés de emplear este proceso en diferentes aplicaciones industriales.

En la boruración se difunden átomos de boro y la subsecuente formación de fases boruradas de tipo $(Fe, M) B$ y $(Fe, M)_2 B_3$ donde M son los elementos de aleación presentes en el sustrato y que difunden en las capas de boruro de hierro. Este tratamiento también puede dar solución a numerosos problemas de materiales



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



sometidos a estados de corrosión y desgaste. En el componente sometido a tratamiento de boruración, se pueden formar una (Fe_2B) o dos fases boruradas ($\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$).

Por ello, el análisis de la cinética de crecimiento de las fases boruradas, permite la optimización y la automatización del proceso de boruración sólida, en donde el conocimiento de los parámetros experimentales (esencialmente tiempo, temperatura de tratamiento y potencial químico) es factible predecir los valores de los coeficientes de boruración del boro de las fases FeB y Fe_2B . Por otro lado, el frente de propagación con un grado de aceración entre la capa y el sustrato depende de la cantidad de elementos aleantes en el material. Generalmente los aceros de baja y media aleación generan capas de mayor espesor, a comparación de los aceros de alta aleación, cuyos frentes de crecimiento de las fases tienden a ser planos.

El acero AISI P20 pre-templado es de uso general para la fabricación de moldes. Utilizado para el maquinado y electro-erosionado de moldes de plástico y componentes para la fundición de zinc. Se surte pre-templado a una dureza estándar de aprox. BHN 293-321 (HRC 30-34). Normalmente no requiere un tratamiento térmico adicional, sin embargo, el acero AISI P20 se puede temprar a durezas mayores para incrementar su resistencia. Se recomienda usar aceite para tempearlo, para reducir la distorsión o fractura. Provee excelente pulibilidad y buen texturizado.

Algunas aplicaciones típicas son:

- Porta Moldes y Piezas de Apoyo
- Piezas para la Construcción de Maquinaria y Útiles en General
- Moldes para Inyección de Plástico Herramientas para Fundición a Presión de Zinc



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Antecedentes

Durante los últimos años se ha despertado un gran interés por el estudio de la cinética de crecimiento de las capas boruradas formadas en la superficie de aleaciones ferrosas por el proceso de borurización. (Matuschka, A. & Graf, V.,1980). El proceso de borurización está clasificado dentro de los tratamientos termoquímicos durante el mismo se busca difundir átomos de boro en la superficie de un material ferroso para formar una capa superficial de boruro de Hierro (FeB o Fe_2B) con el objetivo de obtener nuevas propiedades mecánicas entre las que destaca una elevada dureza superficial. Los modelos más popularmente utilizados para describir la difusión de átomos sugieren que la formación de las capas boruradas obedece la ley de crecimiento parabólico (Lei, T. C., Jiang, B. L. & Liu, W.,1990).

En un principio modelos de difusión asumían un perfil de concentración lineal de las fases boruradas FeB y Fe_2B , y se asumía que el crecimiento de la capa borurada comenzaba inmediatamente iniciado el tratamiento termoquímico, posteriormente a partir de la técnica de borurización de empaquetamiento en caja y como resultado de experimentos se demostró que la formación de la capa borurada comienza después de cierto tiempo de tratamiento este tiempo y se conoce como tiempo de incubación t_0 (Brakman, C. M., Gommers, A. W. J. & Mittemeijer, E. J., 1989).

Posteriormente se publicaron modelos en los que se asume una solución exacta de la segunda ley de Fick, en estos trabajos se estudia el crecimiento de dos capas boruradas en la superficie de una matriz ferrosa. (Campos, I. Torres, R. Bautista, O. Ramírez G. Zúñiga L., 2006)

La primera aplicación industrial de un acero borurado sucedió en Rusia y fue empleado para la perforación de pozos profundos (Meléndez et al., 1993). Hoy en día se ha extendido la aplicación de tratamientos termoquímicos en el ámbito industrial debido a las mejoras en las propiedades de los componentes de máquinas y por ende se obtiene un mayor tiempo de vida útil (Fernández de Castro, 1999).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Problemática

En la industria, se requieren componentes mecánicos con mayor durabilidad. El impacto de los tratamientos superficiales y capas duras en nuestro país se refleja en el continuo establecimiento de nuevas industrias, centros tecnológicos y grupos de investigación que tratan de cubrir las necesidades del mercado. Los moldes de inyección de plástico, fabricados con acero AISI P20, son herramientas usadas en procesos de fabricación muy eficientes, de producción rápida y de bajo costo en comparación con otros procesos. En su mayoría estos procesos de fabricación consisten en inyectar a alta temperatura, presión y velocidad un fluido (plástico) en un molde cuya cavidad da forma a la pieza final tras el proceso de solidificación. Estos moldes tienen que aguantar cientos de miles de ciclos en este entorno agresivo, lo cual lleva a limitar su vida útil debido al desgaste que sufren, requiriendo reparaciones y paradas de producción inesperadas. El desgaste de los moldes se genera debido a distintos mecanismos de deterioro. Algunos de estos mecanismos son comunes para los procesos de inyección de plástico, como la erosión y la corrosión. Mientras, otros son específicos de cada proceso, como la abrasión en la inyección de plástico reforzado con fibras.

Solución propuesta

En este trabajo de investigación se determina, el coeficiente de difusión del boro en la fase Fe_2B , sin dependencia en el tiempo y con dependencia en el tiempo para el acero borurado AISI P20, empleando la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento (Fe_2B /substrato). Finalmente se propone un modelo matemático que permite estimar el espesor de capa de la fase borurada sin dependencia en el tiempo y con dependencia en el tiempo, para optimizar y automatizar el tratamiento termoquímico de borurización.

Para generar modelos matemáticos de difusión que permitan estimar el espesor de capa de boruro de hierro formada sobre la superficie del acero AISI P20 se utiliza una metodología basada en el análisis de datos experimentales. Gracias a esto se



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



podría llegar a mejorar la capacidad de predecir la vida de los moldes y reducir los problemas derivados del desgaste de los mismos.

Con el tratamiento termoquímico de borurización se mejora la comprensión de la naturaleza de los mecanismos de desgaste, por ejemplo, en el caso de un molde de inyección se mejora su resistencia a la fatiga térmica que deriva de la repetición de un calentamiento muy poco homogéneo y un enfriamiento rápido del molde de inyección de plástico, también se mejora su resistencia a la abrasión que aparece cuando el flujo del plástico reforzado con fibras es paralelo a la cavidad del molde. Se ha identificado en la bibliografía que está influenciado de los materiales de plástico y molde, y de las condiciones de flujo de velocidad y presión. Asimismo, aumenta su resistencia a la erosión que también es un mecanismo de desgaste identificado en la inyección de plástico el cual está influenciado principalmente por las características del flujo (velocidad y ángulo de impacto), cantidad de partículas duras en el flujo relacionado con impurezas y la temperatura de flujo en inyección de plástico.

Finalmente, esta tesis busca comparar a los dos modelos matemáticos de difusión con dependencia y sin dependencia en el tiempo, con la intención de optimizar y automatizar el tratamiento termoquímico de borurización, buscando en todo momento alargar la vida útil de los equipos, minimizar las fallas, disminuir los tiempos de reparación, aumentar la seguridad y operación de los moldes de inyección y, sobre todo, una reducción significativa de los costos de producción y mantenimiento.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Justificación

El tratamiento de borurización, es una opción para el endurecimiento superficial de componentes mecánicos expuestos a desgaste, corrosión y abrasión. El acero estudiado en el presente trabajo, es empleado comúnmente en el proceso de fabricación de herramientas para trabajo en frío, o para trabajo en caliente. La pérdida de componentes por bajo rendimiento representa el 40% de la producción total, por lo que la viabilidad en sustitución de componentes, o mejora de superficies, representa una opción para el tratamiento de borurización.

La boruración en polvo tiene sus ventajas de simplicidad y economía en comparación con otros procesos de endurecimiento superficial (carbonización y nitruración). Por tal motivo es de gran importancia, establecer los parámetros que intervienen en el proceso de boruración, que afectan la cinética de crecimiento de las capas boruradas (Fe_2B), con el fin de optimizar y automatizar el proceso. Pese a la importancia del proceso de borurización, no se ha hecho una comparación del estudio de la cinética de crecimiento de las capas boruradas sin dependencia en el tiempo en el perfil de concentración de la fase Fe_2B ($D_{\text{Fe}_2\text{B}} d^2 C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x) / dx^2 = 0$) y con dependencia en el tiempo ($\partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x, t) / \partial t = D_{\text{Fe}_2\text{B}} \partial^2 C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x, t) / \partial x^2$).

Objetivo general

Estudiar y comparar la cinética de crecimiento de las capas boruradas (Fe_2B) formadas en la superficie de un acero AISI P20, a través de la segunda ley de Fick con y sin la dependencia en el tiempo; y la ecuación de balance de masa en la interface (Fe_2B /substrato), para determinar si existe un efecto del tiempo de tratamiento en el espesor de capa y de igual manera permitirá optimizar y automatizar el tratamiento termoquímico de boruración.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Objetivos específicos

- A) Deducir la primera ($J_{Fe_2B}(x,t) = -D_{Fe_2B} \partial C_{Fe_2B}(x,t) / \partial x$) y segunda ley de Fick ($\partial C_{Fe_2B}(x,t) / \partial t = D_{Fe_2B} \partial^2 C_{Fe_2B}(x,t) / \partial x^2$), empleando las técnicas de básicas de cálculo diferencial, para emplearse en los modelos matemáticos de cinética de crecimiento con y sin dependencia en el tiempo.
- B) Implementar una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento (Fe_2B /substrato), a través de la primera ley de Fick, para determinar a los parámetros de normalización (ϵ) de las interfaces de crecimiento (Fe_2B /substrato) y los coeficientes de difusión del boro de la fase Fe_2B , como función de las temperaturas de tratamiento ($D_{Fe_2B} = D_0 \exp(-Q/RT)$).
- C) Comparar los modelos matemáticos de la cinética de crecimiento de las capas boruradas con y sin dependencia en el tiempo, a través de la estimación de la energía de activación de los coeficientes de difusión con dependencia en la temperatura ($D_{Fe_2B} = D_0 \exp(-Q/RT)$), para validar los modelos propuesto con valores experimentalmente de los espesores de capa borurada obtenidos para diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento.

Aportaciones

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

- Se resolvió la segunda ley de Fick sin dependencia en el tiempo.
- Se resolvió la segunda ley de Fick con dependencia en el tiempo.
- Se dedujo la ley de crecimiento parabólico.
- Se propuso una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe_2B /substrato.
- Se determinó, el valor del parámetro de crecimiento (ϵ_{Fe_2B}) de la fase Fe_2B , de manera analítica.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- 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 P20 con el modelo matemático sin dependencia en el tiempo.
- Se determinó la energía de activación del acero borurado AISI P20 con el modelo matemático con dependencia en el tiempo.
- Se propusieron dos expresiones para el coeficiente de difusión del boro con dependencia en la temperatura de tratamiento para el acero borurado AISI P20.
- Se propusieron dos modelos matemáticos que estiman el espesor de la capa borurada con dependencia en el tiempo y temperatura de tratamiento.

Alcance

El impacto de esta investigación radica en presentar una comparación de dos modelos matemáticos que contribuya a la optimización y automatización del proceso de endurecimiento superficial de un acero AISI P20, de esta forma se puede hacer una estimación del espesor de capa formada sobre la superficie del sustrato, con esto se ahorra tiempo y costos. Como se sabe, los costos que conllevan los procesos dentro de una empresa son de gran importancia ya que dependiendo de estos y otros factores, la empresa podrá tener ganancias o pérdidas. Con este trabajo de investigación, se busca que las empresas tengan un enfoque estratégico de costos y de la posición de la empresa por encontrar ventajas competitivas a mediano y largo plazo. Los nacientes retos que enfrenta la industria nacional, que busca competir en el mercado internacional, 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 competitivos, tanto en calidad como en precio, dentro del ámbito nacional e internacional.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Limitaciones

- La aplicación del tratamiento termoquímico debe llevarse a cabo bajo una atmósfera controlada, debido a que la presencia de oxígeno disminuye el potencial químico del medio borurante, aumentando el costo de la aplicación y una disminución de la capa formada.
- La difusión de átomos de boro implica que se incremente la magnitud de los esfuerzos residuales en el componente mecánico, elevando drásticamente la probabilidad de que se produzcan grietas.
- Las capas boruradas poseen una gran dureza (1800-2000 HV), sin embargo, debido a esta propiedad mecánica, se presenta gran fragilidad. Esto es compensado por la alta adherencia de las capas con el sustrato, originado por la morfología aserrada de las fases boruradas.
- El crecimiento en el 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 μm a 6.25 μm). Este incremento depende de la composición del material base, pero se considera constante dada la combinación del material y el ciclo del tratamiento. Sin embargo, este incremento puede ser estimado para el acabado de la pieza a borurar. Esto permite ajustar las tolerancias de la pieza, por lo que sólo se debe de considerar este incremento para el diseño de las piezas previo a la borurización.
- En general, las propiedades de piezas de aceros aleados borurados sometidos a fatiga son muy pobres en comparación con aceros nitrurados o carburizados, con aplicación de cargas elevadas.
- La difusión de los átomos de boro sólo se analiza en una sola dimensión.
- Las dimensiones de los componentes mecánicos limitan la aplicación del tratamiento termoquímico.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Metodología

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

- A) Preparación de las muestras de acero AISI P20.
- 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), los cuales inciden drásticamente en la formación de boruros de hierro sobre la superficie del sustrato.
- C) Preparación metalográfica de las probetas del acero borurado AISI P20, las probetas endurecidas se montan en dispositivos especiales, los cuales poseen varios objetivos; mejor manipulación, mayor agarre y evitar la formación de caras en la probeta al momento del desbaste. Finalmente se efectúa un ataque químico para revelar la microestructura incluyendo defectos y fases presentes.
- D) Con el propósito de verificar la fase presente (Fe_2B) sobre la capa borurada. Se realizará un análisis por Difracción de Rayos X.
- E) Medición de la profundidad de los frentes de crecimiento de las capas boruradas formadas en la superficie del acero AISI P20, para diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento, empleando el software MSQ Plus 6.5.
- F) Determinación de las pendientes de crecimiento a partir del gráfico del espesor al cuadrado de la capa borurada en contra del tiempo de tratamiento (v^2 vs. t).
- G) Validación de ambos modelos de la cinética de crecimiento de la capa borurada en un acero AISI P20, comparándolos contra resultados experimentales.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Estructura de la tesis

El presente trabajo se compone de cinco capítulos los cuales se señalan a continuación brevemente. En el primer capítulo se describe lo que son los tratamientos térmicos y termoquímicos, los principales procesos que se realizan para mejorar las propiedades en la superficie, los diversos sustratos utilizados para tales fines. Incluyendo también los antecedentes del proceso de borurización, los principales procedimientos utilizados para realizar el proceso de borurización desde técnicas nuevas y novedosas; pasando por las convencionales, y terminando con las que se combinan el borurado con algún otro tratamiento termoquímico.

En el segundo capítulo se deducen las ecuaciones fundamentales de Fick. Las leyes de Fick describen el flujo de partículas o de calor que tienden a homogeneizar la disolución 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 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.

En el capítulo tres se proponen dos modelos de difusión para estimar el crecimiento de la capa Fe_2B en el acero AISI¹ P20, los cual se denominan “modelo estacionario” al no tener influencia en el tiempo y modelo transitorio o con dependencia en el tiempo. Para su resolución se emplea la ecuación de la segunda ley de Fick $\left(\partial C^{Fe_2B}(x,t) / \partial t = D_{Fe_2B} \partial^2 C^{Fe_2B}(x,t) / \partial x^2 \right)$. 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 capítulo cuatro, se relata la parte experimental, en el cual se habla de la caracterización de las probetas, el

¹ AISI Siglas en inglés de American Iron and Steel Institute.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



contenedor donde se lleva a cabo el tratamiento y la mezcla de boro empleada, y los parámetros utilizados en el tratamiento.

Finalmente, en el capítulo cinco se presenta la estimación del crecimiento de la capa borurada (Fe_2B) en el acero AISI P20, con el modelo sin dependencia en el tiempo y con dependencia en el tiempo. Asimismo, se hace una comparación de los resultados obtenidos por ambos modelos de difusión, con la finalidad de evaluar si el tratamiento es realmente efectivo, para poder ser aplicado a este tipo de aceros, usando el tratamiento de borurización base polvo como medio de aporte, con la posibilidad de poder vislumbrar una aplicación que tendrían estos aceros a nivel industrial, la implementación de los modelos matemáticos propuestos permite la optimización y automatización del tratamiento, debido a que se puede estimar el espesor de la capa borurada formada sobre la superficie del substrato.



Referencias

- Anthymidis, K. G., Stergioudis, E. & Tsipas, D. N. (2001). Boriding in a fluidized bed reactor. *Materias Letters*, 67(3), 303-311.
- Anthymidis, K. G., Stergioudis, E. & Tsipas, D. N. (2002). Boride coatings on nonferrous materials in a fluidized bed reactor and their properties. *Surface Science and Technology*. 200, 203-2018.
- Anthymidis, K. G., Stergioudis, E. & Tsipas, D. N. (2002). Boriding of Nickel in a fluidized bed reactor. *Mater. Res. Bull.*, 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.
- Bourithis, L. & Papadimitriou, G.D. (2002). Boriding a plain carbon steel with the plasma transferred arc process using boron and chromium diboride powders: microstructure and wear properties. *Materias Letters*, 157, 1835-1839.
- Bourithis, L., Papaefthymiou, S. & Papadimitriou, G. D. (2002). Plasma transfered arc boriding of a low carbon steel: microstructure and wear properties. *Applied Surface Science*, 200, 203-2018.
- 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, *J. Mater. Res.*, 4, 1354-1370.
- 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. *J. Mater. Res.*, 4, 1354-1370.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- Cabeo, E.R., Iaudien, G., Biemer, S., Rie, K. T. & Hoppe, S. (1999). Plasmaassisted boriding of industrial components in a pulsed D.C. glow discharge. *Surf. Coat. Technol.*, 116-119, 229-233.
- Campos, I. Torres, R. Bautista, O. Ramírez G. Zúñiga L. (2006) Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of polyphase boride coatings during the boring process. *Applied Surface Science*. 255 pp 2396 – 20403.
- 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. *Surf. Coat. Technol.*, 103-104, 52-57.
- Davis, J. R. (2002). "Boriding" in "Surface hardening of Steels – Understanding the basics". Ohio: ASM International, 213-226.
- Gidikova, N. (1999). Vanadium boride coatings on steel. *Mater. Sci. Eng. A*, 278, 181-186.
- Kulka, M. & Pertek, A. (2003). Characterization of complex (B+C+N) diffusion layers formed on chromium and nickel-based low-carbon steel. *Appl. Surf. Sci.*, 218, 114-123.
- Kulka, M. & Pertek, A. (2003). Microstructure and properties of boride 41Cr4 steel after surface modification with re-melting. *Appl. Surf. Sci.*, 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. *Surf. Coat. Technol.*, 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.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- 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.
- Löbig, 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. *Mater. Lett.*, 57, 949-952.
- Matuschka, A. & Graf, V. (1980). Boronizing. Munich, FRG: Carl Hanser Verlag.
- Pertek, A. & kulka, M. (2003). Two-step treatment carburizing followed by boriding on medium-carbon steel. *Surf. Coat technol.*, 173, 309-314.
- Sinha, A. K. (1991). Boriding (Boronizing). Heat Treatment. En *ASM Handbook* (pp 437-447). *Ohio: ASM International*.
- Sinha, A. K. (1991). Boronizing Protect Metals Against Wear. *Adv. Mater. Process.* 155(3), 437-447.
- Suwattananont, N. (2004). *Surface treatment of ferrous alloys with boron*. 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. *Mater. Chem. Phys.*, 39, 304-308.
- Yoon, J. H., Jee, Y. K. & Lee, S. Y. (1999). Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304. *Surf. Coat. Technol.*, 112, 71-75.
- Yu, L.G., Khor, K.A. & Sundararajan, G. (2002). Boriding of mild steel using the spark plasma sintering (SPS) technique. *Surf. Coat. Technol.*, 157, 226-230.



Capítulo I

Estado del arte

En el presente capítulo, se explica detalladamente el endurecimiento superficial del acero, el cual se puede conseguir fundamentalmente, mediante dos procedimientos: modificando la composición química de la superficie mediante la difusión de algún elemento químico (carbono, nitrógeno, azufre, boro, aluminio, zinc, cromo, etc.) en cuyo caso se le conoce 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. Asimismo, se hace una descripción detallada de la técnica de borurización en polvo y la influencia de los componentes de las mezclas comerciales que son el carburo de boro (B_4C), carburo de silicio (SiC) y fluoborato de potasio (KBF_4), también se abordan las características de las capas boruradas, su morfología, propiedades fisicoquímicas y mecánicas de los boruros de hierro; posteriormente se describe la influencia de los elementos de aleación en el crecimiento de la capa borurada y finalmente se describen las aleaciones ferrosas susceptibles al proceso de borurización así como algunas de las aplicaciones de los aceros borurados.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Nomenclatura del capítulo

Q_{Surr} = Calor de los alrededores del sistema [J].

Q_p = Calor molar a presión constante [J].

H_{Surr} = Entalpía en los alrededores del sistema [J].

S_{Sys} = Entropía del sistema [JK^{-1}].

S_{Net} = Entropía neta asociada a una reacción [JK^{-1}].

M_s = Martensita.

Ac_3 = Punto crítico en calentamiento ($721 - 911^\circ\text{C}$) [$^\circ\text{C}$].

Ac_1 = Punto crítico en calentamiento (721 ó 732°C) [$^\circ\text{C}$]

T_{Surr} = Temperatura de los alrededores del sistema [K].

Ac_m = Temperatura de transformación de austenita en cementita (este punto crítico varía desde 723°C hasta 1130°C) [$^\circ\text{C}$].



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



I.1. Introducción

En el caso de los tratamientos térmicos de los aceros, se aplica para lograr cambios estructurales en los procesos de recristalización y difusión. En todos los casos interviene la transformación o descomposición de la austenita.

Las clasificaciones de los tratamientos térmicos del acero son:

- Los recocidos
- El normalizado
- El temple o templado
- El revenido
- Tratamientos térmicos especiales

En cualquiera de los tratamientos térmicos, antes descritos, intervienen varios factores como son:

- La pieza o piezas a tratar
- Ciclo de calentamiento
- Control de la temperatura
- Ciclo de enfriamiento

Estos factores afectarán a los resultados que se esperan, es por eso que se tienen que realizar diferentes pruebas para llegar a las condiciones óptimas y poder obtener los resultados esperados en dureza, resistencia y ductilidad.

I.1.1. Los recocidos

La clasificación de los recocidos es:

- Recocido completo o recocido total
- Recocido de difusión o de homogeneización
- Recocido de ablandamiento (esferoidización)
- Recocido isotérmico



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



I.1.2. Recocido completo o recocido total

El objetivo del recocido en los aceros es reducir la dureza y así mejorar la maquinabilidad y así facilitar el trabajo en frío así obtener características mecánicas o físicas deseadas.

En el proceso de recocido completo o total, el material es calentado totalmente y posteriormente es enfriada en el dentro del horno (cerrado y apagado).

El proceso de recocido completo puede dividirse en tres etapas:

- 1) Recuperación: en esta etapa el material recupera sus propiedades físicas. Las propiedades mecánicas no cambian
- 2) Recristalización: en esta etapa aparecen un nuevo juego de granos libres de deformación en los materiales trabajados en frío. Desaparece la dureza y la resistencia adquirida por el trabajo en frío. Se recupera la ductilidad.
- 3) Crecimiento de grano: el objetivo de esta etapa es generar un grano de tamaño homogéneo por lo que los granos grandes crecen a expensas de los pequeños.

La formación de austenita y la subsecuente transformación de la misma, son dos factores que dependen del recocido. Cuando el material tiene un trabajo en frío (forjado o rolado), en el acero radica una mezcla de granos de ferrita y de perlita, estas sufren alteraciones por los esfuerzos mecánicos a los que está expuesto; estas estructuras se convierten en austenita calentando el acero a una temperatura superior a la crítica superior. En los aceros hipoeutectoides será aproximadamente de 30°C (50°F) arriba de A_3 . Esto se realiza para recristalizar el acero y producir granos finos.

En el caso de un acero hipereutectoide, la recristalización se produce a aproximadamente 30°C (50°F) arriba de la temperatura crítica inferior $A_{3,1}$. Al sobrepasar estas temperaturas hará que aumente de tamaño el grano, La microestructura de un acero hipereutectoide recocido, consistirá de áreas de perlita



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



laminar burda, rodeadas de una red de cementita proeutectoide, debido a la fragilidad de la cementita, el tratamiento térmico de recocido no debe ser nunca un tratamiento térmico final para los aceros hipereutectoides, ya que esto genera un grano grueso y duro y por lo tanto una mala maquinabilidad.

Hay que tomar en cuenta que a temperaturas de austenitización bajas, la estructura consiste de austenita más carburo o ferrita, o ambas, dependiendo de la composición del acero y del tiempo de permanencia a esa temperatura. A temperaturas de austenitización más altas, la estructura del acero se hace más homogénea

Regla 1.- Entre más homogénea sea la estructura del acero austenitizado, más laminar será la estructura del acero recocido. Inversamente, entre más heterogénea sea la estructura del acero austenitizado, más esferoidal será la estructura recocida. Esta regla también puede expresarse como sigue: “Entre mayor sea la temperatura de austenitización, mayor es la tendencia de la estructura del acero recocido a ser laminar, mientras que entre más cercana se encuentre ésta temperatura a la crítica, mayor será la tendencia de la estructura del acero recocido a ser esferoidal (ver Tabla I.1).

Tabla I.1. Características de la dureza del acero a diferentes temperaturas.

Temperatura	Producto	Característica
≈ 15°C debajo de la crítica inferior	Carburos esferoidales	Será un producto suave
Entre 30°C y 60°C debajo de la crítica inferior	Laminar	Es más duro y menos basto
Entre 50°C y 120°C debajo de la crítica inferior	Mezcla de ferrita y carburo	Mayor dureza



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Regla 2.- Para obtener un acero más suave, austenitize a una temperatura menor de 50°C arriba de la crítica y transforme a una temperatura menor de 56°C debajo de la crítica inferior.

Regla 3.- Para llevar a cabo una transformación completa se requiere una temperatura menor de 60°C debajo de la crítica inferior, esto puede ser muy largo, permita que la mayor parte de la transformación se lleve a cabo a una temperatura mayor, esto formará un producto suave y termine la transformación a una temperatura menor, donde el tiempo para que se complete la transformación es corto.

Regla 4.- Después de que el acero ha sido austenitizado, enfríelo tan rápidamente como sea posible a la temperatura de transformación con el fin de decrecer el tiempo total de la operación de recocido. Después de que la austenita se ha transformado completamente, el acero puede enfriarse rápidamente sin afectar su estructura o dureza.”

Regla 5.- Después de que el acero se ha transformado completamente, a una temperatura que produce la microestructura y dureza deseada, enfríe el acero hasta la temperatura ambiente tan rápido como sea posible, para disminuir más el tiempo total de la operación de recocido.

Estas cinco reglas aseguran un recocido exitoso y deben seguirse y tomarse en cuenta para este tipo de tratamiento térmico.”

I.1.3. Recocido de difusión o de homogeneización

Para obtener un acero homogéneo se emplea el fenómeno de la difusión. Esto se realiza para disminuir “heterogeneidad química provocada por la solidificación”. Esta heterogeneidad es la consecuencia de la segregación cristalina y en bloque. Para este tratamiento, el recocido de difusión, se generará a la temperatura más alta posible, ya que la velocidad de difusión es exponencial a la temperatura y esto dependerá principalmente de:



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- Las diferencias en concentración
- Las distancias de difusión
- La velocidad de difusión de los diferentes elementos

A una escala cristalina, los elementos solubles se separan y desaparecen rápidamente, debido a esto las diferencias entre la concentración y las distancias de difusión son pequeñas. Aunque las separaciones de los elementos solubles sean difíciles de eliminar, debido a las distancias de difusión. La aplicación de este tratamiento, ocurre cuando se desea preparar el material para forjado y laminado y este puede utilizarse para reducir simultáneamente la heterogeneidad química y mecánica de un material trabajado en caliente.

1.1.4. Recocido de ablandamiento (Esferoidización)

El objetivo de este tratamiento es generar una dureza mínima en la estructura del acero. Esta característica se utiliza para generar menos deformidades en trabajos de conformado no cortante como el doblado, el laminado en frío, etc. También es útil para trabajos cortantes como aserrar, hornear, taladrar, fresar y cepillar, cuando se trata de aceros con más de 0.5% de carbono. Para aceros suaves con contenido de carbono entre 0.1% a 0.25% de carbono, no es favorable ya que genera una superficie rugosa en los trabajos cortantes. Para obtener una estructura de carburos globulares, el material se somete a un calentamiento prolongado y es enfriado lentamente, a una temperatura justo por debajo de la temperatura crítica inferior. Esto se conoce como “recocido subcrítico”. Se requiere de un gran tiempo de permanencia en el horno para obtener la globalización total.

Existen dos métodos que pueden ser utilizados:

- Calentando el material un tiempo determinado a una temperatura por arriba de A_{C1}^2 , seguido por una recristalización isotérmica a una temperatura por debajo de A_{C1} .

² A_{C1} = Punto crítico en calentamiento (721 ó 732°C)



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- Dejando oscilar la temperatura por arriba y por debajo de A_{C1} .

Este último método da mejores resultados, pero solamente puede aplicarse a cantidades pequeñas de acero en hornos chicos, cuya inercia térmica permita dichas oscilaciones rápidas de temperatura. Básicamente los métodos que pueden aplicarse para obtener un acero con carburos globulares son:

- a) Mantener un tiempo bastante prolongado al acero a una temperatura por debajo de A_{C1} . Esta temperatura debe ser muy cercana a A_{C1} .
- b) Calentando y enfriando alternadamente a temperaturas que están un poco arriba y un poco debajo de A_{C1} .
- c) Calentando a una temperatura arriba de A_{C1} o A_{C3} ³ y luego enfriando, ya sea muy lentamente en el horno o manteniendo a una temperatura muy apenas por debajo de A_{C1} .

Enfriando a una velocidad conveniente desde la temperatura mínima a la cual todo el carbono se disuelve, para evitar que se vuelva a formar una red de carburos y luego recalentar de acuerdo a los métodos a y b, aplicable a aceros hipereutectoides conteniendo una red de carburos.

I.1.5. Recocido Isotérmico

El propósito de este tratamiento es obtener una perlita gruesa, esto se obtiene manteniendo una temperatura constante del material. Para lograrlo se necesita enfriar hasta la temperatura de transformación apropiada para obtener perlita basta con mantener esta temperatura hasta que la transformación se complete. Este tratamiento es el más recomendado para aquellos procesos en los que se requiera de un rápido enfriamiento a la temperatura de transformación y desde está a la temperatura ambiente.

³ A_{C3} = Punto crítico en calentamiento (721 – 911°C).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



I.1.6. Recocido intermedio

En este tratamiento se necesita calentar el material a una temperatura suficientemente alta con el objetivo de recrystalizar la estructura trabajada en frío y de esta forma eliminar la dureza del acero. Para este tratamiento se emplean temperaturas que van de los 595°C a los 705°C (1100 a 1300°F). El calentamiento y la permanencia de la temperatura toman alrededor de 24 horas, posteriormente se enfría lentamente dentro del horno, sin sacarla de las cajas. Toma alrededor de 40 horas todo el proceso.

I.1.7. Normalización o normalizado

Este tipo de tratamiento es conocido también como perlitización y tiene como objetivo, obtener una estructura perlítica de grano fino y distribución homogénea, la cual corresponde a las propiedades mecánicas óptimas de un acero perlítico. Este tratamiento se efectúa principalmente sobre aceros hipoeutectoides y consiste en un calentamiento arriba de A_{C3} o A_{C1} , seguido de un enfriamiento al aire.

El normalizado consiste de dos recrystalizaciones por transformación de fase: una primera recrystalización se obtiene por la transformación de la ferrita y la cementita (perlita) en austenita y la segunda recrystalización por la transformación de la austenita a ferrita y perlita. Cada transformación de fase provoca una recrystalización y una reducción del tamaño de grano. Usualmente en el normalizado, conlleva un calentamiento desde 35 a 35°C sobre la temperatura crítica $A_{C3,1}$ o A_{cm}^4 .

El tratamiento de normalizado también se utiliza para mejorar la maquinabilidad, refinar las estructuras dendríticas de piezas de fundición y refinar el grano y homogeneizar la microestructura para mejorar la respuesta de las operaciones de endurecimiento. Cuando aumenta la rapidez de enfriamiento por aire afecta en varias formas la transformación de la austenita. Debido a las cantidades de ferrita y perlita proeutectoide o cementita y perlita proeutectoide que se obtendrá a

⁴ Temperatura de transformación de austenita en cementita (este punto crítico varía desde 723°C hasta 1130°C).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



temperatura ambiente; hay menos tiempo para la formación del constituyente proeutectoide (ferrita o cementita), por lo tanto, los aceros hipoeutectoides normalizados contendrán menos cantidad de ferrita proeutectoide los aceros hipereutectoides contendrán menos cantidad de cementita proeutectoide, en comparación con los aceros recocidos (ver Figura I.1).

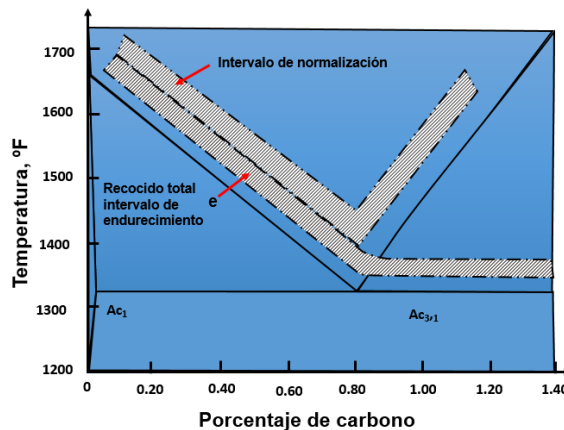


Figura I.1. Intervalo de recocido, normalizado y endurecimiento para aceros al carbono.
Fuente: Autoría propia.

En el caso de los aceros hipereutectoides, este tratamiento disminuirá la continuidad de la red de cementita proeutectoide, incluso, puede eliminarse por completo.

I.1.8. Temple o templado

Una de las características más importantes de los aceros y de mayor importancia es su capacidad de endurecerse. La dureza no es solamente importante, si no también, sus altos grados de tenacidad que se obtienen con los tratamientos térmicos. Es por estas razones que el acero debe de ser tratado térmicamente; el temple y el revenido son los tratamientos térmicos comúnmente utilizados para este fin. En el templado se debe calentar el material hasta la región de estabilidad de la austenita y mantenerlo durante un cierto tiempo a esta temperatura, después un enfriamiento continuo hasta por debajo de la temperatura de inicio de la formación de la martensita (M_s) a una velocidad tan grande de enfriamiento que la



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



transformación a perlita o vainita se inhibe y el producto de la transformación será la mertensita. El objetivo es obtener la dureza máxima para cada tipo de acero.

I.1.9. Calentamiento y temperatura de austenitización

Al igual que los tratamientos anteriores, en el temple es necesario el calentamiento del material a una temperatura a la cual se forme la austenita; la temperatura debe de ser tal, que los carburos se disuelvan así se tendrá al carbono en solución sólida intersticial dentro de la austenita para lograr el efecto de endurecimiento. Sin embargo, hay que tener cuidado en la temperatura no sea mayor a la temperatura de austenitización, ya que esto puede ocasionar que el grano crezca. Por lo anterior es recomendable calentar las piezas junto con el horno y no introducir las cuando el horno ya esté a la temperatura de austenitización. La velocidad de calentamiento se determinará con base en los siguientes factores:

- Masa del material que se va a calentar
- Velocidad a la que el material puede absorber el calor
- La temperatura a la que se desea calentar
- La temperatura y transferencia de calor características del medio de calentamiento

Uno de los aspectos en los que se tiene que tener precaución en el calentamiento, son la oxidación y la descarburización. Tanto el decapado como la descarburización son indeseables, ya que esto ocasiona que se estropeen los acabados en las superficies de las piezas y por consecuencia una pérdida de la dureza en la superficie. Es importante tener presente que para todo tratamiento térmico la seguridad en la práctica se basa en un calentamiento relativamente lento y uniforme hasta la temperatura de austenitización.

En el tratamiento de temple se deben de cuidar los siguientes aspectos:

- La máxima temperatura alcanzada en toda la sección
- La uniformidad de temperatura de la pieza



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- El tiempo de permanencia a la temperatura de austenitización

Estos aspectos que influyen en el comportamiento de una pieza de acero, en relación con su velocidad de calentamiento son:

- La conductividad térmica del acero
- La naturaleza de la atmósfera del horno
- El espesor de la sección

I.1.10. Medios de temple

Para obtener los resultados esperados, es importante tener en cuenta las características del medio de temple, así como de la habilidad del acero para endurecerse. Es por eso que los resultados pueden variar si hay cambios en la composición del acero o la agitación, temperatura y medio de temple. La velocidad de enfriamiento, principalmente dependerá de (ver Figura I.2):

- El calor específico y el poder de conducción de calor del acero
- La masa, forma y estado superficial de la pieza
- El llamado “poder de enfriamiento” del medio del temple
- Temperatura del medio de temple

Para poder determinar el medio de enfriamiento en el temple, hay que tener en consideración, la masa, la forma y el acabado superficial de la pieza; estos se determinan por el diseño de la pieza y por lo tanto el medio de temple depende de aspectos como:

- Calor específico
- Conductividad calorífica
- Viscosidad
- Calor de evaporación o de disociación
- Formación de capas gaseosas aislante



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA

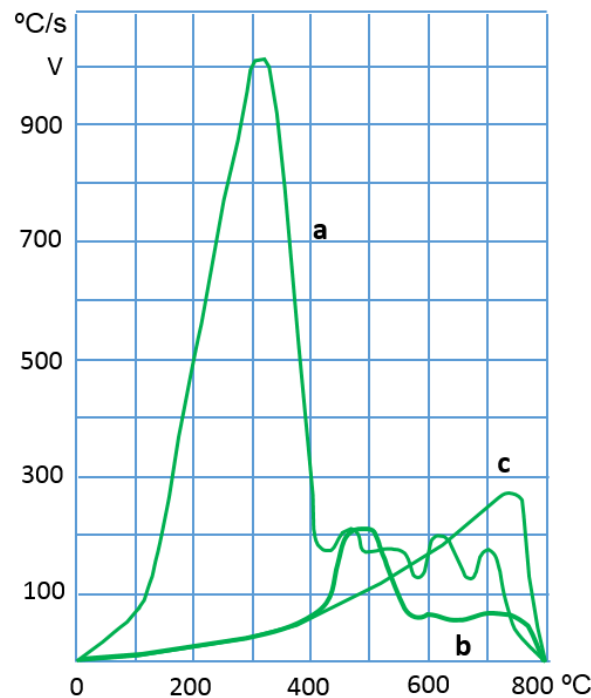


Figura I.2. Representación esquemática de la velocidad de enfriamiento V en función de la temperatura instantánea, para una esfera de plata de 20 mm de diámetro, templada desde 800°C en: (a) agua a 40°C; (b) aceite mineral a 40°C; (c) baño de sal a 200°C.
Fuente: Autoría propia.

En los medios de temple donde el enfriamiento ocurre principalmente por conducción o convección, como el aire, aire a presión, baños de metal o de sal fundidos, en general es rápida, inmediatamente después del contacto entre la pieza y el medio de temple. Para los medios de soluciones acuosas y aceites, la velocidad de enfriamiento es más complejo. En la Figura I.2 se representa la velocidad de enfriamiento en distintos medios.

Los medios de temple industriales en escala de disminución de la severidad del temple son:

- Solución acuosa al 10% de cloruro de sodio (Salmuera)



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- Agua
- Sales fundidas
- Aceites
- Aire

I.1.11. Mecanismos de enfriamiento durante el temple

En el tratamiento térmico de temple, la estructura, dureza y resistencia están determinadas por las velocidades de enfriamiento. Si la velocidad es mayor se obtendrá una microestructura completamente martensítica, y si la velocidad es menor la microestructura formada puede ser vainita o perlita:

- Velocidad > Microestructura Martensítica \Rightarrow Endurecimiento Total
- Velocidad < Microestructura Vainita o Perlita \Rightarrow Endurecimiento Parcial

En la extracción del calor de los templados, se reconocer 4 etapas:

Etapa A': Etapa de conducción inicial del líquido. - En esta etapa se forman burbujas de vapor que envuelven la pieza, su tiempo de duración aproximadamente es 0.1 segundos.

Etapa A: etapa de enfriamiento por medio de una capa de vapor

En esta etapa se genera una capa de vapor continua, delgada y estable que rodea la pieza, esto ocasiona que el medio se vaporice ya que la pieza se encuentra a una temperatura alta.

Etapa B: Etapa de enfriamiento por transporte de vapor

Cuando el metal ha reducido su temperatura, la capa de vapor ya no es estable, esto ocasiona que el medio de temple provoque una violenta ebullición. Esta es la etapa de enfriamiento más rápido.

Etapa C: Etapa de enfriamiento por medio del líquido



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Cuando la pieza iguala la temperatura de ebullición del medio de temple, debajo de esta temperatura se detiene la ebullición e inicia el enfriamiento por conducción y convección.

I.1.12. La temperatura del medio de temple

La temperatura del medio de temple, tiene una afectación al momento de extraer el calor. Conforme aumenta la temperatura de temple, la velocidad de enfriamiento disminuye, ya que al estar más cercano a su punto de ebullición se necesita menos calor para formar la capa de vapor. Entre mayor sea la temperatura del medio de temple, menor es la velocidad de enfriamiento.

Esto aplica principalmente para el agua, salmuera y aceite. La Figura I.3, muestra dos curvas de enfriamiento para muestras templadas en agua a 24°C y 52°C sin agitación; como se puede ver, el temple en agua a 24°C requiere de menos tiempo para enfriar la muestra, siendo cada vez mayor la diferencia para temperaturas bajas.

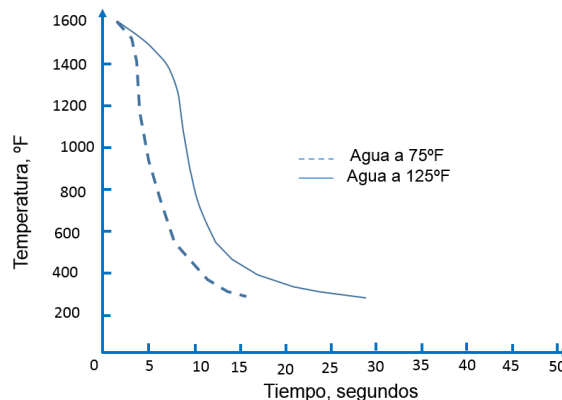


Figura I.3. Curvas de enfriamiento obtenidas en el centro de muestras templadas en agua a temperaturas de 75°F (24°C) y 125°F (52°C) sin agitación.
Fuente: Autoría propia.

Cuando el medio a aplicarse es aceite existen dos factores que se deben tomar en cuenta los cuales son:



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



1. Conforme la temperatura del medio aumente, va disminuyendo la velocidad de enfriamiento; sin embargo.
2. Al aumentar la temperatura del aceite, este se hace más fluido por lo que aumenta su rapidez de conducción a través del líquido.

I.1.13. Severidad de templado

Para poder expresar la severidad del templado y brindar un valor a los medios de temple, se utiliza la letra “H”, su valor patrón es $H = 1.0$ para el agua en estado estático y se parte de aquí para asignarle valores a los otros medios, como se muestra en la Tabla II.2.

Tabla I.2. Valores típicos de coeficiente H designando la severidad de templado (Valor H).

Agitación	Aceite		Agua		Salmuera	
	mm^{-1}	pulg^{-1}	mm^{-1}	pulg^{-1}	mm^{-1}	pulg^{-1}
Ninguna	0.0098-0.0118	0.25-0.30	0.0354-0.394	0.9-1.0	0.0787	2
Suave	0.0110-0.138	0.30-0.35	0.0394-0.0433	1.0-1.1	0.0787- 0.0866	2.0-2.2
Moderada	0.0135-0.0157	0.35-0.40	0.0472-0.0512	1.2-1.3		
Buena	0.0157-0.0197	0.40-0.5	0.0551-0.0591	1.4-1.5		
Fuerte	0.0197-0.0315	0.5-0.80	0.0630-0.0787	1.2-2.0		
Violenta	0.0315-0.0433	0.80-1.1	.1575	4	0.1969	5

I.1.14. Elección del medio de temple

Para obtener mejores resultados en el temple, conviene someter al acero a una velocidad de enfriamiento superior a la crítica, esto hará que quede una estructura martensítica y así se evitarán las grietas y deformaciones en el material. Cuando se



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



enfrian las piezas rápidamente, siempre existe el riesgo de generar tensiones, ya que se enfría más rápidamente la superficie que dentro de la pieza.

Cuando el enfriamiento es lento, es más uniforme y, por lo tanto, se tiene menos riesgo de generar grietas y deformaciones. Las velocidades críticas, varían de un acero a otro, por ejemplo, los aceros al carbono, requieren de velocidades de enfriamiento mayores. En cambio, los aceros especiales, sus velocidades de enfriamiento son menores. Para ellos, se pueden seguir las siguientes reglas:

- a) Aceros al carbono, piezas de más de 5mm de espesor y aceros de baja aleación en espesores de 25 mm, se deben temprar en agua, debiendo tener ésta una temperatura entre 15° y 20°C, no debiendo sobrepasar los 30°C.
- b) Para los aceros antes citados, en espesores inferiores a 5 o 10 mm aproximadamente y todos los aceros de alta aleación, el temple debe realizarse en aceite, estando éste entre 30°C y 60°C para obtener mejores resultados.
- c) Los aceros de muy alta aleación se templan al aire. El fabricante suele señalar en sus catálogos o tablas el medio de enfriamiento que debe emplearse para el temple de cada acero, conviene tener presente que existen excepciones a las normas generales.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



I.1.15. Comparación de los medios de temple

En la Tabla I.3 se muestran los medios de temple para aceros que más se utilizan en la industria.

Tabla I.3. Ventajas y desventajas de los medios de temple.

Medio de Temple	Ventaja	Desventaja
Agua	Más económico. No genera contaminación o daño a la salud. Rompe escamas de óxido en la superficie.	Se tiene que cuidar la temperatura, ya que si es superior a 30° C disminuye la velocidad de enfriamiento, dando como resultado una dureza mal distribuida, esfuerzos desfavorables que ocasionan distorsiones y agrietamientos.
Salmuera	La velocidad de enfriamiento es mayor que el agua. Menor control en la temperatura. Menos manchas.	Se requiere protección mediante un recubrimiento por la naturaleza corrosiva Se requieren de equipos de extracción de vapores corrosivos. El costo es mayor.
Aceite	Existen menos riesgos de sufrir alguna distorsión o agrietamiento.	Hay pérdida del medio por el uso Debe de tener alta temperatura de inflamación y combustión para evitar humo o se llegue a inflamar.

I.1.16. La templabilidad

La capacidad que tiene un acero de endurecer a profundidad por medio del temple se conoce como templabilidad. Al someter un acero al tratamiento térmico de temple, es la superficie la que sufre la mayor velocidad de enfriamiento y va disminuyendo hacia el centro, por lo que la formación de martensita es únicamente en la parte que logro sobrepasar “la velocidad crítica” de enfriamiento. La velocidad



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



de enfriamiento de la pieza está determinada por la relación entre masa y superficie y es función del diámetro de la pieza. La templabilidad de un acero depende de:

1. La estabilidad de la austenita y de la nucleación durante la transformación.
2. La estabilidad dependerá de los elementos de aleación, así como del carbono que se extiende en la zona.
3. La descomposición o transformación de la austenita ya que esta influye por los límites de grano y carburos no disueltos.

Por lo tanto, la dureza máxima de un acero depende del contenido de carbono correspondiente a la concentración eutectoide, aunque se realice en las mismas condiciones de temple. Por lo que un contenido constante de carbono aumentará la profundidad de templado por una austenitización a temperaturas superiores.

1.1.17. El revenido del acero

Los aceros endurecidos carecen de una aplicación práctica por la fragilidad que se genera en ellos, esta característica surge por la formación de martensita y lo que genera esfuerzos internos, por lo que es necesario hacer una descarga de esfuerzos con el fin de eliminarlos, ese es el objetivo del revenido y así se puede mejorar la ductibilidad y la tenacidad del acero. Para ello se calienta el acero endurecido a una temperatura debajo de la crítica inferior A_{C1} y enfriarlo a una velocidad conveniente.

Las temperaturas son de 200°C a 450°C (400°F a 800°F), esto representa un límite entre las aplicaciones que requieren de dureza y aquellas que requieren tenacidad. Esto ocurre ya que la martensita es una solución sólida supersaturada de carbono, al someter la pieza a cierta temperatura, se le suministra energía, la cual es aprovechada por los átomos de carbono difundiendo fuera de la martensita, los cuales precipitan como carburo y el hierro como ferrita.



I.2. Tratamientos térmicos especiales

I.2.1. Austemplado

El austemplado es también conocido como austempering, temple diferido ó temple bainítico, este tratamiento consiste en calentar el acero a una temperatura ligeramente superior a la crítica, seguido de un enfriamiento rápido en un baño de sales, manteniendo a una temperatura constante el tiempo suficiente para convertir la austenita en bainita. La temperatura del baño debe ser mayor a la temperatura del punto M_s , esto es entre 250°C a 550°C. La ventaja que se tiene en este tipo de tratamiento es la ausencia de esfuerzos internos y grietas microscópicas que llegan a producirse en los temples ordinarios. Así también la tenacidad es más elevada, cuenta con mayor ductibilidad y existe menos riesgo de generar distorsiones o fisuras. Una de las limitaciones es el tamaño de las piezas ya que solamente se aplica a secciones para evitar transformación a perlita, es por ello que se aplica a piezas de espesor menor o igual a ½ pulgada.

I.2.2. Martemplado

Primero se efectúa calentando el acero y manteniéndolo a una temperatura por arriba de la temperatura crítica superior A_3 , durante un tiempo suficiente para su completa austenitización y enfriándolo luego en un baño de sales fundidas, cuya temperatura suele oscilar entre 200°C y 300°C y debe ser superior a la temperatura del punto M_s . El acero debe permanecer en el baño de sales el tiempo suficiente para conseguir que toda la pieza, alcance e iguale la temperatura del baño, enfriándose luego la pieza al aire. De esta forma se obtiene una estructura martensítica con muy pocos esfuerzos internos. Cuando convenga disminuir la dureza o resistencia obtenida, se puede dar posteriormente al acero un revenido, para obtener martensita revenida. El objetivo de este tratamiento es evitar las deformaciones y tensiones internas, sin embargo, está limitado a piezas que no sean grandes.



I.2.3. Temples interrumpidos

Existen dos tipos de temples interrumpidos:

- a) **Temple interrumpido en agua y aceite.** Se baja la temperatura de la pieza generalmente hasta unos 300°C ó 400°C , enseguida y rápidamente se mete el acero en aceite, sin que antes haya tenido lugar un equilibrio de temperaturas, entre el núcleo y la superficie del acero. Su objetivo es evitar, que las diferencias de temperaturas en el acero sean demasiado grandes durante la transformación de la austenita en martensita, lo que evita que se desarrollen esfuerzos que produzcan deformaciones y grietas
- b) **Temple interrumpido en agua y aire.** En este tratamiento se interrumpir el enfriamiento de un acero en agua, sacándolo al aire cuando la temperatura del acero haya bajado hasta unos 250°C . Esto tiene la ventaja de que se igualan las temperaturas en diferentes zonas y se evitan deformaciones y agrietamientos. También se practica en aceite y después al aire.

I.2.4. Hornos utilizados para los tratamientos térmicos

- a) **Hornos de atmósfera controlada.** Este tipo de hornos genera una atmósfera gaseosa, esto protege las piezas contra la oxidación y la descarburización a temperaturas elevadas, las cuales se encuentran en el rango de 780°C a 940°C . A través de un sensor que determina el contenido de carbono, se balancea la atmósfera con el porcentaje de carbono del acero obteniéndose superficies limpias. Se emplean para los siguientes tratamientos: Recocido, normalizado, relevado de esfuerzos, temple y revenido, cementado etc. Sin embargo, sólo son útiles para procesar lotes grandes de piezas (generalmente más de 200 kg).
- b) **Hornos de baños de sales.** Estos utilizan diversos rangos de temperaturas, que van desde 140°C a 1200°C ; además, de tratar lotes pequeños o grandes. Su control es delicado, pues depende de un operador experimentado. Dimensionalmente son muy estables, sin embargo, si se desea evitar



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



cualquier tipo de corrosión en la superficie, no son recomendables, ya que, en componentes con perforaciones y cavidades profundas o intrincadas, las sales son difíciles de remover. Se utilizan para realizar los siguientes tratamientos térmicos: recocido, normalizado, relevado de esfuerzos, cementado, carbonitrurado, temple y revenido, etc.

- c) **Hornos de vacío.** Estos hornos resuelven el problema de la oxidación y la descarburización superficial de una forma muy eficiente. A través de una profunda succión, se desaloja casi todo el aire que podría oxidar la superficie durante el tratamiento térmico. Una vez logrado el vacío entre las resistencias y la pieza, comienza el calentamiento por medio de una lenta radiación. Después el temple se realiza con nitrógeno a una presión de hasta 6 bars. Las temperaturas máximas de estos hornos son de hasta 1260°C empleándose para los siguientes tratamientos: recocido, normalizado, relevado de esfuerzos, temple y revenido, sinterizado, etc.
- d) **Hornos semicontinuos.** Estos hornos realizan procesos a temperaturas en el rango de 780 a 900°C de forma semicontinua. Se tratan piezas pequeñas a granel como flejes, tornillos, clavos, pijas, etc. Se utilizan para temple y revenido, carburización y carbonitruración.
- e) **Reactores criogénicos.** En estos equipos se realizan tratamientos a temperaturas bajo cero, Figura I.4. La temperatura se hace descender lentamente con ayuda de hielo seco, nitrógeno gaseoso y nitrógeno líquido. Se utilizan básicamente para lograr la transformación de la austenita retenida en martensita, especialmente en aceros de alto carbono y aceros para herramienta.



Figura I.4. Reactor criogénico. Fuente: Pfaudler, 2018.

I.3. Tratamientos termoquímicos en la industria

Los principales tratamientos termoquímicos que se realizan en la industria son los siguientes:

Nitruración. Es un procedimiento de endurecimiento superficial en la que, por la absorción de nitrógeno, se consiguen durezas extremas en la periferia de la pieza, lo que está asociado a la formación de nitruros de diversos elementos constituyentes de la aleación nitrurada en su mayor parte, aceros.

Carburización (cementación). Consiste en aumentar el contenido en carbono en la superficie de las piezas de acero, (usualmente de bajo carbono), rodeándolas con un medio carburante, y manteniendo todo el conjunto, durante un cierto tiempo, (del orden de varias horas) a elevada temperatura (comúnmente entre 800 y 950°C). Posteriormente, en muchas ocasiones, se templan las piezas y se puede producir,



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



con ello, una gran dureza superficial, asociada a la presencia de martensita en la capa superficial lograda.

Carbonitrurado. Este tratamiento consiste en una combinación entre la carburización y nitruración, es decir, que por difusión se aportan simultáneamente carbono y nitrógeno. Las piezas se calientan a temperaturas próximas a 850°C y luego se enfrían en forma adecuada para obtener gran dureza en la zona superficial con buena tenacidad en el centro.

Borurización. Es el recubrimiento de una capa superficial del acero con boro, adquiriendo una alta dureza, (unidades Vickers) en el rango de 1800 a 2000 HV, (lo que está ligado, en el caso de los aceros, a la formación de boruros FeB y/o Fe_2B), además, es resistente al desgaste y a la corrosión en distintos medios.

Aluminización (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, especialmente.

Cromizado. Así como la aluminización y varios de los tratamientos anteriormente mencionados, este proceso se puede realizar en medios sólidos, líquidos o gaseosos. En el caso del cromizado, estos medios habitualmente contienen cloruro de cromo, CrCl_2 . Normalmente, el proceso se efectúa a temperaturas entre 900 y 1000°C y con permanencia a esta temperatura, de unas 10-12 horas.

Siliciuración. Es el proceso de saturación de la capa superficial de la pieza con silicio, se puede efectuar en medios sólidos, líquidos o gaseosos que contengan tetracloruro de silicio (SiCl_4).

I.4. Tratamiento termoquímico de borurización

I.4.1. Generalidades y técnicas del tratamiento termoquímico de borurización

La borurización es un tratamiento termoquímico controlado por la difusión de átomos de boro que modifica las propiedades de un material (dureza, resistencia al



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



desgaste, entre otras), el cual puede ser ferroso o no ferroso. Dado a que se trata de un proceso difusivo, las variables que se pueden controlar son: tiempos de exposición, temperaturas y potencial del boro el cual está relacionado con el área de contacto efectiva sobre la superficie de la muestra. Con la borurización se puede dar solución a un gran número de problemas en servicio de materiales sometidos a estados de desgaste adhesivo, abrasivo, corrosivo, y la combinación de estos.

El proceso implica el calentamiento del material en un rango de 973 K a 1273 K, durante 1 a 12 horas, en contacto con un medio de borurización adecuado: sólido (polvo o pasta), líquido (baño en sales electrolítico e inmersión), gaseoso, por plasma, por lecho fluidizado, y además de la borurización multicomponental. La primera propuesta para la difusión de boro en un acero se realizó en 1895 por (Matuschka, 1980). Moissan H sugirió que los aceros podrían ser borurados. Posteriormente, en Rusia se llevó a cabo la primera aplicación de este tratamiento, y fue empleada para la perforación de pozos profundos (Meléndez et al., 1993). Actualmente, es posible producir boruros apropiados en la superficie de diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas.

Usualmente, para llevar a cabo la borurización se utilizan agentes borurantes. Las mezclas más usadas se componen de boro en estado sólido, líquido y gaseoso. En la Tabla I.4 se enlistan los agentes borurantes conocidos y procesos, así como también los compuestos borurantes. Los procesos se basan en reacciones químicas o electroquímicas entre los compuestos y el material base que está siendo tratado.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Tabla I.4. Agentes borurantes y su composición empleados en diferentes procesos que tratan con reacciones químicas (Matuschka, 1980).

Estado del agente borurante	Composición	Proceso
Gaseoso	BF_3 , BCl_3 puro o con hidrógeno	En la temperatura de tratamiento, los agentes borurantes gaseosos se distribuyen sobre las probetas calentadas por inducción o dentro de un horno.
	B_2H_6 + hidrógeno	
	$(\text{CH}_3)_3\text{B}/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$	
Líquido	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaCl}/\text{B}_2\text{O}_3$	Electrolisis, piezas catódicas, ánodo grafito o platino.
	$\text{HBO}_2 + \text{NaF}$	
	Boro o compuestos de boro sólido en fluoruros fundidos	Electrolisis, piezas catódicas, ánodo formado por agentes borurantes en fluoruros fundidos.
	$\text{B}_4\text{C} + \text{NaCl}/\text{BaCl}_2 + \text{NaBF}_4$	Inmersión en sal fundida.
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{B}_4\text{C}$	
	Soluciones acuosas de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Calentamiento por inducción en la solución acuosa.
Sólido	$\text{B}_4\text{C} + \text{Na}_3\text{AlF}_6$ + silicato de Etilo	En caja, con o sin atmósfera inerte; en mufla convencional.
	Ferro boro + Na_3AlF_6 + silicato de sodio	Pasta, requiere de atmósfera inerte en la cámara de la mufla.
	Boro amorfo + activador	A través del calentamiento dentro de una mufla. Empaquetamiento de la pieza en polvo o (parcialmente) en pasta.
	Ferro boro + activador	
	B_4C + activador	



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



I.4.2. Borurización en polvo e Influencia del B_4C , KBF_4 y SiC , en las mezclas borurantes

El método de la borurización en polvo es uno de los métodos más comunes para el tratamiento termoquímico de borurización. El método consiste en introducir la pieza a borrar en una caja de acero resistente al calor sellada, que en su interior contenga una mezcla borurantes en polvo. Es un procedimiento altamente ventajoso ya que es muy fácil de llevar a cabo y de relativa seguridad, además el método no requiere la inducción en la cámara del horno de atmósfera inerte (Matuschka, 1980).

El carburo de boro (B_4C), es el agente donador de boro en algunos procesos de borurización en estado líquido (inmersión en sal fundida) y sólido. La Tabla I.5, muestra algunas propiedades de las sustancias borurantes en estado sólido.

Tabla I.5. Propiedades de los agentes borurantes en estado sólido.

Nombre	Formula	Peso molecular	Contenido atómico de boro (%)	Punto de fusión (K)
Boro amorfo	B	10.82	95-97	2323
Ferro boro	---	---	17-19	---
Carburo de boro	B_4C	55.29	77-28	2723

Actualmente el carburo de boro es uno de los donadores de boro que se encuentra disponible en el mercado, con una buena calidad y relativamente a bajo precio. (Martini et al., 2004) en sus investigaciones realizaron tratamientos de borurización sobre muestras de 99.9% de hierro puro, a $850^{\circ}C$ durante 15 h de tiempo de exposición, con tres mezclas con diferentes potenciales de boro, mismos que se muestran en la Tabla I.4 de los antecedentes de este trabajo, observaron que al emplear la mezcla de bajo potencial de boro compuesta por 10% de B_4C como agente donador de boro y 90% de SiC como diluyente, la considerable disolución



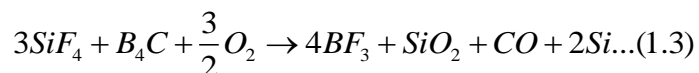
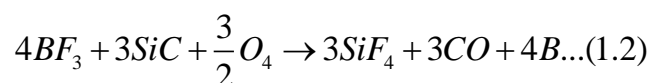
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



del carburo de boro con el carburo de silicio, reduce el potencial de boro y permite las primeras etapas de crecimiento de la fase Fe_2B ; La mezcla de potencial intermedio (100% B_4C), permite el crecimiento de una sola fase de mayor espesor que la obtenida con la mezcla de bajo potencial. La mezcla de alto potencial compuesta de 90% B_4C y 10% KBF_4 , extiende la investigación a los subsecuentes estados de crecimiento, los cuales están asociados con la formación de capas boruradas polifásicas y más gruesas.

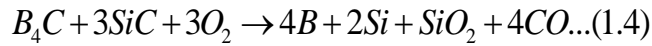
El fluoborato de potasio (KBF_4) se emplea como activador, al igual que el fluoborato de sodio (NaBF_4) y el fluoborato de amonio $(\text{NH}_4)_3\text{BF}_4$, en compañía con otros agentes que cumplen diversas funciones en la mezcla, por ejemplo, NH_4Cl , Na_2CO_3 , BaF_2 , y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Matuschka (1980), menciona que los fluoboratos son especialmente aptos y útiles para la formación de capas a bajas temperaturas de borurización y tiempos de ciclo cortos; debido a que la energía de disociación es baja, son un aporte de boro y son sustancias que inducen la reacción de boro en el sustrato para la formación de boruros.

A pesar del éxito del método de borurización en polvo de evitar la capa de dos fases, y no obstante varios esfuerzos de investigación dedicados, el mecanismo que conduce a la formación de la capa de boruro de hierro de fase única, sigue siendo difícil de demostrar. (Chatterje-Fischer, Ruth; citado por Spencee y Makhoulf, 2005), Mareels y Wetterich sugieren que el proceso ocurre de acuerdo a la secuencia de reacciones presentadas en las ecuaciones (1.1) – (1.4), pero no todos los investigadores están de acuerdo.





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA

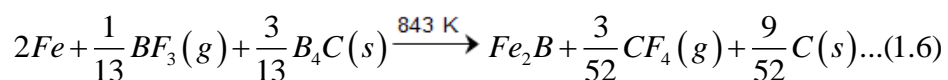
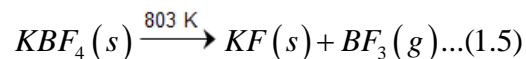


Spencee y Makhlouf (2005), proponen un mecanismo alternativo para la formación de una fase sencilla de la capa Fe_2B sobre el substrato de acero; el mecanismo es soportado con un análisis termodinámico, análisis diferencial térmico, difracción de rayos X, microscopia óptica y electrónica, y análisis de energía dispersa por rayos X. Más aun el rol de cada uno de los ingredientes del fluoborato de potasio en el empaquetamiento fue definido y los factores que determinan la química de las capas de boruro de hierro resultantes fueron identificados.

Una revisión de la información disponible sobre la borurización por empaquetamiento revela lo siguiente:

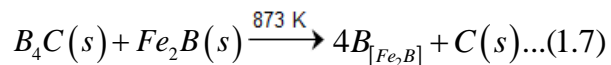
- La capa Fe_2B se forma con un potencial de boro relativamente bajo (Pengxun, 1992) entre la capa FeB “cuando se presenta” y el substrato de acero. La baja difusividad del boro en FeB limita el flujo del boro en el acero y desencadena el crecimiento preferencial de Fe_2B .
- La concentración de carburo de boro en la mezcla afecta el tipo de capa de boruro que se forma (Matuschka, 1980; Orrin y Schaber, 1962; Chatterjee-Fischer, Ruth; Pengxun, 1992; citados por Spencee y Makhlouf, 2005); por lo tanto, se puede asumir que el B_4C es un participante activo en el mecanismo de reacción.

Esta información es usada para postular un mecanismo para la activación del fluoborato de potasio en la borurización por empaquetamiento de un acero. El mecanismo consiste de los tres pasos descritos por las ecuaciones. (1.5) – (1.7) (Spencee y Makhlouf, 2005).





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Liberación del trifluoruro de boro (BF_3) - ecuación (5): El primer paso en el proceso de borurización por empaquetamiento es la liberación del BF_3 gas a baja temperatura (803 K). Una vez liberado, el gas de BF_3 es libre para reaccionar con cualquiera de los otros ingredientes del empaquetamiento, así como con el acero. El análisis termodinámico demostrará que una reacción directa con el acero o con el carburo de silicio no es favorecida energéticamente.

Formación de boruro de hierro – ecuación (6): La formación del boruro de hierro sobre la superficie del acero es causada por una reacción entre el trifluoruro de boro, carburo de boro y el hierro. La capa de boruro inicial que se forma es Fe_2B , y una vez formada, se convierte en una barrera que separa al acero de los demás ingredientes del empaquetamiento y arresta la reacción entre el empaquetamiento de polvo y el acero. Ya que, el gas de trifluoruro de boro no puede reaccionar directamente con la capa de boruro de hierro, la capa borurada continúa creciendo por diferentes medios.

Crecimiento de la capa de boruro de hierro – ecuación (1.7): El análisis termodinámico, así como datos teóricos, muestran que la capa de boruro de hierro crece por la reacción entre el boruro de hierro y el carburo de boro. Esta reacción resulta en la formación de carbono y boro. Ambos tipos de boruros de hierro, FeB y Fe_2B , pueden formarse; sin embargo, hay una evidencia experimental que la concentración de boro libre y la superficie del acero dicta cual compuesto de boruro de hierro crecerá. (Pengxun, 1992).

El boro de la fase Fe_2B , reacción de la ecuación (1.7), es apto para difundir a través de la capa Fe_2B hasta que llega a la interface Fe_2B /acero. Si la concentración de boro en el exterior de la capa Fe_2B permanece alrededor de 9% másico, la fase Fe_2B continúa creciendo. De otra manera, si la concentración de boro en el exterior de la capa Fe_2B alcanza aproximadamente al menos 16% másico, se forma FeB y



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



crece en la parte superior de la capa Fe_2B resultando un sistema constituido por dos fases. El exceso de boro que difunde en el acero forma la zona de difusión directamente debajo de la capa borurada (Sinha, 1991).

Validación del mecanismo propuesto: El análisis termodinámico junto con los experimentos específicamente diseñados fueron usados para confirmar el mecanismo propuesto por Spencee y Makhoulf (2005), el cual se describe a continuación.

Análisis termodinámico: La variación neta de entropía asociada a una reacción, ΔS_{Net} , está definida por:

$$\Delta S_{\text{Net}} = \Delta S_{\text{Sys}} + \Delta S_{\text{Surr}} \dots (1.8)$$

En la ecuación (1.8), ΔS_{Sys} denota el cambio de entropía del sistema y ΔS_{Surr} denota el cambio de entropía de los alrededores. La ecuación (1.8) se puede emplear para evaluar o no una reacción que actuará de forma espontánea, ΔS_{Net} debe ser positiva. Este criterio es aplicable cuando el sistema y sus alrededores son a presión constante, de manera que,

$$dH = \partial Q_p \dots (1.9)$$

en la ecuación (1.9), H denota la entalpia del sistema y Q_p denota el calor molar a presión constante. Si los alrededores del sistema se comportan de manera reversible e isotérmica, se tiene entonces que,

$$\left. \begin{array}{l} \partial Q_{\text{Surr}} = -\partial Q_{\text{Sys}} \\ y \\ dH_{\text{Surr}} = -dH_{\text{Sys}} \end{array} \right\} \dots (1.10)$$

combinando ecuación (1.9) con $dS = (\partial Q/T)$ y reconociendo que los rendimientos $T = T_{\text{Surr}}$,



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



$$\partial S_{Surr} = \frac{\partial Q_{Surr}}{T_{Surr}} = \frac{\partial Q_{Sys}}{T_{Surr}} = \frac{dH_{Sys}}{T_{Surr}} \dots (1.11)$$

sustituyendo la ecuación (1.11) en la ecuación (1.8) queda,

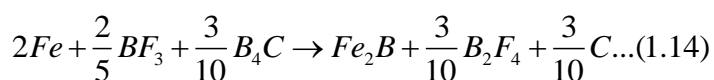
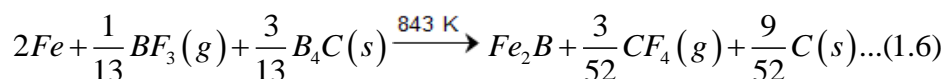
$$\partial S_{Net} = dS_{Sys} - \frac{dH_{Sys}}{T_{Surr}} > 0 \dots (1.12)$$

eliminando el subíndice "Sys", y reinvertiendo el signo de la desigualdad,

$$dH - TdS < 0 \dots (1.13)$$

la expresión $dH - TdS$, y por lo tanto, $\Delta H - T\Delta S$ está relacionado con el cambio en la función de la energía libre de Gibbs, ΔG , a temperatura constante por $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ lo que implica que, para que una reacción tenga lugar, la energía libre de Gibbs total del sistema debe reducir su valor por la reacción, es decir, este criterio se utiliza para evaluar la validez de las reacciones que componen el mecanismo propuesto. Sin embargo, con el fin de simplificar el análisis, se supone que los cambios de entalpía y de entropía de los elementos y compuestos en las reacciones son constantes con la temperatura. Aunque esta suposición no es del todo válida, los errores introducidos son pequeños y no afectan el análisis.

También se demostró que a bajas temperaturas la disociación de KB_4 estimula la formación de Fe_2B , y BF_3 producto también de esta disociación reaccionará con los otros agentes de la mezcla. Las reacciones probables que explican este mecanismo están expresadas en las ecuaciones (1.6) y (1.14), que energéticamente son favorables (Spencee y Makhoulouf, 2005).





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Es importante recordar que también se establece que la formación de FeB ó Fe_2B a elevadas temperaturas depende principalmente del potencial de boro, cuando la concentración de boro en la superficie es menor al 9% másico, se formará Fe_2B ; si el contenido en equilibrio es superior a 16 % másico, se formará FeB . Sin embargo, el potencial de boro se puede ver favorecido por otros factores. Por ejemplo, el carburo de silicio (SiC) diluye el carburo de boro, y por lo tanto ayuda a mantener baja la concentración de boro libre. Además, el carburo de silicio previene el apelmazamiento y sinterización de los ingredientes del empaquetamiento. La alúmina (Al_2O_3) también es empleada en algunos procesos de borurización como diluyente (Sinha, 1991).

I.4.3. Mezclas borurantes comerciales

Comercialmente es posible encontrar polvos de carburo de boro con las siguientes composiciones (Sinha, 1991):

- 5% B_4C , 90% SiC , 5% KBF_4
- 50% B_4C , 45% SiC , 5% KBF_4
- 85% B_4C , 15% Na_2CO_3
- 95% B_4C , 5% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
- 84% B_4C , 16% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Los agentes borurantes de mayor importancia industrial son los basados en carburo de boro activo. Se pueden adquirir en forma de polvo fino, con granos de varios tamaños, así como en pasta. Los agentes borurantes se enumeran en la Tabla I.4, presentada anteriormente.

I.4.4. Características de las capas boruradas, su morfología, propiedades fisicoquímicas y mecánicas

La estructura de un boruro está determinada por el tamaño relativo de los átomos de boro y los del metal en el que se difunde, así como su fuerte tendencia a combinarse entre ellos.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



El boro es altamente soluble en metales que tienen un volumen atómico pequeño, tales como materiales aleados con hierro o hierro puro. De acuerdo con el diagrama de fases hierro-boro (Figura I.5), se presentan dos tipos de boruros: FeB y Fe₂B, con un porcentaje de peso en boro aproximado de 16.23 y 8.83% respectivamente.

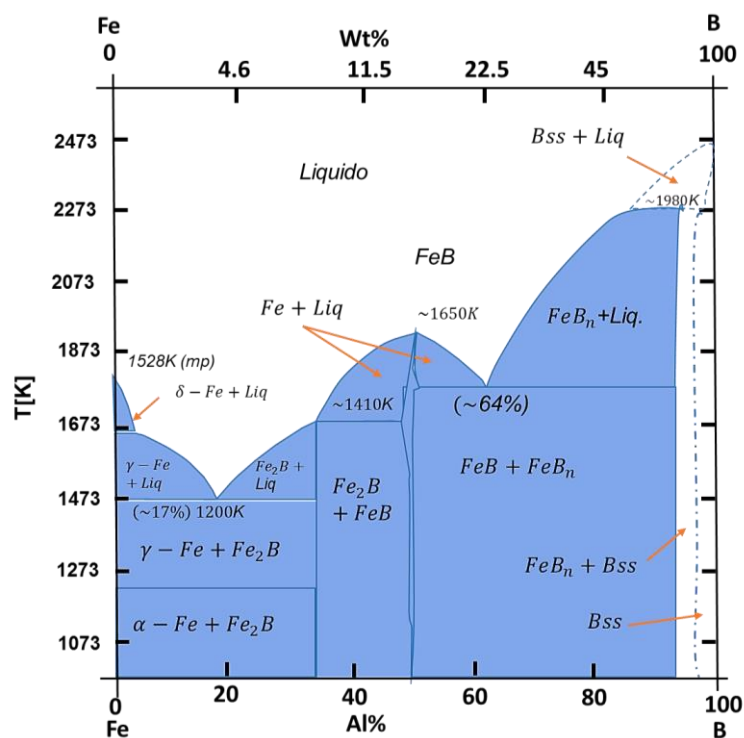


Figura I.5. Diagrama de fases del sistema binario Fe-B. **Fuente:** Autoría propia.

La estructura cristalina para la fase FeB es ortorrómbica, y el boruro de hierro Fe₂B presenta una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (ver Figuras I.6 a) y b)).

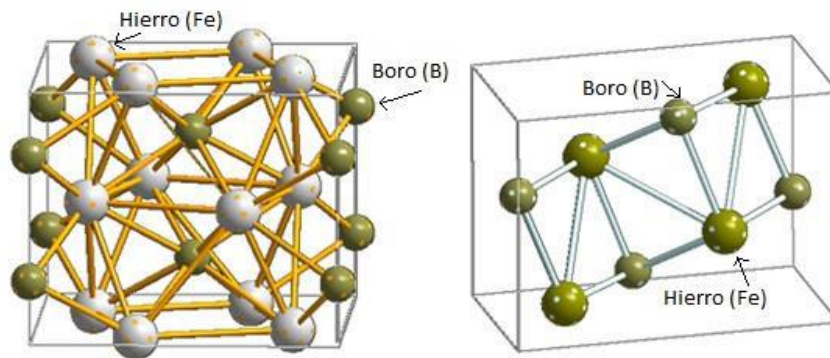


Figura 1.6. Representación esquemática de las celdas unitarias de los boruros de hierro a) tipo Fe_2B , b) tipo FeB . **Fuente:** Autoría propia.

1.4.5. Morfología de las capas boruradas

Kunst y Schaaber (Matuschka, 1980), desarrollaron un sistema de evaluación, el cual permite identificar el tipo de capa formada en la superficie de materiales ferrosos, haciendo hincapié, igualmente, en la morfología de la interfaz de crecimiento (ver Figura 1.7). Organizaron la formación de las posibles capas en diferentes grupos, de acuerdo con su composición y le asignaron una letra para identificar cada grupo.

Los tipos de capas se caracterizan de la siguiente forma:

- A: Capa única, exclusivamente FeB .
- B: Capa de dos fases FeB y Fe_2B (capa completa).
- C: Capa de dos fases, la capa FeB es más delgada que en la capa de dos fases FeB y Fe_2B .
- D: Capa de dos fases, pero solo FeB aislada y aserrada.
- E: Única capa, exclusivamente Fe_2B , aserración más marcada.
- F: Única capa, fase exclusivamente Fe_2B aserración no tan marcada.
- G: Capa de aserración individual de Fe_2B .



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- H: Capa aserrada de Fe_2B más aislada.
- I: Zona de difusión.
- J: Capa degenerada.
- K: Capa de dos fases FeB y Fe_2B , uniformemente establecida, sin aserraciones.
- L: Única capa de FeB y Fe_2B , uniformemente establecida, sin aserraciones.

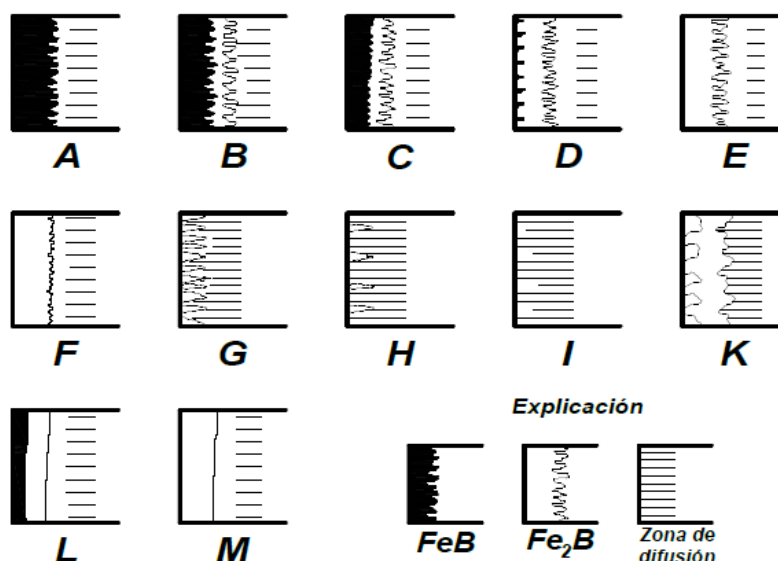


Figura I.7. Tipos de capas boruradas, que se pueden obtener dependiendo del sustrato empleado, potencial de boro, tiempo y temperatura de tratamiento. **Fuente:** Matuschka, A. & Graf, V., 1980.

Con este sistema de evaluación es posible calificar la apariencia de las capas y la aplicación del proceso de borurización.

I.4.6. Propiedades fisicoquímicas y mecánicas de los boruros de hierro

Los boruros de hierro son propensos a generar alta porosidad a elevadas temperaturas de tratamiento. La presencia de oxígeno en la atmósfera de



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



tratamiento, reacciona con el carbono del agente borurante B_4C formando CO y un óxido que obstaculiza el proceso de borurización, consumiendo el boro activo en la forma B_2O_3 (Palombarini et al., 1993). El alto grado de porosidad en las capas boruradas implica un decremento en sus propiedades mecánicas, porque representan puntos de concentración de esfuerzos.

Tabla I.6. Propiedades químicas y mecánicas de los boruros de hierro.

Propiedades	FeB	Fe ₂ B
Densidad (g/cm ³)	6.75	7.43
Coefficiente de expansión térmica (x10 ⁶ /K)	23 en un rango de 200 a 873K	7.65 - 9.2 en un rango de 646 y 1346 K
Dureza (HV)	1900-2200	1800-2000
Módulo de elasticidad (GPa)	590	285 a 295
Resistencia a la fatiga	---	Puede incrementar hasta un 33% para capas con espesores mayores a 40µm (por ejemplo de 185 a 245 N/mm ²)
Otros	Incrementan la resistencia a la corrosión en materiales ferrosos sometidos a medios alcalinos y ácidos no oxidantes. Resistencia al desgaste por su baja tendencia para difundirse en frío y a su elevada dureza.	

Por ende, es necesario controlar la atmosfera dentro del horno de tratamiento, para evitar la formación de estos óxidos y con ello la porosidad, esta idea se contrapone a lo reportado por (Matuschka, 1980). Sin embargo, en base a los trabajos realizados dentro del GIS, se afirma el uso de una atmosfera inerte para evitar la formación de óxidos y reducir la porosidad de las capas obtenidas por el tratamiento termoquímico de borurización en caja. En la Tabla I.6, se presentan algunas



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



propiedades mecánicas y químicas de los boruros de hierro (Matuschka, 1980; Campos, 2007).

I.4.7. Influencia de los elementos de aleación en el crecimiento de los boruros

La morfología de las capas de boruro es intrínsecamente aserrada, acentuándose en hierro puro, aceros de bajo y medio carbono (Matuschka, 1980; Fischer and Schaaber, 1976). Por ejemplo, el acero empleado para este trabajo de investigación, fue un acero de bajo contenido de carbono AISI P20, mismo que ha sido empleado en otros trabajos de investigación, al borurarlo empleando mezclas comerciales como ekabor II, se han obtenido sistemas de una sola fase Fe_2B , con frentes aserrados; sin embargo, al emplear la mezcla MGIS, se obtuvieron sistemas de dos fases del tipo $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$, los cuales de igual manera presentaron un frente 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.

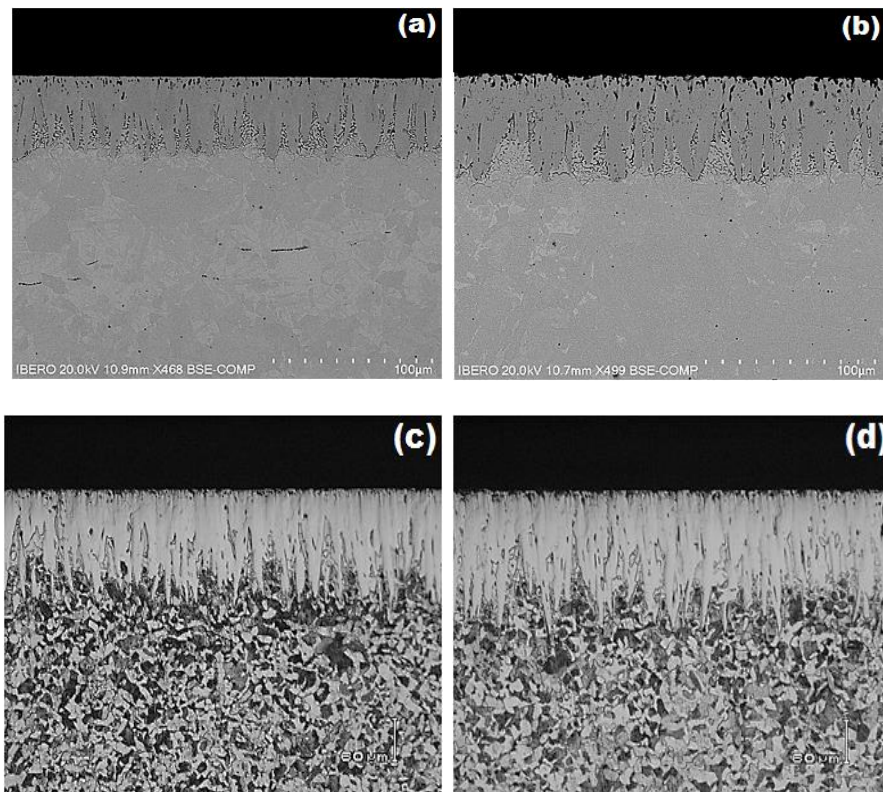
La segregación de los elementos aleantes se lleva a cabo del sustrato hacia la capa de boruros, formando compuestos intermetálicos con el boro. Los átomos de los elementos aleantes se difunden en la capa sustitucionalmente, y tienden a concentrarse en las puntas de las columnas de los boruros, ocasionando 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.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



En la Figura I.8 se muestran micrografías de capas de boruros de hierro obtenidas sobre seis substratos ferrosos, donde se puede observar diferentes morfologías de los frentes de crecimiento, en función de los elementos de aleación de cada material.



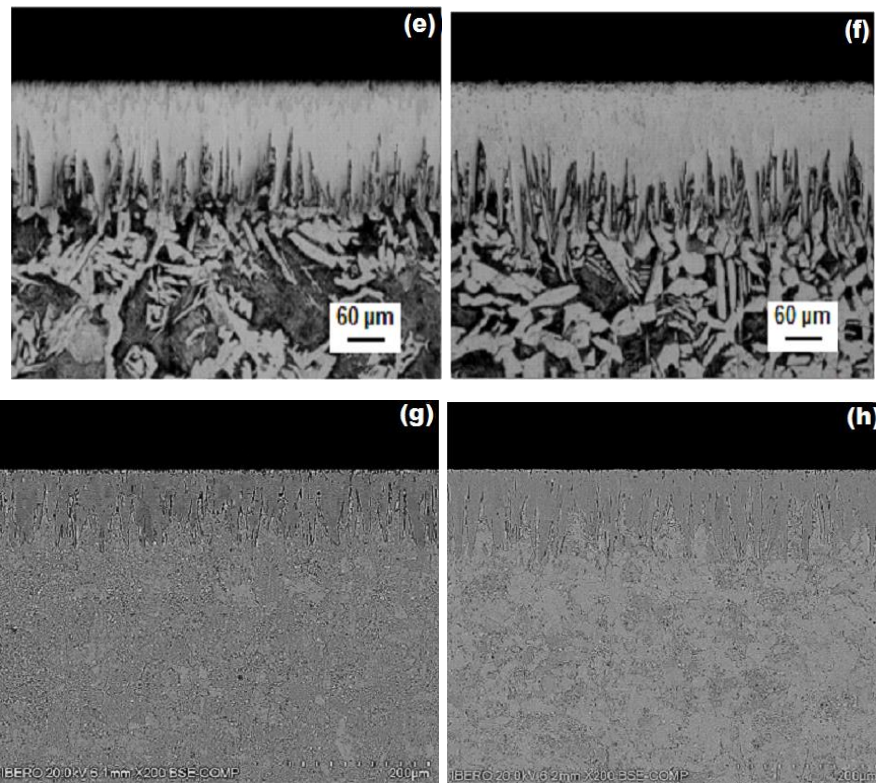


Figura 1.8. Efectos de los elementos de aleación en las morfologías de las capas boruradas, sobre diferentes aceros borurados. a) y b) Acero AISI 4150; c) y d) AISI 1025, e) y f) AISI 1026; g) y h) AISI 1518. **Fuente:** Autoría propia.

1.4.8. Aleaciones ferrosas susceptibles al proceso de borurización y algunas de las aplicaciones de los aceros borurados

La borurización puede ser aplicada a un amplio rango de materiales. Mejorando considerablemente las propiedades, mecánicas, físicas y químicas de la superficie de los materiales sometidos a este proceso termoquímico, (Matuschka, 1980), y dentro de éstas la resistencia al desgaste es una de ellas.

Algunas aplicaciones típicas son:

- Moldeo por Compresión
- Porta Moldes y Piezas de Apoyo
- Piezas para la Construcción de Maquinaria y Útiles en General



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- Moldes para Inyección de Plástico Herramientas para Fundición a Presión de Zinc
- Moldeo en Dos Fases

Se utiliza en los moldes de inyección de plástico de todo tipo, pero bajo el medio abrasivo. Almohadillas para la formación de golpe. Nunca hay que utilizarlos en moldes plásticos clorados. En ciertas circunstancias, puede ser utilizado para la fundición de aleaciones no ferrosos.

Tipo de aceros P20 GGD GGD y 2738 son los más utilizados para la fabricación de moldes de inyección de plástico en general. Siempre que el Estado beneficiario (temple y revenido) tiene excelentes propiedades mecánicas. Especialmente importante para este segmento tiene una buena capacidad de pulido y la respuesta a la texturización. La fabricación de grandes piezas moldeadas se puede realizar fácilmente debido a su alta maquinabilidad, dureza y uniformidad sobre secciones transversales grandes. Para espesores superiores a 400 mm, uso está indicado W. Nr. 1.2738, principalmente para el acero inoxidable GGD GGD P20SM 2738.O está disponible a partir de una variación GGD desarrollado especialmente para moldes pequeños, en particular con un espesor máximo de 200 mm.

El acero AISI P20 se emplea en herramientas que exijan altísima tenacidad, combinada con buena resistencia al desgaste y buenas características de corte. Este acero posee óptima resistencia a la fatiga, con excelentes resultados en aplicaciones donde el choque e impacto son los principales requisitos. Este producto se emplea en la fabricación de herramientas para trabajo en frío, o para trabajo en caliente. Para trabajo en frío se recomienda en cinceles, remachadoras y punteras de martillos neumáticos, cuchillas para corte de chapas de acero con más de 10 mm de espesor, cuchillas para cortes de placas y tarugos de cobre, cuchillas para cortar madera y punzones para perforar chapas. Para esta última aplicación, se recomienda cementar las herramientas. Para trabajo en caliente, se recomienda en punzones, cuchillas para rebordes, herramientas para recalcar, soportes de martillo



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



para maquinas forjadoras, punzones refrigerados en agua y para la fabricación de tubos de aleación de plomo y zinc en prensas de extrusión.

Los principales tipos de desgaste son el abrasivo y el adhesivo, siendo característicos de casi todos los tipos de esfuerzos mecánicos. Los aceros borurados son resistentes a la abrasión debido a su extrema dureza en la superficie, siendo aplicables en los sistemas de transporte neumático, dados para estampado, componentes de máquinas para procesar plástico (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. Así mismo, por 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 el cobre y el aluminio. En la Tabla I.7, se presentan algunas aplicaciones industriales de diferentes aceros borurados (Alwart y Ulrich, 1998).

En la mayoría de las aplicaciones industriales es preferible la presencia de una sola fase Fe_2B , a la bifásica $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$, debido a que en las capas bifásicas se presenta agrietamiento interfásial. El cual es provocado por la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica de ambas fases. El coeficiente de dilatación térmica de la fase FeB es aproximadamente 3 veces más alta en comparación con el coeficiente de la fase Fe_2B ($23 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ contra $7.85 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$), que generan esfuerzos residuales de tensión y compresión durante el crecimiento de los boruros.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Tabla I.7. Aplicaciones industriales de diferentes aceros borurados.

Acero	Aplicación
1015	Ejes, engranes 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
O2, O7	Rodillos para grabados
302, 316	Partes para la industria química y textil
410	Moldes



Referencias

- (2011), "BorTec THE EXPERTS FOR WEAR PROTECTION", BorTec GmbH & Co. KG, [enlínea], Alemania, recuperado de: http://www.bortec.de/images/bortec/ekabor_boronizing_e.pdf].
- Alwart, S. and Ulrich, C. (1998). Abrasive Resistant Hard Steel Surfaces Produced by boriding. *Industrial Heating; Career and Technical Education*, 65-47.
- Bravo, B. D. I. (2010). *Formación y caracterización de capas duras en aceros AISI 1045* (Tesis de Maestría en Ingeniería Mecánica). SEPI-ESIME Zacatenco, México.
- Campos, I., Islas, M., Ramírez, G., Villa Velázquez, C. & Mota, C. (2007) Growth kinetics of borided layers: artificial neural network and least square approaches. *Appl Surf Sci*, 253, 6226-6231.
- Campos, S. I. (2007). *Tratamientos térmicos de la A a la Z*. Ed. Trillas, 204–209.
- Chatterjee Fischer, & Ruth,. (s.f). *Boriding and Difussion Metallizing*. Bremen, Germany: Institut fur Harterei Technik,
- Fischer, C. & Schaaber, R. (1976). Proceedings of Heat Treatment. *The Metals Society*, 27-30.
- Hernández, S. E. (2011). *Propiedades mecánicas de aceros borurados AISI 1018 evaluadas por indentación a escala micro y nanométrica* (Tesis de Doctorado en Ingeniería Mecánica). SEPIESIME Zacatenco, México.
- Jain, V. & Sundararajan, G. (2002). Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding. *Surf Coat Tech*, 149, 21-26.
- Martini, C., Palombarini, G. & Carbucicchio, M. (2004), Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron. *J Mater Sci*, 39, 933-937.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- Massalski, T. B. (1990). *Binary Alloys Phase diagrams* (2da ed.). USA: ASM International.
- Jiang, A. & Graf, V. (1980). *Boronizing*. Munich, FRG: Carl Hanser Verlag.
- Meléndez, E., Campos, I., Rocha, E. & Barrón, M. A. (1997). Structural and strength characterization of steels subjected to boriding thermochemical process. *Mater Sci Eng A*, 234-236, 900-903.
- Palombarini, G., Sambogna, G. & Carbuicchio, M. (1993). Role of oxygen in iron boriding using boron carbide. *J Mater Sci*, 12, 741-742.
- Pengxun, Y. (1992). Gaseous boronizing with solid boron-yielding agents. *Thin solid Films*, 214, 44-47.
- Ramírez, S. G. (2006). *Caracterización de grietas auto afines en capas boruradas para aceros estructurales AISI 1045* (Tesis en Ingeniería Mecánica). SEPI-ESIME Zacatenco, México.
- Sinha, A. K. (1991). Boriding (Boronizing). Heat Treatment Vol. 4. ASM Handbook (pp 437 – 447) Ohio: ASM International.
- Spence, T. W. & Makhlouf, M. M. (2005). Characterization of the operative mechanism in potassium fluoborate activated pack boriding of steels. *J Mater Process Technol*, 168, 127–136.
- Villa Velázquez, M. C. I. (2009). Estudio del agrietamiento tipo Palmqvist y evaluación de esfuerzos residuales en aceros borurados AISI 1018 (Tesis de Doctorado en Ingeniería Mecánica). SEPI-ESIME Zacatenco, México.
- Pflaudler (2018) Soluciones farmacéuticas. Recuperado de <https://www.pflaudler.com/es/soluciones/soluciones-farmaceuticas-API>
- Matuschka, A. & Graf, V. (1980). *Boronizing*. Munich, FRG: Carl Hanser Verlag.



Capítulo II

Leyes de diffusion por tranferencia de masa

El objetivo de este capítulo es deducir las ecuaciones fundamentales de Fick. Las leyes de Fick describen el flujo de partículas que tienden a homogeneizar la disolución 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 (O' Mara Bockris, Reddy K.N, 2003). El científico alemán Adolf Fick (1829-1901) y el científico francés Joseph Fourier (1768-1830) 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; Andresfe, 2006).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Nomenclatura del capítulo

D	=	Coeficiente de difusión [m^2s^{-1}].
k_b	=	Constante de Boltzmann [JK^{-1}].
R	=	Constante universal de los gases ideales [$8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$].
$\Delta S_{\text{comp.inters.}}$	=	Diferencia de entropía entre el estado homogéneo y los estados previos sin mezclar [JK^{-1}].
Q	=	Energía de activación [J].
U	=	Energía interna del sistema [J].
G	=	Energía libre de Gibbs [J].
H	=	Entalpía [J].
H_v	=	Entalpía en un cristal por vacancia agregada en el sistema [J].
S	=	Entropía del sistema [JK^{-1}].
S_v	=	Entropía por vacancia [JK^{-1}].
$\frac{1}{J}$	=	Flujo de átomos intersticiales [$\text{mol}(\text{m}^2\text{s})^{-1}$].
X_A, X_B	=	Fracciones molares.
Γ	=	Frecuencia de saltos (en alguna dirección).
N_a	=	Número de Avogadro [mol^{-1}].
Ω	=	Número de estados accesibles al sistema.
β	=	Número de sitios vecinos en los que el átomo intersticial puede saltar.
P	=	Presión del sistema [Pa].
T	=	Temperatura absoluta [K].



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



$\Delta G_{\text{comp.inters.}}$ = Variación de energía libre de Gibbs en el compuesto intersticial [J].

$\Delta H_{\text{comp.inters.}}$ = Variación de entalpía en el compuesto intersticial [J].

V = Volumen del sistema [m^3].



II.1. 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 (Programatic, 2009). En el estudio de transformaciones de fase, se considera como una o más fases de un compuesto intersticial⁵ 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:

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

La ecuación (2.1), 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:

$$H = U + PV \quad (2.2)$$

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 (Maron, Prutton, 2001). La energía interna también se relaciona con las fuerzas de enlace y enlaces secundarios que ocurren en el sistema. Por lo tanto,

⁵Compuesto 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.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



el calor involucrado en una transformación depende del cambio de volumen a presión constante, así como el cambio de energía interna del sistema (Maron, Prutton, 2001). La ecuación (2.1), 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 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:

$$dG = 0 \text{ K} \quad (2.3)$$

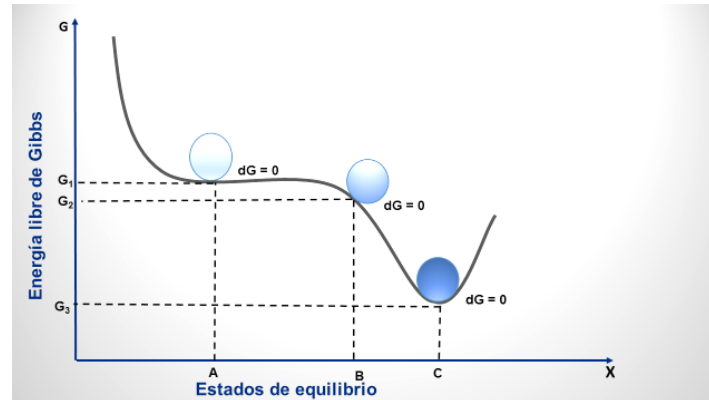


Figura II.1. Variación de la energía libre de Gibbs, el estado de equilibrio “A” está en equilibrio débilmente estable. La configuración “B” se encuentra en equilibrio inestable y la configuración “C” está en equilibrio fuertemente estable. **Fuente:** Autoría propia.

La ecuación (2.3) 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 II.1, se muestran los posibles estados de equilibrio “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 (2.3).

II.2. 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 de la siguiente forma: 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.

$$X_A + X_B = 1 \text{ mol K} \quad (2.4)$$

En la ecuación (2.4), 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:

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B \text{ K} \quad (2.5)$$

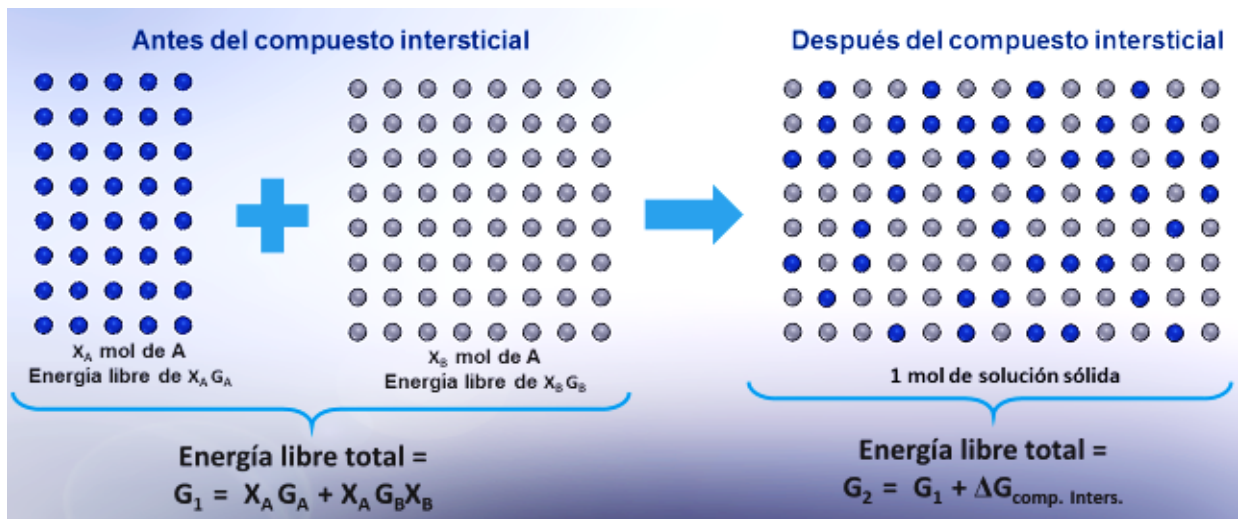


Figura II.2. Energía libre del compuesto intersticial. **Fuente:** Autoría propia.

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

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B \quad (2.5)$$

En la ecuación (2.5), 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 Se puede representar por un diagrama molar de energía libre y posteriormente graficada en función de X_A y X_B .



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA

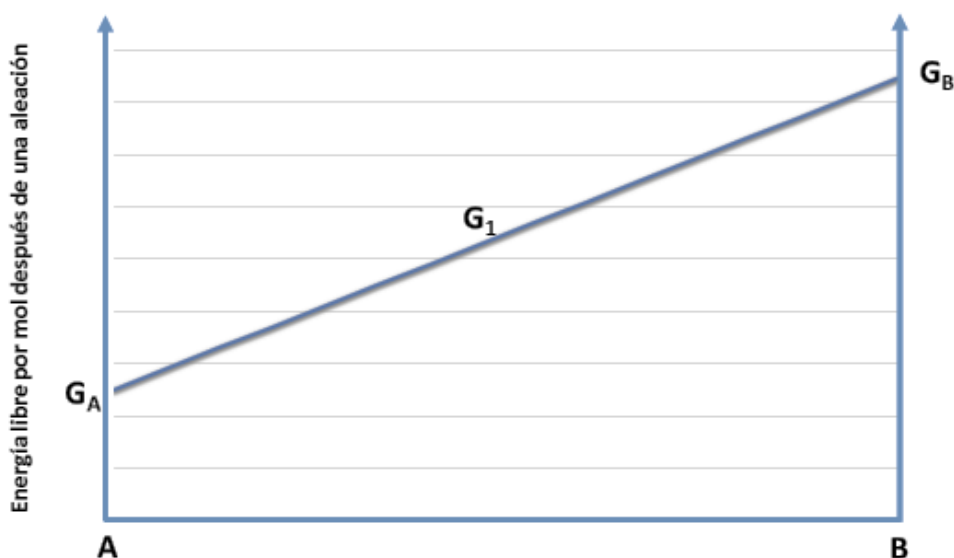


Figura II.3. Variación de G con composición X_A ó X_B . Fuente: Autoría propia.

Para todas las composiciones G_1 se encuentra en la línea recta de la Figura II.3, entre G_A y G_B . La energía libre no permanecerá constante hasta que se homogenice y sea una solución sólida G_2 y se exprese de la siguiente forma:

$$G_2 = G_1 - \Delta G_{\text{comp.inters.}} K \quad (2.6)$$

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

$$G_1 = H_1 - TS_1 K \quad (2.7)$$

y

$$G_2 = H_2 - TS_2 K \quad (2.8)$$

Considerando,

$$\Delta H_{\text{comp.inters.}} = H_2 - H_1 K \quad (2.9)$$

y



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



$$\Delta S_{\text{comp.inters.}} = S_2 - S_1 \text{ K (2.10)}$$

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

$$\Delta G_{\text{comp.inters.}} = \Delta H_{\text{comp.inters.}} - T \Delta S_{\text{comp.inters.}} \text{ K (2.11)}$$

$\Delta H_{\text{comp.inters.}} = 0$ 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.

$$\Delta G_{\text{comp.inters.}} = -T \Delta S_{\text{comp.inters.}} \text{ K (2.12)}$$

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 Plank, de la siguiente forma (Cuesta, 2006).

$$S = k_b \ln \Omega \text{ K (2.13)}$$

Donde $k_b = (R / N_a)$ es la constante de Boltzmann⁶ 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 (ver Figura II.4).

⁶Constante de Boltzmann. Es la constante física que relaciona la temperatura absoluta y energía, R representa la constante universal de los gases ideales.

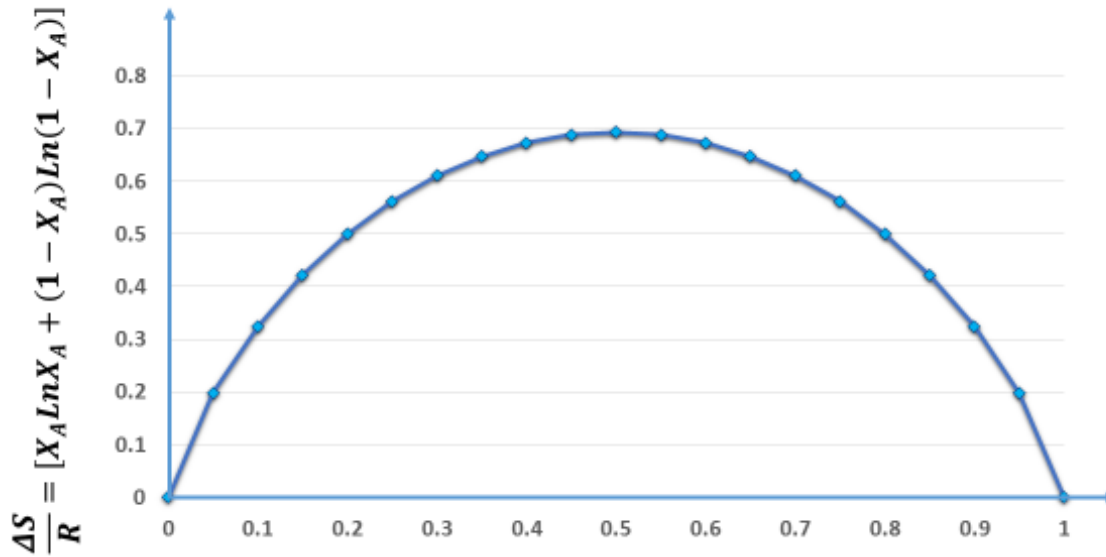


Figura II.4. $\Delta S_{\text{comp.inters.}}$ es la entropía del compuesto intersticial que aumenta al formar un mol de solución. **Fuente:** Autoría propia.

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:

$$\delta G = (H_v - TS_v) \frac{\delta X_v}{N_a} + \frac{\partial H}{\partial X_v} \frac{\delta X_v}{N_a} - T \frac{\partial S}{\partial X_v} \frac{\delta X_v}{N_a} \text{ K (2.14)}$$

Si se considera que en el sistema la energía interna está en equilibrio y que no existen cambios en el volumen la ecuación (2.14) queda de la siguiente manera:

$$\delta G = (H_v - TS_v) \frac{\delta X_v}{N_a} - T \frac{\partial S}{\partial X_v} \frac{\delta X_v}{N_a} \text{ K (2.15)}$$

En la ecuación (2.15), 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



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



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 (2.15), se puede representar de la siguiente forma:

$$\delta G = \{ (H_v - TS_v) + RT \ln [X_v / (1 - X_v)] \} \delta_{X_v} / N_a K \quad (2.16)$$

La entalpia por vacancia H_v y la entropía por vacancia S_v serán independientes de X_v en una solución muy diluida donde las 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 (2.16) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\delta G = [H_v - TS_v + RT \ln(X_v)] \delta_{X_v} / N_a K \quad (2.17)$$

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

$$X_v^e = \exp(-H_v / RT) \exp(S_v / R) K \quad (2.18)$$

En la ecuación (2.18) 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:

$$X_v^e = \exp(-G_v / RT) K \quad (2.19)$$

En dónde $G_v = H_v - TS_v$ es el cambio de energía de un cristal infinito, por mol de vacancias adicionales (ver Figura II.5).

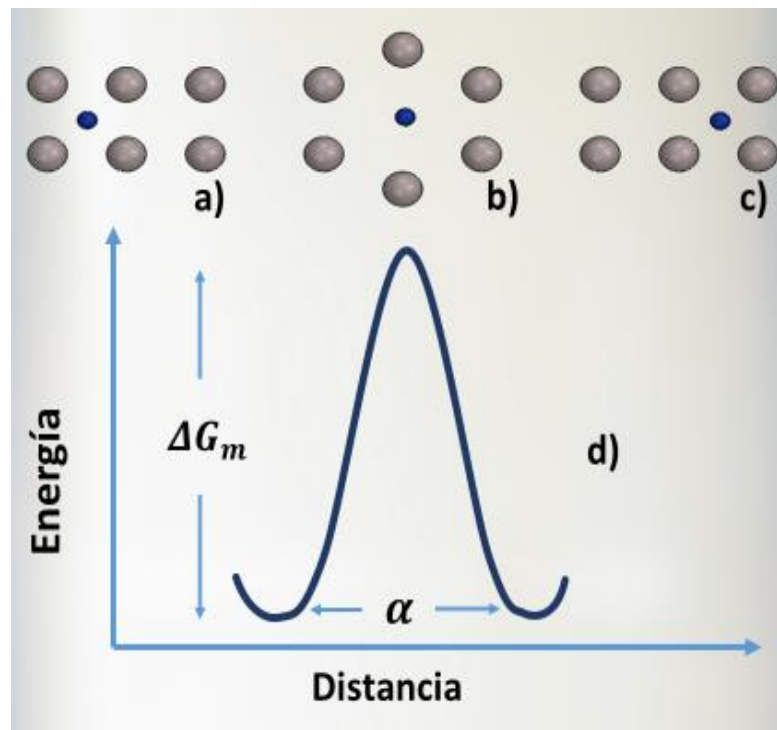


Figura II.5. (d) Representación de la energía libre de red al momento de que un átomo se mueva de (a) a (c). **Fuente:** Autoría propia.

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 II.5. Para obtener el número de átomos difundidos es necesario multiplicar el número de “complejos activados” (n_m) o también se nombran 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).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



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 irreversible⁷, 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:

$$G_m = H_m - TS_m \dots (2.20)$$

Se asume que C tiene todas las propiedades de G_v en la ecuación (2.20), 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 (2.20)). 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:

$$n_m / X = X_m = \exp[(-H_m + TS_m) / RT] = \exp(-G_m / RT) \dots (2.21)$$

⁷Irreversible, procesos termodinámicos no reversibles en el tiempo. Desde esta perspectiva termodinámica, todos los procesos naturales son irreversibles.



De la frecuencia promedio de saltos por átomo $w = X_m \bar{v} / \delta$, generando un análisis dimensional, se ve observa que \bar{v} / δ es una frecuencia. Es decir, la frecuencia \bar{v} con la cual los átomos desde el punto (A) llegan al punto (C). Un análisis más completo muestra que \bar{v} es del orden del promedio de la frecuencia vibracional de un átomo alrededor de su posición de equilibrio. Por lo tanto, de X átomos $n_m \bar{v}$ 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:

$$n_v / X = w = \bar{v} \exp(-G_m / RT) \dots (2.22)$$

II.3. Relación de saltos atómicos con el coeficiente de difusión

Suponiendo una solución sólida diluida en la que los átomos del metal base (átomos sustitucionales/disolvente) se hayan dispuestos formando una red cúbica simple junto con los átomos del soluto (átomos intersticiales) sin producir distorsión alguna en la red y presentando una concentración $C(x, t)$ (cantidad/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 II.6).

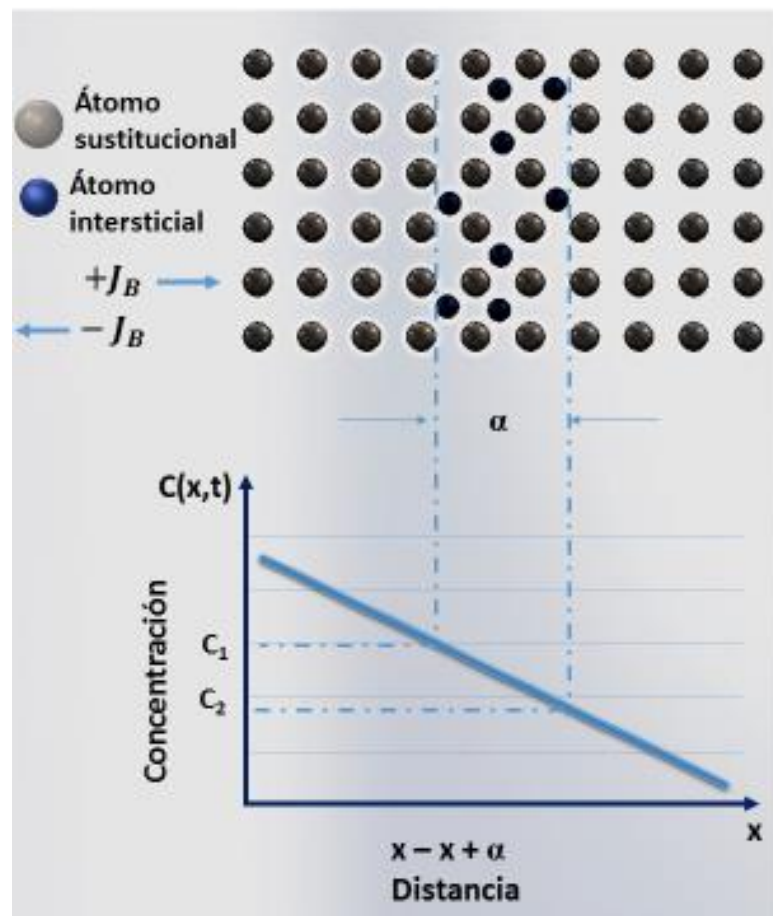


Figura II.6. Representación esquemática de la difusión unidireccional de átomos en una red cristalina. **Fuente:** Autoría propia.

La distancia de salto α (ver Figura II.6) es una constante igual al parámetro de red (el parámetro de red 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 (2.22) y β se obtiene que la frecuencia de saltos se define como:

$$\Gamma = \beta v \exp(-G_m / RT) = \beta w K \quad (2.23)$$

En la ecuación (2.23), el término $\exp(-G_m / RT)$ representa fracción de vibraciones las cuales contienen la suficiente cantidad de energía para superar la barrera (ver Figura II.7), este término se le conoce como factor de Boltzmann (Kittel, 1973; Cuentos Cuánticos, 2011).

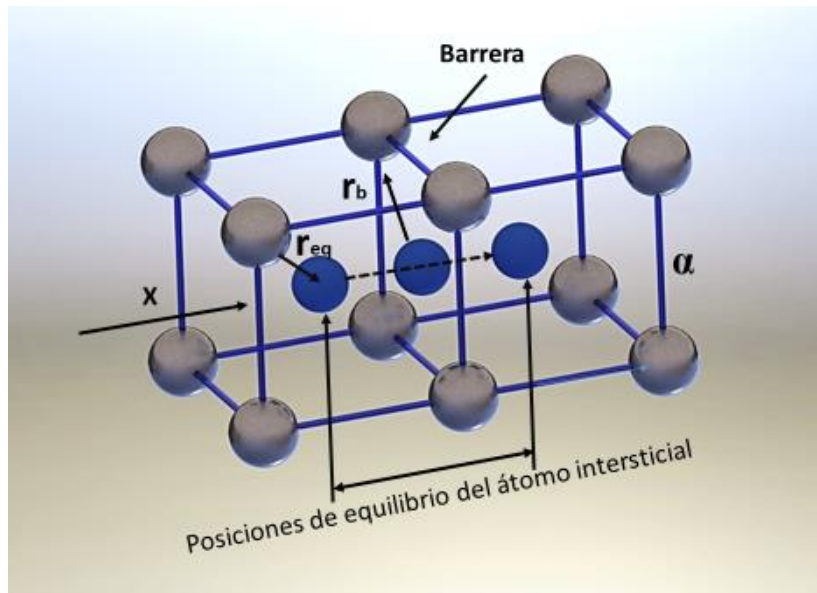


Figura II.7. Consideración de un átomo intersticial en una celda cúbica cristalina.
Fuente: Autoría propia.

La tasa con la que los átomos saltan del plano izquierdo x (posición inicial) al plano derecho $x + \alpha$ (ver Figura II.6), manejan un flujo en dirección positiva, es decir:

$$J_+^i = n(x,t) w \hat{i} K \quad (2.24)$$

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



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



$$\hat{J}_- = n(x+\alpha, t) w \hat{i} K \quad (2.25)$$

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 (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:

$$\hat{J} = \hat{J}_+(x, t) - \hat{J}_-(x+\alpha, t) = [n(x, t) - n(x+\alpha, t)] w \hat{i} K \quad (2.26)$$

pero

$$n(x, t) - n(x+\alpha, t) = \alpha [C(x, t) - C(x+\alpha, t)] K \quad (2.27)$$

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 Tylor con respecto de la posición y conservando sólo el primer término se obtiene:

$$\begin{aligned} C(x+\alpha, t) &= C(x, t) + \frac{1}{1!} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} (x+\alpha - x) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} (x+\alpha - x)^2 + \dots \\ &= C(x, t) + \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \alpha K \quad (2.28) \end{aligned}$$

Combinando las ecuaciones (2.27) y (2.28), se obtiene:

$$n(x) - n(x+\alpha) = -\alpha^2 \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} K \quad (2.29)$$

Sustituyendo la ecuación (2.29) en la ecuación (2.26) se tiene:

$$\hat{J} = \hat{J}_+(x, t) - \hat{J}_-(x+\alpha, t) = -(\alpha^2 w) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \hat{i} K \quad (2.30)$$

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



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



intersticiales es igualmente probable de derecha como a la izquierda ($w = \Gamma / 2$).

Por lo tanto, la ecuación (2.30) queda de la siguiente manera:

$$\vec{J} = -(\alpha^2 w) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \hat{i} = -\left(\alpha^2 \frac{\Gamma}{2}\right) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \hat{i} K \quad (2.31)$$

La derivada parcial $\partial C(x, t) / \partial x$ indica que el gradiente de concentración puede variar con el tiempo. de la ecuación (2.31) se obtiene:

$$D = \alpha^2 \frac{\Gamma}{2} K \quad (2.32)$$

A partir de un análisis general (en tres dimensiones), se obtiene la fórmula de Einstein.

$$D = \frac{1}{6} \alpha^2 \Gamma = \frac{1}{2n} \alpha^2 \Gamma K \quad (2.33)$$

Por lo tanto, se produce:

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} C(x, y, z, t) K \quad (2.34)$$

La ecuación (2.34) es idéntica a la que propuso Adolf Fick en 1855 (Barroso, 2014; Fick, 1855), donde la letra D se conoce como el coeficiente de difusión que tiene unidades de $[m^2 s^{-1}]$. Las unidades para \vec{J} son $[cantidad m^2 s^{-1}]$ y para $\vec{\nabla} C(x, t)$ $[cantidad m^{-4}]$, donde 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 (2.36) y (2.46), el coeficiente de difusión queda de la siguiente manera:

$$D = \left[\frac{1}{6} \alpha^2 \beta v \exp\left(\frac{S_m}{R}\right) \right] \exp(-H_m / RT) K \quad (2.35)$$

Por lo tanto, la ecuación (2.35) se puede reescribir de la siguiente forma:

$$D = D_0 \exp(-Q / RT) K \quad (2.36)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



En la ecuación anterior,

$$D_0 = \frac{1}{6} \alpha^2 \beta \exp\left(\frac{S_m}{R}\right) K \quad (2.37)$$

y

$$Q = H_m K \quad (2.38)$$

En la ecuación (2.37), 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 ⁸. 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, 2008).

Una manera de representar el coeficiente de difusión en función de la temperatura es reescribiendo la ecuación (2.36) de la siguiente manera:

$$\ln D = \ln D_0 - Q / RTK \quad (2.39)$$

Los términos D_0 , Q y R son constantes, por lo tanto la expresión anterior adquiere la forma de la ecuación de una recta (ver Figura II.8):

$$y(x) = mx + bK \quad (2.40)$$

⁸Energía de activación, es la energía mínima necesaria para producir un movimiento de un átomo.

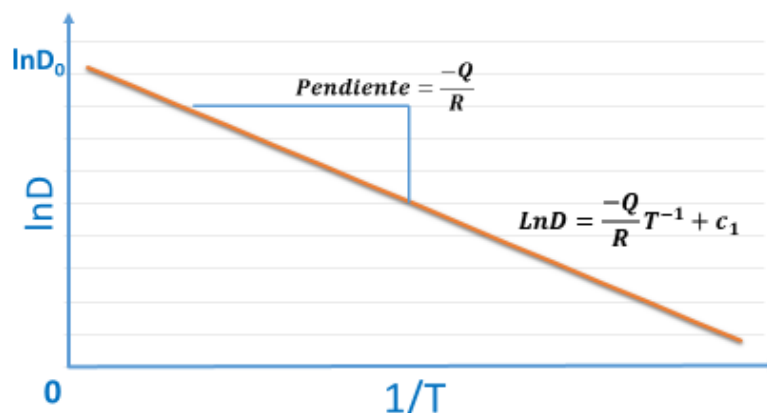


Figura II.8. Gráfica de pendiente de $\ln D$ vs $1/T$. **Fuente:** Autoría propia.

En la ecuación (2.40), 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 II.8. 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 II.9 (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 II.9 (a).

II.4. Determinación de la frecuencia de saltos \mathcal{W}

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 II.9,



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:

$$A\delta x \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \vec{J}(x, t)A\delta t - \vec{J}(x + \delta x, t)A\delta t \quad (2.41)$$

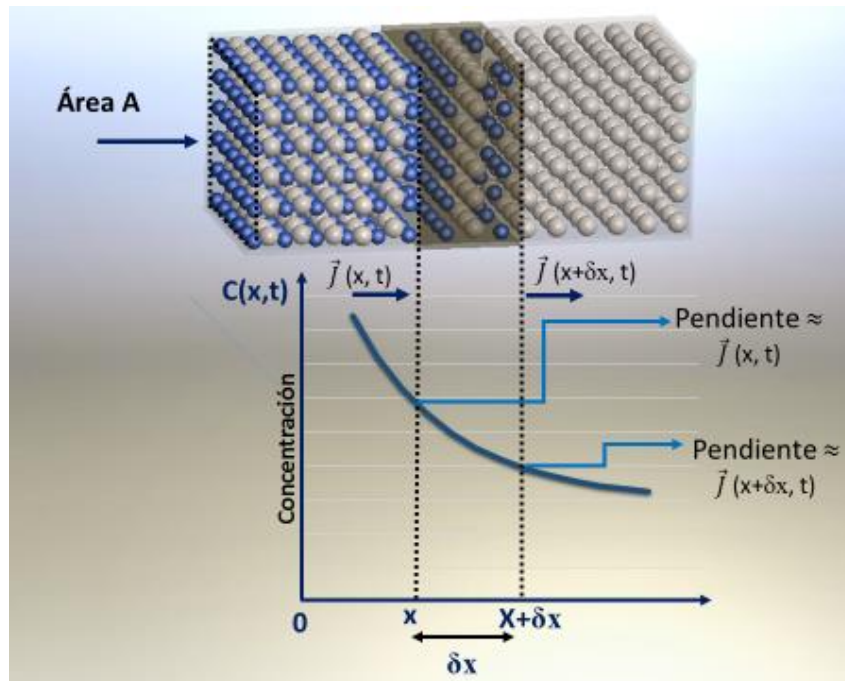


Figura II.9. Esquematización de la segunda ley de Fick. **Fuente:** Autoría propia.

O también se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \hat{i} = \left(\frac{\vec{J}(x, t) - \vec{J}(x + \delta x, t)}{\delta x} \right) \mathbf{K} \quad (2.42)$$

En la Figura II.9, 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



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



específico. Si δx tiene un valor pequeño, se relaciona $\vec{J}(x, \delta x, t)$ a $\vec{J}(x, t)$ de la siguiente forma:

$$\vec{J}(x + \delta x, t) = \vec{J}(x, t) + \frac{1}{1!} \frac{\partial \vec{J}(x, t)}{\partial x} (x + \delta x - x) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \vec{J}(x, t)}{\partial x^2} (x + \delta x - x)^2 \dots (2.43)$$

$$\vec{J}(x + \delta x, t) = \vec{J}(x, t) + \frac{\partial \vec{J}(x, t)}{\partial x} \delta x \mathbf{K} \quad (2.44)$$

La ecuación (2.44) se sustituye en la ecuación (2.42) y se obtiene lo siguiente:

$$\frac{\delta C(x, t)}{\delta t} \hat{i} = \left(\frac{\vec{J}(x, t) - \vec{J}(x, t) - (\partial \vec{J}(x, t) / \partial x) \delta x}{\delta x} \right) = - \frac{\partial \vec{J}(x, t)}{\partial x} \mathbf{K} \quad (2.45)$$

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

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial \vec{J}(x, t)}{\partial x} \mathbf{K} \quad (2.46)$$

Sustituyendo la ecuación (2.31) en la ecuación (2.46) se obtiene:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right) \mathbf{K} \quad (2.47)$$

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

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \mathbf{K} \quad (2.48)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



II.5. Conclusiones

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

- Álvarez, M. & Picado, B. A. (2008). *Química 1*. San José, Costa Rica: EUNED.
- Andresfe (2006). *Askeland-difusion pdf*, México DF. Recuperado de: <http://web.fi.uba.ar/~jmoya/Askeland%20-Difusion.pdf>
- 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, USA: Prentice – Hall.
- Barroso, H. S. (2014). *Introducción al conocimiento de materiales*. Madrid, España: 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, España: Reverté.
- Capdevila Montes, C. (2003). *Modelización de las transformaciones de origen difuncional 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, Octubre). 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, Diciembre). La entropía como creador de orden. Temas de Física. Recuperado de <http://gisc.uc3m.es/~cuesta/PDFs/REF.pdf>
- Fick, A. (1855). On liquid diffusion. *Phil. Mag. J.*, 10, 31–39.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- Fick, A. Z. (1855) Die medizinische Physik. *Braunschweig: Vieweg*, 6, 288–301.
- Flynn, C. (1972). *Point Defects and Diffusion*, Clarendon-Oxford Press.
- Kittel, C. (1973). *Física Térmica*. Barcelona, España: Reverté.
- Kittel, C. (1997). *Introducción a la física del estado sólido*. Barcelona, España: Reverté.
- Maron H. & Samuel, P. F. (2001). *Fundamentos de Fisicoquímica*. México: Limusa.
- Montes, M.L. (2009). Redes Cristalinas. México: BUAP. Recuperado de: http://www.ifuap.buap.mx/~lilia/redes_cristalinas.pdf
- O'Mara Bockris, J. & Reddy K. N. A. (2003). *Electroquímica Moderna*. España: Reverte.
- Programatic. (2009), Tema_6_tens_sup.doc, Valencia, España: Universidad de Valencia. Recuperado de: http://ocw.uv.es/ciencias/3-2/tema_6_tens_sup.pdf
- Zener, C. (1952). *Imperfections in Nearly Perfect Crystal*. New York, USA: John Wiley and Sons, Inc.



Capítulo III

Estudio de la cinética de crecimiento de la fase Fe_2B a partir de dos modelos de difusión

En este capítulo se proponen dos modelos de difusión para estimar el crecimiento de la capa Fe_2B en el acero AISI⁹ P20, los dos modelos que se consideran son: “modelo estacionario” sin influencia en el tiempo y “modelo transitorio” con influencia del tiempo. Para su resolución se utiliza la ecuación de la segunda ley de Fick $\partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial t = D_{\text{Fe}_2\text{B}} \partial^2 C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial x^2$. Asimismo, se propone una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento (Fe_2B /substrato), para determinar el coeficiente de difusión. Finalmente, se propone una ley de crecimiento parabólico con dependencia en el tiempo y temperatura, lo que permite optimizar y automatizar el tratamiento termoquímico de borurización.

⁹ AISI Siglas en inglés de American Iron and Steel Institute.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Nomenclatura del capítulo

D_{Fe_2B} = Coeficiente de difusión del boro [$m^2 s^{-1}$].

D_0 = Coeficiente pre-exponencial [$m^2 s^{-1}$].

C_{ads}^B = Concentración efectiva de boro [mol/m^3].

$C_{up}^{Fe_2B}, C_{low}^{Fe_2B}, C_0$ = Concentraciones del boruro de hierro [mol/m^3].

R = Constante universal de los gases ideales [$8.314 Jmol^{-1}K^{-1}$].

Q = Energía de activación [$Jmol^{-1}$].

v = Espesor de la capa borurada [m].

$J_{in}^{Fe_2B}$ = Flujo entrante de átomos de boro [$m^2 s^{-1}$].

$J_{out}^{Fe_2B}$ = Flujo entrante de átomos de boro [$m^2 s^{-1}$].

ε_{Fe_2B} = Parámetro de crecimiento normalizado.

T = Temperatura de tratamiento [K]

$t_0^{Fe_2B}$ = Tiempo de incubación del boruro de hierro [s].



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



III.1. Introducción

El tratamiento termoquímico de borurización en polvo es un tratamiento de tipo superficial (Lajtín Y. y Arzamánov B., 1987) el cual consta de la difusión de átomos de boro en un sustrato con el fin de generar una capa denominada Fe_2B (Uslu, Comert, Ipek, Ozdemir y Bindal, 2005), la cual presenta mejoras en sus propiedades como: dureza, resistencia al desgaste, altas temperaturas de fusión, entre otras. El principal sector de aplicación para el tratamiento de borurización es el sector industrial, debido a las mejoras en las propiedades de los componentes de máquinas y por ende obteniéndose un mayor tiempo de vida útil (Fernández de Castro, 1999).

La borurización se puede aplicar en diferentes aleaciones tanto ferrosas como no ferrosas, donde el factor limitante es la solubilidad del boro con los elementos presentes en el sustrato. Algunos elementos químicos que no son solubles con el boro son: aluminio, carbono y silicio, por lo tanto, la aleación con alto contenido en peso de estos elementos químicos no es recomendable borurizarlas por la variación de las propiedades esperadas (Fernández de Castro, 1999). Los modelos de difusión han pasado por una constante evolución, comenzando desde la llegada de la borurización a México en el año de 1997 (Bravo Bárcenas, 1999; Meléndez, Campos, Rocha, Barrón, 1997), y posteriormente con la mejora por la interpretación matemática del crecimiento de los boruros. Al inicio no se consideraban los periodos de incubación y posteriormente con el desarrollo de la investigación se tomaron en cuenta. En la siguiente sección se formulan los modelos matemáticos propuesto para la estimación del espesor de la capa borurada.

III.2. Modelos de difusión

III.2.1. Caso estacionario

En el modelo de difusión se describen las etapas involucradas a lo largo del proceso de borurización en polvo, iniciando, con el crecimiento de la capa Fe_2B en la superficie del sustrato, posteriormente, realizando un balance de masa en la



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



interface de crecimiento (Fe_2B /substrato) debido a la diferencia notable de concentraciones. El modelo de difusión estacionario describe como crece la capa Fe_2B en la superficie del substrato sin la consideración del tiempo ($t=0$). Al iniciar el proceso de borurización en el tiempo cero, como se muestra en la Figura III.1, tanto el substrato como el polvo de borurización (carburo de silicio, tetrafluoroborato de potasio y carburo de boro) están en contacto directo y aun no existe un crecimiento de capa.

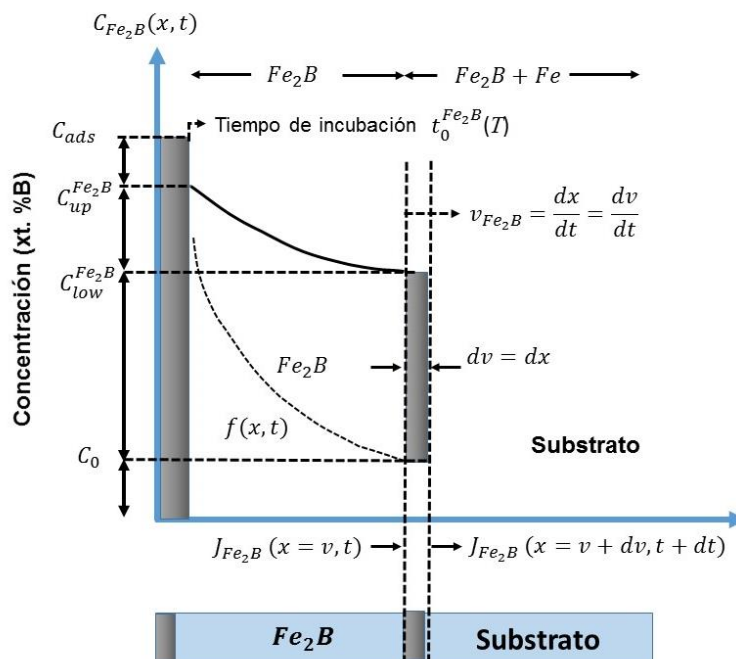


Figura III.1. Perfil de concentración de boro en la capa Fe_2B . **Fuente:** Autoría propia.

Para iniciar el crecimiento de capa debe existir un tiempo de incubación $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$, el cual inicia en ($t=0$) y termina en $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$ (ver Figura III.1). Una vez que la incubación termina, inicia el proceso de crecimiento de la capa Fe_2B desde la superficie del substrato y manejando una concentración de boro $C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}}$ hacia el interior del substrato, finalizando con una concentración de boro $C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}}$. De tal modo que la capa Fe_2B obtiene un



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



espesor (v) donde la concentración de boro es mayor en la superficie que en el interior del sustrato. El término C_{ads}^B representa la concentración efectiva de boro.

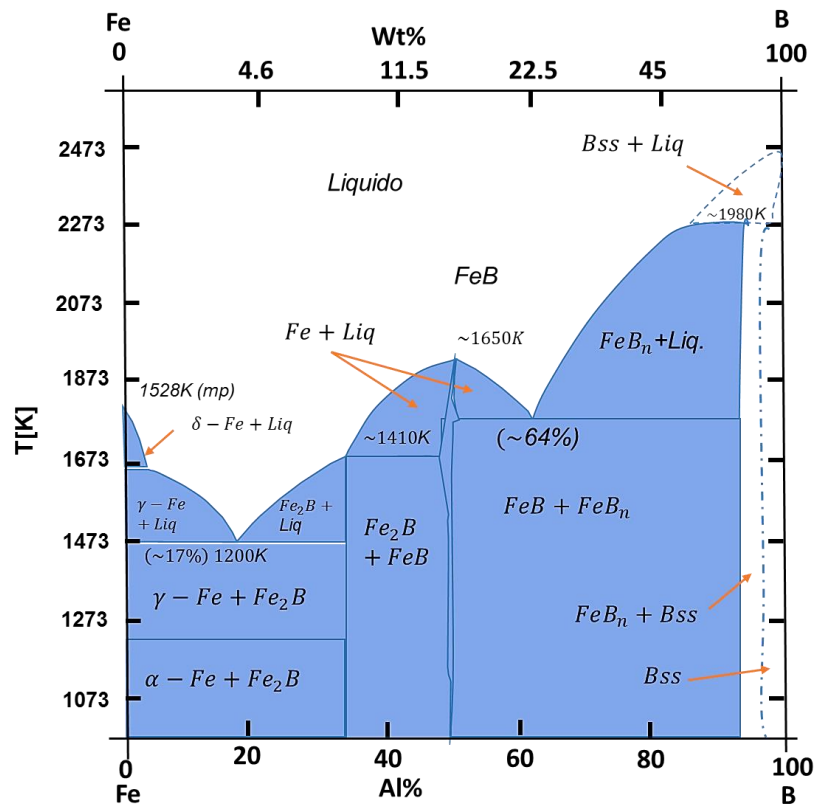


Figura III.2. Diagrama de fases hierro-boro. **Fuente:** Autoría propia.

El diagrama de fase Fe-B que se presenta en la Figura III.2, muestra la transformación de hierro respecto a los átomos de boro. En la zona izquierda muestra como los átomos de boro se van difundiendo en el sustrato (hierro) para formar α -Fe- Fe_2B . La fase Fe_2B formada en la superficie presenta un porcentaje de 8.83 de peso en boro (Tapia Quintero, 2010).

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



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



capas. De tal manera que las condiciones de frontera para el perfil de concentración ($C_{Fe_2B}(x)$) (ver Figura III.1) son:

$$C_{Fe_2B}(x = v_0 \approx 0) = C_{up}^{Fe_2B} \dots (3.1)$$

(la concentración superficial se mantiene constante), para $C_{ads}^{Fe_2B} > 9wt.\% B$,

$$C_{Fe_2B}(x = v, t) = C_{low}^{Fe_2B} \dots (3.2)$$

(la concentración de la interfase se mantiene constante), para $C_{ads}^{Fe_2B} < 8.83wt.\% B$.

Para determinar el perfil de concentración del boro a lo largo de la fase Fe_2B , se parte de la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t)}{\partial t} = D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t)}{\partial x} \right) \dots (3.3)$$

Considerando el estado estacionario donde ($t=0$), por lo tanto, la ecuación (3.3) se transforma a una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden.

$$\frac{d^2 C_{Fe_2B}(x)}{dx^2} = 0K \quad (3.4)$$

Se realiza una separación de variables y posteriormente se integra la ecuación (3.4) para así encontrar la primera constante de integración c_1 .

$$\frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dx} = c_1 \dots (3.5)$$

Posteriormente, se aplica una segunda separación de variables y se integra la ecuación (3.5), al realizar esta operación se determina un perfil de concentración de boro para el caso estacionario de la fase Fe_2B en función de dos constantes de integración c_1 y c_2 .

$$C_{Fe_2B}(x) = c_1 x + c_2 \dots (3.6)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Sustituyendo la condición de frontera de la ecuación (3.1) en la ecuación del perfil de concentración de la capa Fe_2B (3.6), se obtiene c_2 .

$$C_2 = C_{up}^{Fe_2B} K \quad (3.7)$$

La sustitución de la ecuación (3.7) en el perfil de concentración de la capa Fe_2B queda se la siguiente manera:

$$C_{Fe_2B}(x) = c_1 x + C_{up}^{Fe_2B} K \quad (3.8)$$

Se sustituye la segunda condición de frontera de la ecuación (3.2) en la ecuación (3.8) y se despeja la primera constante de integración c_1 .

$$C_1 = \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{v} \dots (3.9)$$

Por último, el valor obtenido de la constante de integración c_1 , (ecuación (3.9)) y el valor obtenido de la constante de integración c_2 (ecuación (3.7)), se sustituyen en la ecuación (3.6) obteniendo lo siguiente:

$$C_{Fe_2B}(x) = \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{v} x + C_{up}^{Fe_2B} \dots (3.10)$$

Una vez encontrado el perfil de crecimiento de la capa Fe_2B , se realiza una evaluación de flujos ($J_{in}^{Fe_2B}$ y $J_{out}^{Fe_2B}$) en dónde exista una diferencia notable de concentraciones. La evaluación de los flujos se denomina balance de masa el cual se aplica en una sección denominada (dv). (Ver Figura III.3).

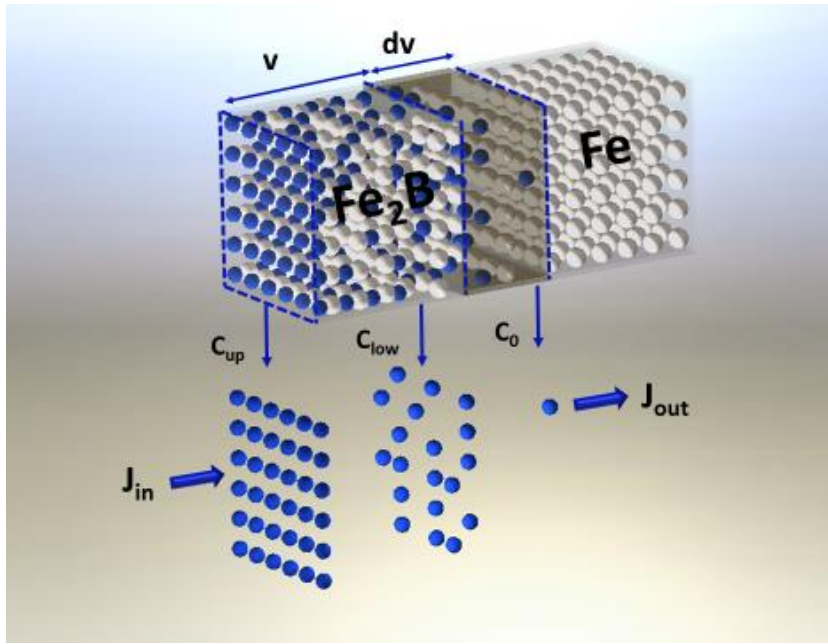


Figura III.3. Flujo de átomos de boro en la interface. **Fuente:** Autoría propia.

En la Figura III.3, se puede observar que el área denominada (dv) perteneciente a una sección transversal de una probeta de acero AISI P20, es la interface entre Fe_2B y el substrato, El balance de masa se basa en la relación de los átomos de boro que entran (flujo de entrada) menos los átomos de boro que salen (flujo de salida) donde ambos flujos se evalúan de la siguiente manera:

$$J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v} \dots (3.11)$$

$$J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv} \dots (3.12)$$

La concentración de átomos en la interface (dv) se puede representar usando las ecuaciones ((3.11) y (3.12)).

$$J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v} - J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv} = \left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} \dots (3.13)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Donde $\frac{dv}{dt}$, se refiere a la velocidad de crecimiento del espesor de capa respecto al tiempo. La razón por la cual se multiplica la concentración por la velocidad de crecimiento del espesor se puede demostrar analizando las unidades de la ecuación. Donde el flujo J se mide en $\text{mol} / \text{m}^2 \text{s}$ y la concentración C en mol / m^3 , entonces

$$J = C \frac{dv}{dt} \dots (3.14)$$

$$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} = \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \frac{\text{m}}{\text{s}} \dots (3.15)$$

Se sabe que existe un flujo de átomos de boro hacia la interface que son representados por:

$$J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v} = -D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dx} \dots (3.16)$$

$$J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv} = -D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dx} \dots (3.17)$$

Sustituyendo las ecuaciones ((3.16) y (3.17)) en la ecuación (3.13) con, $J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv} \approx 0$. Existe una relación respecto al flujo y el gradiente de se tiene:

$$-D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}}{dx} = \left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} \dots (3.18)$$

La concentración que está dada por la primera ley de Fick.

$$-D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}}{dx} = D_{Fe_2B} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{v} \right) \dots (3.19)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



La ecuación (3.19) es posible sustituirla en la ecuación (3.18) para obtener lo siguiente:

$$D_{Fe_2B} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{v} \right) = \left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} \dots (3.20)$$

La ecuación (3.20) es una ecuación diferencial ordinaria de primer orden. Separando términos e integrando ambos lados, se tiene

$$\int_{v=v_0}^{v=v} v dv = 2D_{Fe_2B} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}} \right) \int_{t=t_0}^{t=t} dt \dots (3.21)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}} \dots (3.22)$$

Una vez integrados ambos términos de la ecuación (3.21) y despejando el espesor de capa v , para simplificar el cálculo se creó la constante ε como lo muestra la ecuación e determina la ecuación de la ley de crecimiento parabólico:

$$v^2 = 4D_{Fe_2B} \varepsilon^2 t \dots (3.23)$$

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 (3.23) de acuerdo a un comportamiento tipo Arrhenius quedando de la siguiente manera:

$$v^2 = 4D_0 \varepsilon^2 e^{-Q/RT} t \dots (3.24)$$

III.2.2. Caso transitorio

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 (3.3)), el coeficiente de difusión es independiente del gradiente de concentración y del tiempo (J. Crank, 1975; P. Shewmon, 1989; H. Mehrer, 2007).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



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

- a) Es una función Gaussiana si el número de átomos de boro es fijo, es decir, los átomos de boro fueron implantados.
- b) Si se cuenta con una fuente infinita de átomos de boro, la solución de la segunda ley de Fick es la función de error (J. Crank, 1975; P. Shewmon, 1989; H. Mehrer, 2007; T. H. Cohen and. E. Glicksman, 1995; M. Ortiz-Domínguez et al. 2010; Endre Süli and David 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 (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 (modelo no estacionario), dónde se conocen los valores de concentración $C_{up}^{Fe_2B}$ y $C_{low}^{Fe_2B}$.

$$C_{up}^{Fe_2B} = 60 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \dots (3.25)$$

$$C_{low}^{Fe_2B} = 59.8 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \dots (3.26)$$

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 III.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 coalescencia¹⁰ de la fase en la etapa

¹⁰ Capacidad de dos o más materiales de unirse en un único cuerpo.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



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 “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.

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 $t_0^{Fe_2B}(T)$ en que se alcanza el umbral superficial requerido de concentración $C_{up}^{Fe_2B}$, formando una pequeña película base (v_0) de unos cuantos nanómetros de espesor (≈ 5 nm) en la fase Fe_2B , ocurre un proceso de transporte de boro en la austenita¹¹ 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.

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 P20. Lo que se quiere es determinar los coeficientes de difusión (D_{Fe_2B}) a partir de mediciones de

¹¹ 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.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



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 III.1):

$$t' = 0, 0 \leq x \leq \infty, \text{ se tiene que: } C_{Fe_2B}(x, t = t' = 0) = C_0 \dots (3.27)$$

$$C_{Fe_2B}(x = v_0 \approx 0, t = t_0^{Fe_2B}(T)) = C_{up}^{Fe_2B} \dots (3.28)$$

(la concentración superficial se mantiene constante), para $C_{ads}^{Fe_2B} > 9wt.\% B$.

$$C_{Fe_2B}(x = v, t) = C_{low}^{Fe_2B} \dots (3.29)$$

(la concentración de la interfase se mantiene constante), para $C_{ads}^{Fe_2B} < 8.83wt.\% B$.

$C_{up}^{Fe_2B}$ 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 , 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 (≈ 5 nm), 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 (ver Figura III.1)

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 (átomos de boro). A continuación, se presenta una solución



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



de la ecuación diferencial en derivadas parciales de segundo orden no lineal (segunda ley de Fick) (ver ecuación (3.3)).

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial t} = D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \right) \dots (3.3)$$

La ecuación (3.3) 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 (concentración en función de la posición y el tiempo) se consiguen especificando condiciones límites físicamente significativas. Unos conjuntos de estas condiciones fueron dadas por J. 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 (3.3) puede ser transformada a una ecuación diferencial ordinaria introduciendo la variable de similaridad de Boltzman η , obtenida de la misma ecuación (3.3), haciendo la siguiente aproximación transformando de parciales a deltas:

$$\frac{\Delta C_{Fe_2B}(x,t)}{\Delta t} \approx D_{Fe_2B} \frac{\Delta C_{Fe_2B}(x,t)}{\Delta x^2} \dots (3.30)$$

De la ecuación (3.30), se define el valor de los deltas ($\Delta x, \Delta t$) y se produce lo siguiente:

$$x \approx D_{Fe_2B}^{1/2} t^{1/2} \dots (3.31)$$

Definiendo la variable de similaridad para la transferencia de masa en un sólido semiinfinito, se define a partir de la ecuación (3.31) como:

$$\eta(x,t) = \frac{x}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \dots (3.32)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



La primera derivada espacial que aparece en la ecuación (3.3), se puede transformar usando la diferenciación de la regla de la cadena como:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial x} = \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \dots (3.33)$$

La correspondiente derivada temporal en la ecuación (3.3) se transforma similarmente como:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial t} = \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{x}{4(D_{Fe_2B}t)^{1/2}t} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \dots (3.34)$$

Otra forma de interpretar la ecuación (3.34) es la siguiente:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial t} = \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\eta}{2t} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \dots (3.35)$$

en el lado derecho de la ecuación (3.3) también puede ser escrito en términos de η utilizando la regla de la cadena

$$D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \right) = D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} \left(\frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \right) \dots (3.36)$$

donde.

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \dots (3.37)$$

Sustituyendo la ecuación (3.37) en (3.36), se produce lo siguiente:

$$D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \right) = D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \left(\frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \right) \dots (3.38)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



las ecuaciones (3.35) y (3.38) se combinan para formar una ecuación diferencial ordinaria

$$-2\eta \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} = \frac{d^2 C_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta^2} \dots (3.39)$$

Para resolver la ecuación (3.39), se define una nueva variable, w , como sigue:

$$w \equiv \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} \dots (3.40)$$

Si la ecuación (3.40) es situada en la ecuación (3.39), se reduce el orden de segundo a primer orden con w ,

$$\frac{dw}{d\eta} = -2\eta w \dots (3.41)$$

Las variables de la ecuación (3.41), pueden separarse y ser integradas como :

$$\int \frac{dw}{w} = -2 \int \eta d\eta \dots (3.42)$$

Llevando a cabo la integración de la ecuación (3.42), se produce la siguiente solución:

$$\ln w = -\eta^2 + \ln a \dots (3.43)$$

La ecuación (3.43) puede resolverse para w :

$$w = a \exp(-\eta^2) \dots (3.44)$$

Combinando las ecuaciones (3.40) y (3.44) se produce:

$$\frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} = a \exp(-\eta^2) \dots (3.45)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



La ecuación (3.46) es todavía otra ecuación diferencial de primer orden para la concentración, pero expresada en términos de la variable de similitud. Sin embargo, en la ecuación (3.46), las variables pueden separarse e integrarse como:

$$\int_A^{C_{Fe_2B}(\eta)} dC_{Fe_2B}(\eta) = a \int_0^\eta \exp(-\eta^2) d\eta \dots (3.46)$$

Donde los límites de integración deben corresponderse entre sí, de la variable de similitud, 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 (3.46) por $(\pi^{1/2}/2)(2/\pi^{1/2})$, queda lo siguiente:

$$\int_A^{C_{Fe_2B}(\eta)} dC_{Fe_2B}(\eta) = a \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \int_0^\eta \exp(-\eta) d\eta \dots (3.47)$$

Y a partir de la siguiente definición:

$$\text{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_{Fe_2B}t}} \right) = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}} \exp(-\eta) d\eta \dots (3.48)$$

Sustituyendo la ecuación (3.48) en (3.47), se obtiene:

$$C_{Fe_2B}(x,t) = A + B \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \right) \dots (3.49)$$

Donde $B = a\sqrt{\pi/2}$. La ecuación (3.49) 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 (3.28) en la solución de la ecuación (3.50), se determina la constante A de integración como:

$$A = C_{up}^{Fe_2B} \dots (3.50)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Y entonces la solución de difusión es:

$$C_{Fe_2B}(x,t) = C_{up}^{Fe_2B} + Berf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right) \dots (3.51)$$

La segunda condición de frontera de la ecuación (3.29), se impone en la ecuación (3.51), para determinar la segunda constante, B :

Conociendo los valores de la constante B se sustituye en la ecuación (3.51) y finalmente el perfil de concentración del boro en la fase Fe_2B es:

$$C_{Fe_2B}(x,t) = C_{up}^{Fe_2B} + \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{erf\left(\frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right)} erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right) \dots (3.52)$$

La ecuación (3.53) 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:

- 1) 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.
- 2) 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 incubación¹².

¹² El término periodo de **incubación** significa: **Tiempo** que transcurre entre la formación de los primeros boruros de hierro y la formación de una capa delgada superficial de unos cuantos nanómetros de espesor (v_0).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- 3) La capa borurada crece como consecuencia de la difusión perpendicular de boro en la superficie del material
- 4) La formación de capa Fe_2B ocurre bajo condiciones de equilibrio termodinámico.
- 5) 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.
- 6) La cinética de crecimiento es controlada por la difusión de átomos de boro en la formación de la capa Fe_2B .
- 7) El flujo es unidimensional.
- 8) La concentración de boro en la superficie e interfase de crecimiento permanecen constantes en la capa borurada durante el tratamiento.
- 9) La capa borurada es delgada en comparación al espesor de la muestra.
- 10) La temperatura en cada punto de la muestra es idéntica durante todo el proceso.
- 11) El medio borurante no varía con el tiempo.
- 12) Las capas boruradas obedecen la ley de crecimiento parabólico.

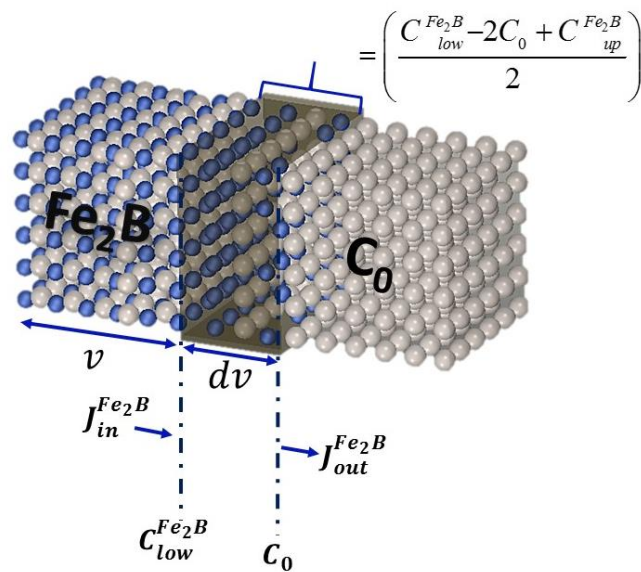


Figura III.4. Balance de masa en la interfase de crecimiento Fe_2B /substrato. **Fuente:** Autoría propia.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



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 $C_{low}^{Fe_2B}$, hasta C_0 en un tiempo determinado (dt) (ver Figura III.4)

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

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} = J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v,t} - J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv,t+dt} \dots (3.53)$$

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:

$$J_{in}^{Fe_2B}(x = v, t = t) = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=v, t=t} \dots (3.54)$$

$$J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv, t+dt} = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t)}{\partial x} \dots (3.55)$$

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 ($J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv, t+dt} = 0$). Sustituyendo la ecuación (3.54) en la ecuación (3.53), se produce:

$$J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v,t} = D_{Fe_2B} \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\text{erf}\left(\frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right)} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \exp\left(-\frac{v^2}{4D_{Fe_2B}t}\right) \dots (3.56)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Combinando las ecuaciones (3.53) y (3.56) se obtiene lo siguiente:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\text{erf} \left(\frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \right)} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \exp \left(-\frac{v^2}{4D_{Fe_2B}t} \right) \dots (3.57)$$

Al obtener la ecuación (3.57), el siguiente paso es asumir que el crecimiento de los boruros se comporta de acuerdo a la Ley de Crecimiento Parabólico (ver ecuación (3.23))

$$v^2 = 4D_{Fe_2B}\varepsilon^2 t \dots (3.23)$$

Al sustituir la ecuación (3.23) en el lado derecho de la ecuación (3.58) obtenemos:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\text{erf} \left(\frac{2\varepsilon D_{Fe_2B}^{1/2} t^{1/2}}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \right)} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \exp \left(-\frac{4\varepsilon^2 D_{Fe_2B} t}{4D_{Fe_2B}t} \right) \dots (3.58)$$

Al reducir términos en la ecuación (3.58) se muestra que

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} = D_{Fe_2B}^{1/2} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\text{erf}(\varepsilon)} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi t}} \right) \exp(-\varepsilon^2) \dots (3.59)$$

Sustituyendo la ecuación (3.23) en el lado izquierdo de la ecuación (3.59)

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{2\varepsilon D_{Fe_2B}^{1/2}}{2t^{1/2}} = D_{Fe_2B}^{1/2} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\text{erf}(\varepsilon)} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi t}} \right) \exp(-\varepsilon^2) \dots (3.60)$$

Reduciendo los términos de la ecuación (3.60) se obtiene:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \varepsilon = \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\text{erf}(\varepsilon)} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) \exp(-\varepsilon^2) \dots (3.61)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Para encontrar el valor de épsilon (ε) 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 (ecuación (3.23) 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 ($D_{\text{Fe}_2\text{B}}$) generalizado a partir de un comportamiento tipo Arrhenius.

Para encontrar el valor del parámetro de crecimiento ε^2 de la fase Fe_2B se debe resolver la ecuación (3.61) 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.

El método Newton-Raphson también, 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. El método se basa en expandir 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 .

$$f(x+h) = f(x_n) + h \cdot f'(x_n) + \frac{h^2}{2!} f''(x_n) + \dots (3.62)$$

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:

$$f(x+h) = f(x_n) + h \cdot f'(x_n) \dots (3.63)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Si ahora aplicamos la ecuación (3.64) al punto en donde se localiza una raíz de la función, la cual se indica por R , se obtiene que:

$$f(R) = f(x_n) + h \cdot f'(x_n) = 0 \dots (3.64)$$

Se despeja h para obtener:

$$h = \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \dots (3.65)$$

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:

$$x_{n-1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \dots (3.66)$$

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, 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 (ver Figura III.5).

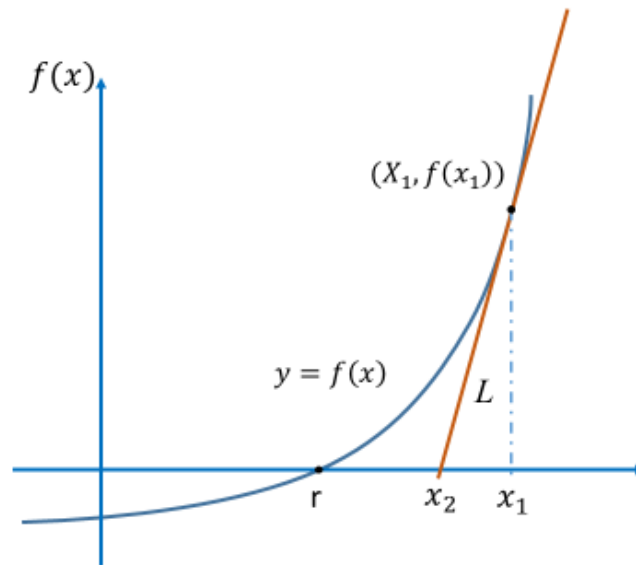


Figura III.5. Descripción gráfica del método de Newton-Raphson. **Fuente:** Autoría propia.

Por lo tanto de acuerdo a la Figura III.5 del método se tiene que la primera derivada en x_n es:

$$\tan \theta = f'(x_n) = \frac{f(x_n) - 0}{x_n - x_{n-1}} \dots (3.67)$$

De donde:

$$x_{n-1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \dots (3.68)$$

Este método se basa en la observación de que la recta tangente es una buena aproximación local a la gráfica de una función. Sea $(x, f(x_0))$ un punto en la gráfica de la f . La recta tangente está dada por la función f . La recta tangente está dada por la ecuación (3.70) de la siguiente manera:

$$y - f(x_0) = f'(x_0)(x - x_0) \dots (3.69)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



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

$$x = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \dots (3.70)$$

Así mismo, se asume que las expresiones $C_{up}^{Fe_2B}$, $C_{low}^{Fe_2B}$ y $C_0 = 35 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{m}^3$ no dependen de la temperatura y tienen un valor conocido, mostrado en las ecuaciones (3.25) y (3.26). El valor obtenido de la ecuación (3.71) empleando en método de Newton- Raphson es:

$$\varepsilon^2 = 1.74714 \times 10^{-3} \dots (3.71)$$

Con $\varepsilon^2 = 1.74714 \times 10^{-3}$. De la ecuación (3.23) es posible determinar los coeficientes de difusión de boro (D_{Fe_2B}) respectivos a cada temperatura, graficando el espesor al cuadrado respecto al tiempo ($v^2 \text{ vs } t$) (ver Figura III.6).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA

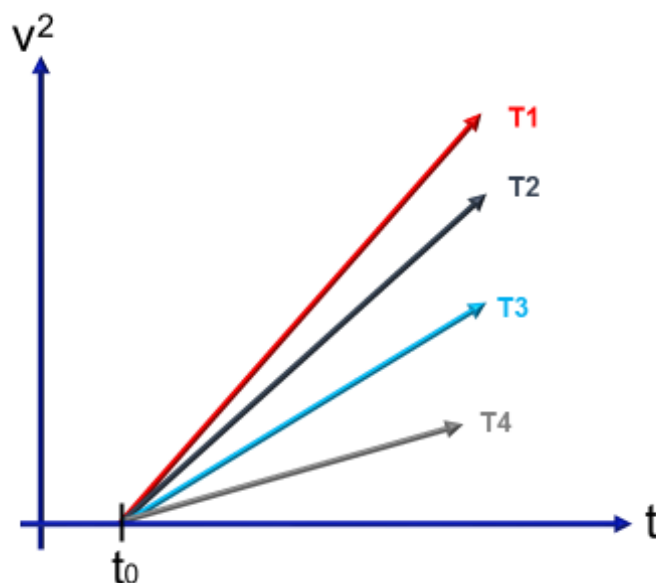


Figura III.6. Pendientes relativas respecto a cada temperatura de tratamiento.
Fuente: Autoría propia.

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 de acuerdo a un comportamiento tipo Arrhenius como se mostró en la ecuación (3.23):

$$v = 2D_0^{1/2} \epsilon e^{-Q/2RT} t^{1/2} \dots (3.23)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Referencias

- 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. *J. Mater. Res.*, 4, 1354-1370.
- Bravo, O. A. B. (2011). *Endurecimiento superficial de una aleación base Fe-Cr-Ni: cinética de crecimiento y caracterización mecánica de capas boruradas* (Tesis de Doctorado). Instituto Politécnico Nacional, México.
- C. Kittel. (1997). *Introducción a la física del estado sólido*. Barcelona, España: Reverté.
- Cohen, T. H. & Glicksman, E. (1995) Multicomponent diffusion: implementation of square-root diffusivity method via the Profiler computer program, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 3, 585–596.
- Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion* (2da Ed). Oxford University Press.
- Ehrenberg. (2013), Acero SISA P20 AISI P20 Tool Steel, México DF: Aceros SISA. Recuperado de: <http://sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20P20.pdf>
- G. Ramírez Sandoval, (2006). *Caracterización de grietas auto-afines en capas borurizadas para aceros estructurales AISI 1045* (Tesis de Maestría). SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.
- González, M. F. C. (1999). *Boración de aceros* (Tesis de Doctorado). Universidad Politécnica de Madrid, España.
- Guzmán, F. O. (2013). *Análisis de Aceros por Microscopia Óptica*. (Tesis de Ingeniería). Instituto Politécnico Nacional, México.
- H. Mehrer (2007). *Diffusion in Solids–Fundamentals, Methods, Materials, Diffusioncontrolled. Processes*, Springer Series in Solid-State Sciences.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- Lajtín Y., Arzamásov B. (1987). *Tratamiento químico-térmico de los metales*. Moscú, Rusia: Mir.
- Meléndez, E., Campos, I., Rocha, E., & Barron, M. A. (1997). Structural and strength characterization of steels subjected to boriding thermochemical process. *Materials Science and Engineering, A* 234-236, 900–903.
- Ortiz Domínguez M., Hernández Sánchez, E., Martínez-Trinidad, J., Keddám, M., & Campos Silva, I. (2010) A kinetic model for analyzing the growth kinetics of Fe₂B layers in AISI 4140 steel. *Kovove Mater.*, 48, 1–6.
- 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.
- Shewmon, P. (1989). *Diffusion in Solids* (2da ed). The Minerals, Metals and Materials Society.
- Süli, E., & Mayers D. (2003). *An Introduction to Numerical Analysis*, Cambridge University Press.
- Tapia, Q. (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.
- Uslu, H., Comert. M., Ipek. O., Ozdemir. & C. Bindal. (2005). Evaluation of borides formed on AISI P20 Steel. *Materials and Design*, 28 (2007), 55-6.
- Valued Customer. (2005), P20.doc, Ohio, US: Cincinnati Tool Steel Company. Recuperado de: http://cintool.com/catalog/mold_quality/P20.pdf
- Vandér Voort, G. (1999). *Metallography Principles and Practice*. Ohio, EU: ASTM International Materials.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Villa Velázquez Mendoza, 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 IV

Proceso experimental

En el capítulo cuatro, se relata la parte experimental, en la cual se habla de la caracterización de las probetas, la preparación de la mezcla utiliza (tetraflouroborato 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.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Nomenclatura del capítulo

θ = Ángulo entre el rayo incidente y el dispersado

D_{Fe_2B} = Coeficiente de difusión del boro [$m^2 s^{-1}$].

D_0 = Coeficiente pre-exponencial [$m^2 s^{-1}$].

C_{ads}^B = Concentración efectiva de boro [mol/m^3].

$C_{up}^{Fe_2B}, C_{low}^{Fe_2B}$ = Concentraciones del boruro de hierro [mol/m^3].

C_0

R = Constante universal de los gases ideales [$8.314 Jmol^{-1}K^{-1}$].

d_{hkl} = Distancia interplanar

Q = Energía de activación [$Jmol^{-1}$].

v = Espesor de la capa borurada [m].

λ = Longitud de onda

n = Número entero.

ε_{Fe_2B} = Parámetro de crecimiento normalizado

$t_0^{Fe_2B}$ = Tiempo de incubación del boruro de hierro [s].

t = Tiempo de tratamiento [s].



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



IV.1 Borurización en polvo

Se empleó un acero AISI P20, el cual tiene una composición química que se muestra en la Tabla IV.1. El acero AISI P20 es pre-templado, de uso general para la fabricación de moldes: electro-erosionado y maquinado de moldes de plástico, moldeo por compresión, porta moldes, piezas de apoyo, herramientas para la fundición a presión de aleaciones no ferrosas base plomo, estaño y zinc, moldeo en dos fases, moldeo por soplado, piezas para la construcción de maquinaria, componentes estructurales y útiles en general. Al suministrarse templado y revenido, ofrece ahorro de tiempo ya que no es necesario esperar el tratamiento térmico. Es un acero que se caracteriza por tener buena homogeneidad estructural. Provee excelente pulibilidad y buen texturizado: ofrece un pulido confiable superior.

Tratamiento Térmico:

Como se expuso anteriormente, este acero no requiere un tratamiento térmico adicional (temple y revenido), sin embargo, se puede temprar a durezas mayores para incrementar su resistencia. Enfriamiento al aceite es requerido, por lo tanto, para el cuidado especial con el fin de reducir la distorsión o fractura, esta es una de las mayores desventajas que puede presentar el AISI P20.

Maquinabilidad:

La maquinabilidad y rectificabilidad en estado recocido es aproximadamente un 80%.

Resistencia a la corrosión:

Se presenta como un acero inoxidable. Una vez pulido e implantado con nitrógeno, mejora 4 veces la duración de la vida del molde para la producción de piezas plásticas reforzadas con materiales abrasivos, y facilitan el desmolde de piezas sin dañar la resistencia a la corrosión de los moldes. Sin embargo, este material sin los cuidados apropiados es fácilmente corrosible.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



En definitiva, el acero más ampliamente utilizado en moldes para plásticos, es el acero “Standard” para moldes.(Ehrenberg, 2013; Valued Customer, 2005).

Tabla IV.1. Composición química del acero AISI P20.

Elemento	Porcentaje (%)
C	0.28-0.40
Mn	0.60-1.50
Si	0.20-0.80
Cr	1.40-2.00
Mo	0.30-1.20

Como primer paso, se cortó una pequeña sección de un lingote de acero AISI P20 con una cortadora de la marca DoALL modelo C-916A, posteriormente, se cortaron veinte probetas de forma cúbica con dimensiones de un centímetro por lado (ver Figura IV.1).

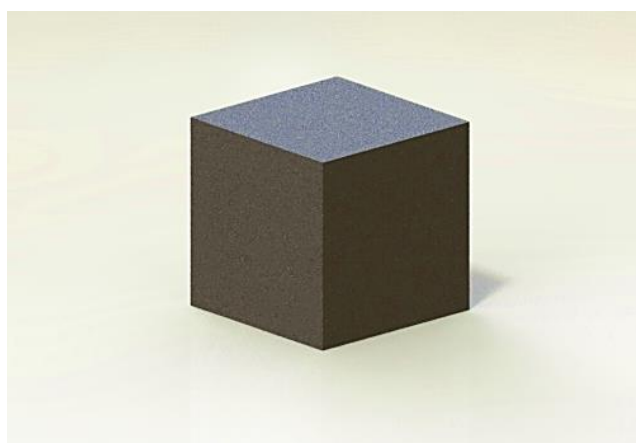


Figura IV.1. Probeta de Acero AISI P20. **Fuente:** Autoría propia.

Al término del desbaste grueso, se inició el proceso de desbaste delgado (Guzmán, 2013) utilizando lijas de carburo de silicio con diferentes granulometrías (80-2500),



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



esto se hizo con el fin de garantizar una sección de la muestra limpia y con pocas imperfecciones debido al maquinado de las probetas. Una vez terminado el proceso de desbaste delgado, las probetas se lavan con agua para limpiar la superficie y se introducen en alcohol etílico para ser secadas rápidamente y evitar indicios de corrosión. Finalmente, las muestras se desmontan teniendo cuidado de evitar cualquier contacto, disminuyendo así la probabilidad de rayado.

El tratamiento termoquímico de borurización en polvo es una técnica que utiliza tetrafluoroborato de potasio (KBF_4) como catalizador, carburo de silicio (SiC) como diluyente, carburo de boro (B_4C) como agente donante y oxígeno (O_2) el cual se encuentra presente en la atmósfera donde se aplique el tratamiento. Las probetas mencionadas anteriormente, se introducen en pequeños contenedores fabricados de acero AISI 316L¹³ y con dimensiones superiores de acuerdo al tamaño de las probetas (ver Figura IV.2).

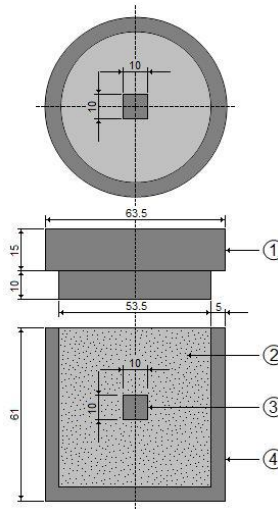


Figura IV.2. Vista esquemática del contenedor de acero AISI 304L empleado para el tratamiento termoquímico de borurización (1: tapa; 2: medio borurante (B_4C + KBF_4 + SiC); 3: muestra; 4: contenedor) (escala en milímetros). **Fuente:** Elias Espinosa, M., Ortiz Domínguez, M., Keddám, M., Flores Rentería, M. A., Damián Mejía O. & Zuno Silva J., 2015.

¹³ AISI 316L Acero utilizado para el manejo de productos químicos y equipos de manejo de alimentos.

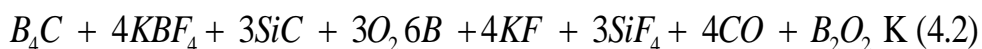
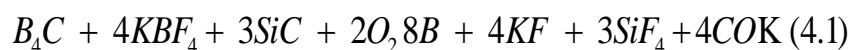


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



El siguiente paso para el tratamiento de borurización, es colocar una base de la mezcla de polvo, de aproximadamente de un centímetro de espesor dentro del contenedor, posteriormente se coloca la probeta sobre la mezcla de polvo, se embebe totalmente y se coloca su tapa de tal modo que ajuste correctamente.

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 (4.1) 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 (4.2) 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 de borurización, 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) (ver Figura IV.3). El horno se mantiene en un rango de temperatura de (1123 – 1223 K) con una corriente continua de gas (argón) y únicamente se toman en cuenta los tiempos de tratamiento (2, 4, 6 y 8 h).



Figura IV.3. Horno tipo mufla. **Fuente:** Fisher scientific, 2019.

IV.2. Preparación metalográfica

La metalografía consiste en el estudio de la constitución y la estructura de los metales y las aleaciones. La forma más sencilla de hacer dicho estudio es examinando las superficies metálicas a simple vista, pudiendo determinar de esta forma las características macroscópicas. Este examen se denomina macrográfico del cual se pueden obtener datos sobre los tratamientos mecánicos sufridos por el material es decir se puede determinar si el material fue trefilado, laminado, forjado, etc. o comprobar la distribución de defectos como grietas superficiales, rechupes,



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



partes soldadas, etc. Para el examen macroscópico, dependiendo del estudio a realizar, se utilizan criterios para el tipo de corte a realizar (transversal o longitudinal) para extraer la muestra, por ejemplo, un corte transversal para determinar la naturaleza del material, homogeneidad, segregaciones, procesos de fabricación de caños, etc., y un corte longitudinal: para controlar los procesos de fabricación de piezas, tipo y calidad de la soldadura, etc.

Con la ayuda del microscopio se puede realizar un ensayo micrográfico con el cual es posible determinar el tamaño de grano, y el tamaño, forma y distribución de las distintas fases e inclusiones que tienen gran efecto sobre las propiedades mecánicas del material. La microestructura revelará el tratamiento mecánico y térmico del metal y podrá predecirse cómo se comportará mecánicamente. El examen micrográfico, es una técnica más avanzada que el macrográfico y necesita de una preparación más especial y cuidadosa de la muestra. Se basa en la amplificación de la superficie mediante instrumentos ópticos (microscopio) para observar las características estructurales microscópicas (microestructura).

Este tipo de examen permite realizar el estudio o controlar el proceso térmico al que ha sido sometido un metal, debido a que los mismos nos ponen en evidencia la estructura o los cambios estructurales que sufren en dicho proceso. Como consecuencia de ello también es posible deducir las variaciones que experimentan sus propiedades mecánicas (dependiendo de los constituyentes metalográficos presentes en la estructura). El examen de la microestructura es muy útil para determinar si un metal o aleación satisface las especificaciones en relación a trabajos mecánicos, tratamientos térmicos y composición general. La microestructura es un instrumento para analizar las fallas metálicas y para controlar procesos industriales.

Si bien para un estudio de la estructura microscópica se necesita una preparación aún más cuidadosa de la superficie, el procedimiento de preparación de la superficie es básicamente el mismo para ambos ensayos metalográficos (microscópico y



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



macroscópico). Los cuatro pasos básicos que se requieren para preparar la superficie para su observación son:

- Corte transversa
- Montaje
- Desbaste y pulido
- Ataque

Los pasos a seguir en el procedimiento de preparación es el mismo para todos los materiales difiriendo solo las herramientas de corte y el grado de finura de los papeles de esmeril, según la dureza del material. El reactivo de ataque a utilizar depende del tipo de aleación.

Las probetas de acero AISI P20 se montaron en dispositivos especiales (ver Figura IV.4), los cuales poseen varios objetivos; mejor manipulación, mayor agarre y evitar la formación de caras en la probeta al momento del desbaste, la dureza que presentan las placas de montaje es mayor en comparación a la baquelita, ya que éste es otro material comúnmente usado para el montaje de muestras metalográficas, por lo tanto, se evita la formación de caras.

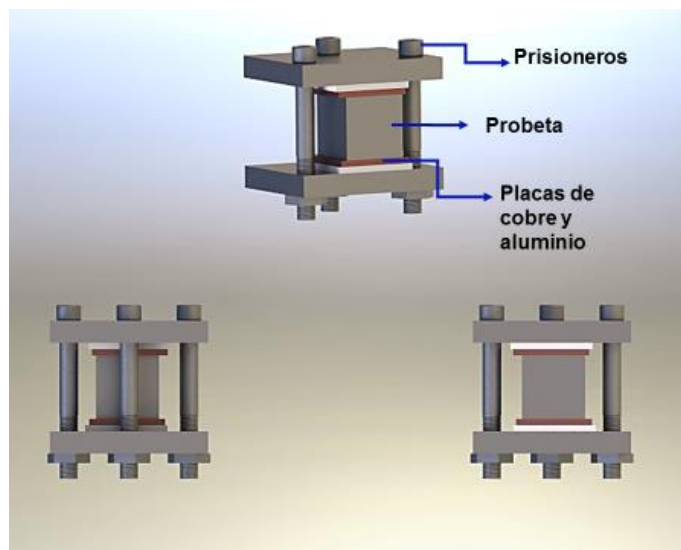


Figura IV.4. Dispositivo empleado para el desbaste de las probetas endurecidas.
Fuente: Autoría propia.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



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 una selección de lijas de carburo de silicio llevando una secuencia 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 (ver Figura IV.5).



Figura IV.5. Pulidora Phoenix Beta empleada para darle un acabado espejo a las probetas endurecidas. **Fuente:** HUATEC GROUP, 2016.

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 ralladura y obtener un acabado espejo. Posteriormente, las probetas se desmontan de los dispositivos de montaje y continúa la revelación de la fase Fe_2B a partir de un ataque químico.



IV.3 Ataque químico

Este permite poner en evidencia la estructura del metal o aleación. Existen diversos métodos de ataque, pero el más utilizado es el ataque químico, mismo que puede hacerse sumergiendo la muestra en un reactivo adecuado, o pasar sobre la cara pulida un algodón embebido en dicho reactivo. Luego se lava la probeta con agua, se enjuaga con alcohol o éter y se seca en corriente de aire. El fundamento se basa en que el constituyente metalográfico de mayor velocidad de reacción se ataca más rápido y se verá más oscuro al microscopio, y el menos atacable permanecerá más brillante, reflejará más luz y se verá más brillante en el microscopio. Por otro lado, en los metales con un solo constituyente metalográfico, los límites de grano están sujetos a ataques selectivos, puesto que representan zonas de imperfección cristalina e impurezas que aceleran el ataque local. Además, los granos con orientaciones distintas son atacados con diferente intensidad, dado que esta diferencia en la orientación provoca velocidades de ataque diferentes.

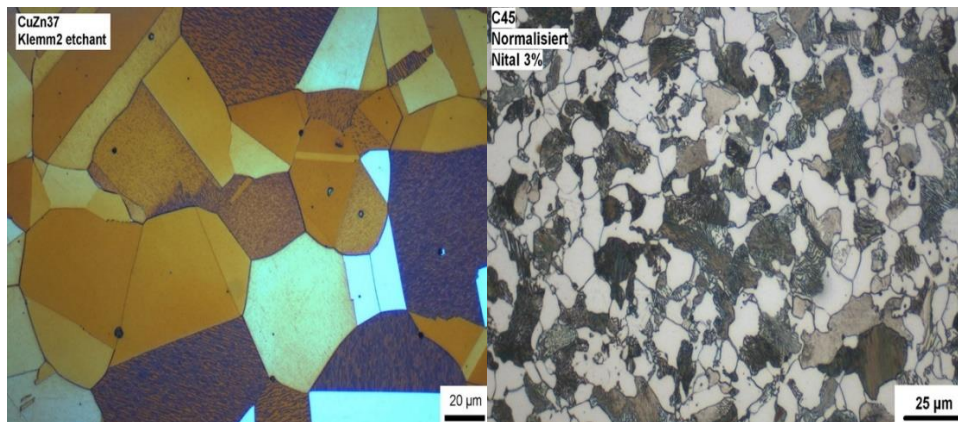


Figura IV.6. Resultado de la incidencia de la luz proveniente del microscopio al ser reflejada en la superficie del metal, con presencia de granos diversamente orientados y bordes de granos.
Fuente: Struers, 2017.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



En la Figura IV.6, se observa como varía el aspecto superficial de cada uno de los granos. Se debe evitar el sobreataque, dado que la superficie se puede manchar y tapar la estructura o producirse manchas de corrosión. En caso de que esto sucediera se deberá proceder a un nuevo desbaste y pulido (dependiendo del grado de sobreataque).

Un reactivo común utilizado para atacar hierros y aceros al carbono en general es el nital, que consiste en 5% de ácido nítrico concentrado en alcohol etílico (en 100 cm³ de alcohol etílico 95% agregar 5 cm³ de NO₃H concentrado). Para su aplicación, se toma la muestra con unas pinzas con la cara pulida hacia arriba, se vierte unas gotas de nital sobre la muestra (lavada y secada previamente) asegurándose que el nital cubra toda la cara (con algunos movimientos de la pinza). Por lo común es adecuado de 3 a 5 segundos para que el ataque químico sea adecuado (Vandér Voort, 1999).

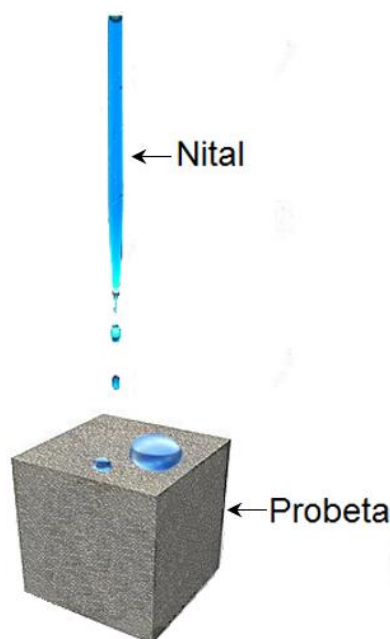


Figura IV.7. Ataque químico. **Fuente:** Autoría propia.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



El nital oscurece la perlita y pone de manifiesto los bordes de la ferrita. Ferrita y cementita blancos y perlita más oscura (laminas claras y oscuras semejante a una impronta digital). Inmediatamente después se lava la muestra con elevada agua corriente, se enjuaga con alcohol y se seca mediante un golpe de aire (ver Figura IV.7).

El objetivo del ataque químico es revelar la microestructura incluyendo defectos y fases (Vandér Voort, 1999). Una vez desmontadas las probetas, se les coloca unas gotas de nital en la superficie que se desea revelar durante cinco segundos (ver Figura IV.7), posteriormente se lava rápidamente con abundante agua para evitar un sobre ataque (Vandér Voort, 1999), seguido a esto, la misma probeta se enjuaga con alcohol etílico y se seca con una corriente de aire caliente para evitar indicios de corrosión.



Figura IV.8. Microscopio metalográfico marca Olympus GX51.
Fuente: Microscopemaster ,2015.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Finalmente, el crecimiento de la capa Fe_2B , se observa en un microscopio metalográfico de la marca Olympus modelo GX71 (ver Figura IV.8), en el que cuenta con cámara fotográfica para la captura de imágenes. Este tipo de microscopio es de uso común para el control de calidad y producción en los procesos industriales. Con ellos, es posible realizar mediciones en los componentes mecánicos y electrónicos, permite además efectuar el control de superficie y el análisis óptico de los metales.

De acuerdo al propósito de uso, existen multitud de variedades dependiendo del tipo de objetivos, oculares, aumento máximo permitido, enfoque, etc. Este tipo de microscopio difiere de los biológicos en que el objeto a estudiar se ilumina con luz reflejada, ya que las muestras cristalográficas son opacas a la luz.

Su funcionamiento está basado en la reflexión de un haz de luz horizontal que proviene de la fuente, dicha reflexión se produce, por medio de un reflector de vidrio plano, hacia abajo, a través del objetivo del microscopio sobre la superficie de la muestra. Parte de esta luz incidente, reflejada desde la superficie de la muestra se amplificará al pasar a través del sistema inferior de lentes, llegará al objetivo y continuará hacia arriba a través reflector de vidrio plano; después, de nuevo se amplificará en el sistema superior de lentes (ocular). Es esencial que los distintos elementos ópticos se hallen escrupulosamente limpios y libres de huellas dactilares, polvo, películas de grasa, que perjudican la calidad de las imágenes.

El polvo se puede quitar de las superficies ópticas soplando aire sobre ellas, mediante una pera de goma, con un pincel de pelo blando de camello o frotando suave con una tela o papel apropiado. En estas operaciones hay que tener cuidado de no rayar la superficie ni deteriorarla por abrasión. La grasa y las huellas dactilares se quitan frotando con una tela o papel de los citados, impregnados en xilol (nunca alcohol ni otros disolventes orgánicos), secando luego con otros papeles limpios, y finalmente, soplando aire con una pera de goma para quitar las fibras del papel. Este método es ideal para quitar el aceite que queda adherido a los objetivos de



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



inmersión y debe realizarse inmediatamente después del uso. En ningún caso se deben desmontar los elementos ópticos, y en particular los objetivos para su limpieza. Todos los elementos ópticos se deben manipular con cuidado. No deben estar expuestos a cambios bruscos de temperatura.

IV.4. Difracción de rayos X

Con el propósito de verificar la fase presente (Fe_2B) sobre la capa borurada. Se realizó un análisis por Difracción de rayos X aplicado sobre la probeta borurada de acero AISI P20. 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. En ese año se descubrió la difracción de rayos X en cristales y este descubrimiento probó la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea.

Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. 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 $0.5\text{-}2.5 \text{\AA}$, mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000\AA . El espectro continuo, los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos X.

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 IV.9).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Figura IV.9. Difractómetro Inel, modelo EQUINOX 2000. **Fuente:** Thermofisher 2016.

En la Figura IV.10, se muestra como 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.

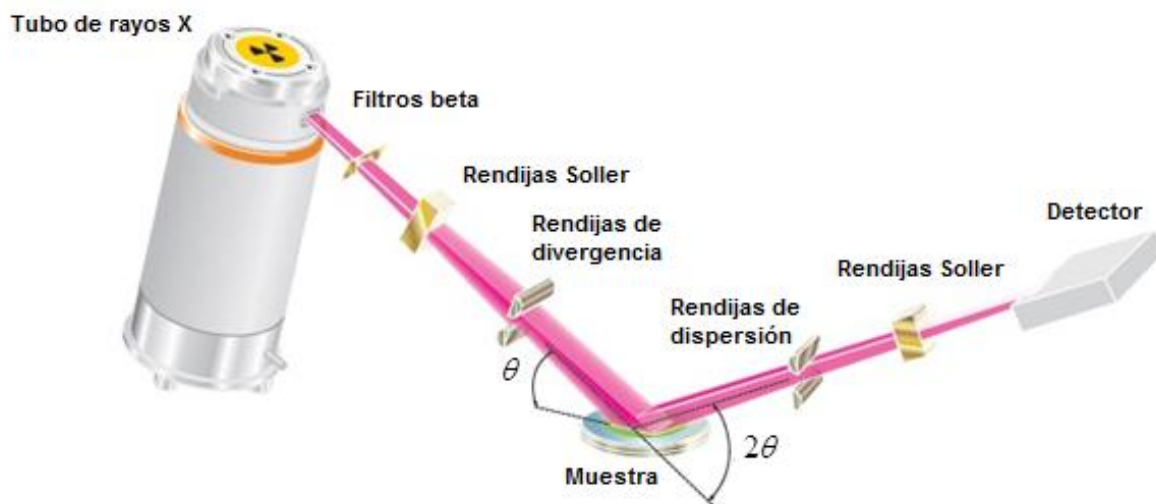


Figura IV.10. Esquematación del funcionamiento de un difractómetro de rayos X. **Fuente:** Xtal, 2015.



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). El espectro obtenido por XRD se evaluó con la ayuda del software MATCH. Los resultados de la fase encontrada se muestran en el siguiente difractograma (ver Figura IV.11).

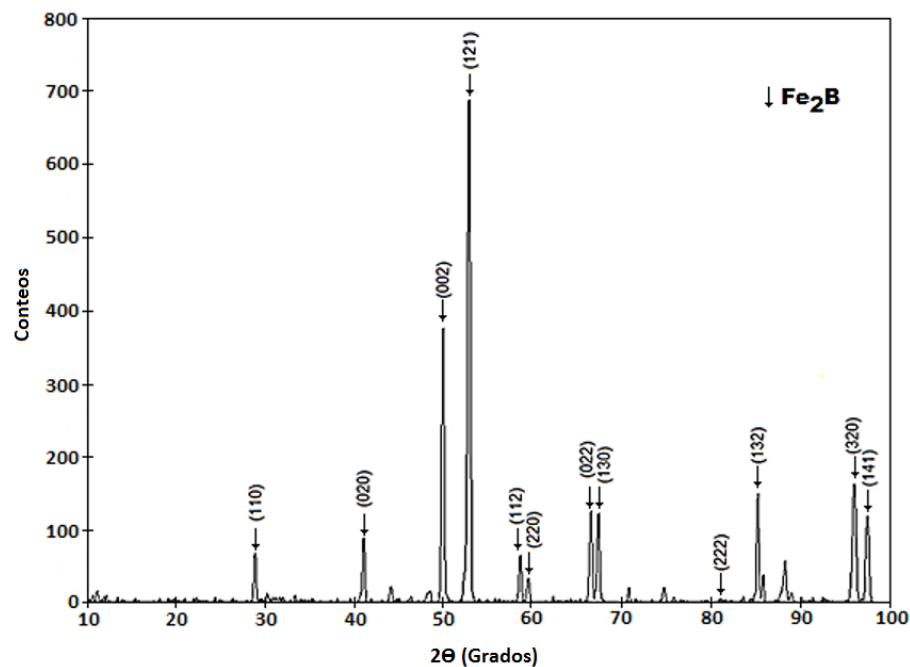


Figura IV.11. Difractograma obtenido en la superficie del acero borurado AISI P20. La temperatura de borurización es de 1223 K con 4 h de tratamiento. **Fuente:** Autoría propia.

La ecuación (4.1) 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 :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4.1)$$



En la ecuación anterior n representa un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} es la distancia interplanar¹⁴ 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 IV.12). 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° (Velázquez Mendoza, 2009).

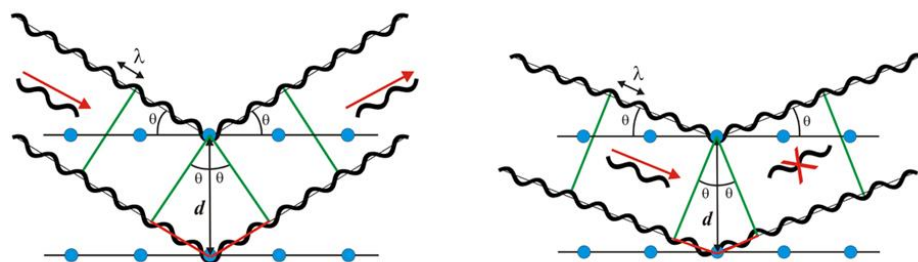


Figura IV.12. De acuerdo al ángulo de desviación (2θ), el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (Figura izquierda) o destructiva (Figura derecha). **Fuente:** Xtal, 2019.

Para una estructura tetragonal centrada en el cuerpo la distancia entre planos de la red se representa como (ver Figura IV.13):

$$d_{hkl} = \left[\left(h^2 + k^2 \right) / a^2 + l^2 / c^2 \right]^{1/2} \quad \text{K (4.2)}$$

¹⁴Distancia interplanar. Distancia entre dos planos de átomos paralelos adyacentes.

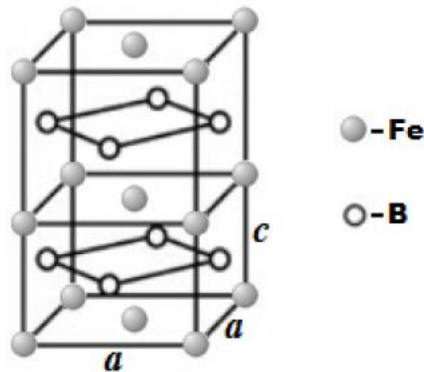


Figura IV.13. Estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo de la fase Fe_2B , donde $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y $a = b (\neq c)$, con $a = 0.5109 \text{ nm}$ y $c = 0.4249 \text{ nm}$.
Fuente: Ortiz Domínguez, M., 2015.

IV.5. Medición de la capa borurada

Las capas boruradas obtenidas en el acero AISI P20 presentan una morfología acerrada debido a los elementos de aleación encontrados en este (Fernández de Castro, 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 IV.14. (Ortiz Domínguez, 2013; Ramírez Sandoval, 2006; Tapia Quintero, 2010; Villa Velázquez, 2009).

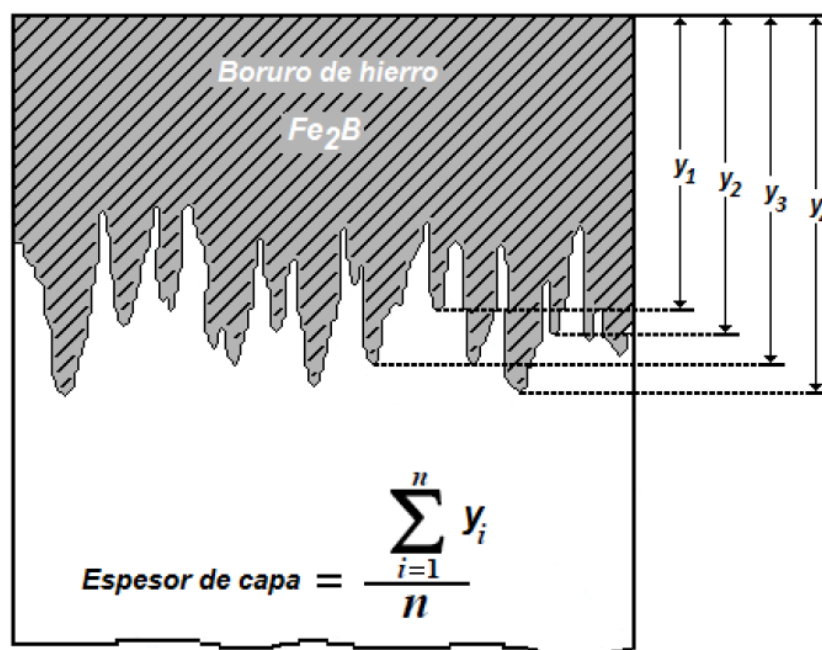


Figura IV.14. Medición de capas boruradas. **Fuente:** Elías Espinosa, M., Ortiz Domínguez, M., Keddam, M., Flores Rentería, M. A., Damián Mejía O. & Zuno Silva J., 2015.

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 borurizadas, 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

- 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. J. Mater. Res., 4, 1354-1370.
- Bravo Bárcenas, O. A. (2011) Endurecimiento superficial de una aleación base Fe-Cr-Ni: cinética de crecimiento y caracterización mecánica de capas boruradas (Tesis de Doctorado). Instituto Politécnico Nacional, México.
- Ehrenberg. (2013), Acero SISA P20 AISI P20 Tool Steel, México DF: Aceros SISA. Recuperado de: <http://sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20P20.pdf>
- Elías Espinosa, M. (2015, Mayo) Análisis de la cinética de las capas de Fe_2B aplicadas durante un proceso de borurización en un acero AISI 1026. Recuperado de https://www.researchgate.net/figure/Iso-diagram/describing-the-evolucion-of-Fe2B-layer-as-a-function-of-boriding-parameters_fig7_307783952
- Fisher scientific (2019) Thermo Scientific™ Hornos de mufla sobremesa industriales Thermolyne™. Recuperado de <https://www.fishersci.es/shop/products/thermolyne-industrial-benchtop-muffle-furnaces/12972611>
- González Fernández de Castro, M. (1999). Boración de aceros (Tesis de Doctorado). Universidad Politécnica de Madrid, España.
- Guzmán Ornelas, F. (2013). Análisis de Aceros por Microscopía Óptica (Tesis de Ingeniería). Instituto Politécnico Nacional, México.
- HUATECGROUP (2016) Máquina pulidora metalográfica de pulido, equipo metalúrgico durable. Recuperado de <http://spanish.huatecgroup.com/sale->



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



[8591961-grinding-metallographic-polishing-machine-durable-metallurgical-equipment.html](#).

Kittel, C. (1997). Introducción a la física del estado sólido. Barcelona, España: Reverté.

Lajtn, Y., & Arzamásov, B. (1987). Tratamiento químico-térmico de los metales. Moscú, Rusia: Mir.

Meléndez, E., Campos, I., Rocha, E. & Barron, M. A. (1997). Structural and strength characterization of steels subjected to boriding thermochemical process, Materials Science and Engineering, A234-236, 900–903.

Microscopemaster (2015) Toolmakers microscope. Recuperado de <https://www.microscopemaster.com/toolmakers-microscope.html>

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.

Ortiz Domínguez, M. (2015) Evaluación de la movilidad del boro en un hierro puro ARMCO endurecido a través del proceso borurización base polvo. Boletín Científico Ingenio y Conciencia 2(4), 1017.

Ortiz Domínguez, M., Hernández Sánchez, E., Martínez Trinidad J., Keddám, M. & Campos Silva, I. (2010) A kinetic model for analyzing the growth kinetics of Fe₂B layers in AISI 4140 steel. Kovove Mater., 48, 1–6.

Ramírez Sandoval, 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.

Struers (2017) Etching. Recuperado de <https://www.struers.com/en-GB/Knowledge/Etching#>



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- Süli, E., & Mayers, D. (2003). An Introduction to Numerical Analysis, Cambridge University Press.
- Tapia, Q (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.
- Thermofisher (2016) Catalog product. Recuperado de <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAAHGABLFAQLMBIZ>
- Uslu, H., Comert, M., Ipek, O. & Bindal, C. (2005). Evaluation of borides forme don AISI P20 Steel. Materials and Design, 28, 55-6.
- Valued Customer. (2005), P20.doc, Ohio, US: Cincinnati Tool Steel Company. Recuperado de: http://cintool.com/catalog/mold_quality/P20.pdf
- Vandér Voort, G. (1999). Metallography Principles and Practice. Ohio, EU: ASTM International Materials.
- Villa Velázquez Mendoza, 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.
- Xtal (2015) Dispersion y Difracción. Ley de Bragg. Recuperado de <http://www.xtal..iqfr.csic.es/Cristalografía.%20Dispersión%20y%20difracción.%20Ley%20de%20Bragg.html>



Capítulo V

Resultados y discusiones

En el capítulo cinco, se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización que se realizó a las probetas después del tratamiento termoquímico de borurización, con la posibilidad de poder vislumbrar una aplicación que tendrían estos aceros a nivel industrial, la implementación de los modelos matemáticos propuestos permite la optimización y automatización del tratamiento, debido a que se puede estimar el espesor de la capa borurada formada sobre la superficie del sustrato.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Nomenclatura del capítulo

D_{Fe_2B} = Coeficiente de difusión del boro [$m^2 s^{-1}$].

D_0 = Coeficiente pre-exponencial [$m^2 s^{-1}$].

$C_{up}^{Fe_2B}, C_{low}^{Fe_2B}$ = Concentraciones del boruro de hierro [mol/m^3].

C_0

R = Constante universal de los gases ideales [$8.314 Jmol^{-1}K^{-1}$].

Q = Energía de activación [$Jmol^{-1}$].

v = Espesor de la capa borurada [m].

\mathcal{E}_{Fe_2B} = Parámetro de crecimiento normalizado

$t_0^{Fe_2B}$ = Tiempo de incubación del boruro de hierro [s].

t = Tiempo de tratamiento [s].



V.1. Mecanismo de difusión y la formación de la capa borurada

A continuación, se presenta el mecanismo de crecimiento de las capas boruradas aplicando 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 Domínguez, 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 V.1.

Tabla V.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.



V.1.1. Etapas de crecimiento de los boruros de hierro (etapa 1 de crecimiento)

Cuando el sustrato se mantiene en contacto con un potencial de boro bajo (ver Tabla V.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 las Figuras V.1 (a) y (b) se presenta la morfología de los boruros de hierro sobre el sustrato tratado a la temperatura de 1123 K y un tiempo corto de tratamiento de 1h. en las primeras etapas de crecimiento, cristales aciculares Fe_2B crecen en direcciones radiales a partir de las zonas de contacto entre la superficie del metal y las partículas B_4C (ver Figura V.1 (a)). 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 .

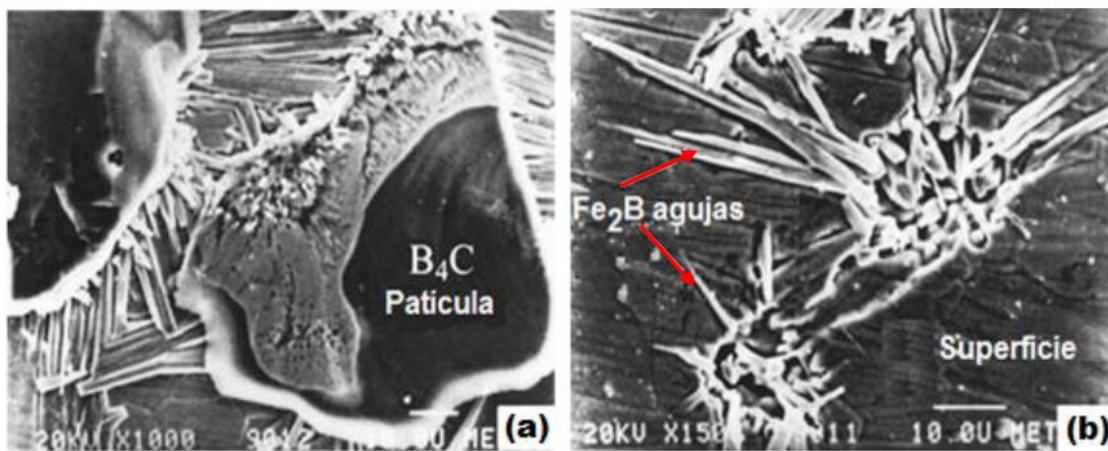


Figura V.1. Muestra de hierro con un tiempo de tratamiento de 1h a la temperatura de 1123 K en contacto con potencial químico de boro bajo (ver Tabla V.1): (a) imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido de cristales de B_4C (áreas oscuras) en la superficie del sustrato y cristales aciculares 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:** C. Martini, G. Palombarini, & M. Carbucicchio, 2004.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



(ii) los cristales Fe_2B preferentemente crecen a lo largo de la dirección cristalográfica $[001]$ (ver Figura V.2, es decir, la dirección que tiene la distancia más corta entre los átomos vecinos de boro y, por lo tanto constituye el camino más fácil para la difusión del boro en la red tetragonal centrada en el cuerpo de la fase Fe_2B ; y (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 (: 16%) asociado con la transformación de Fe en Fe_2B .

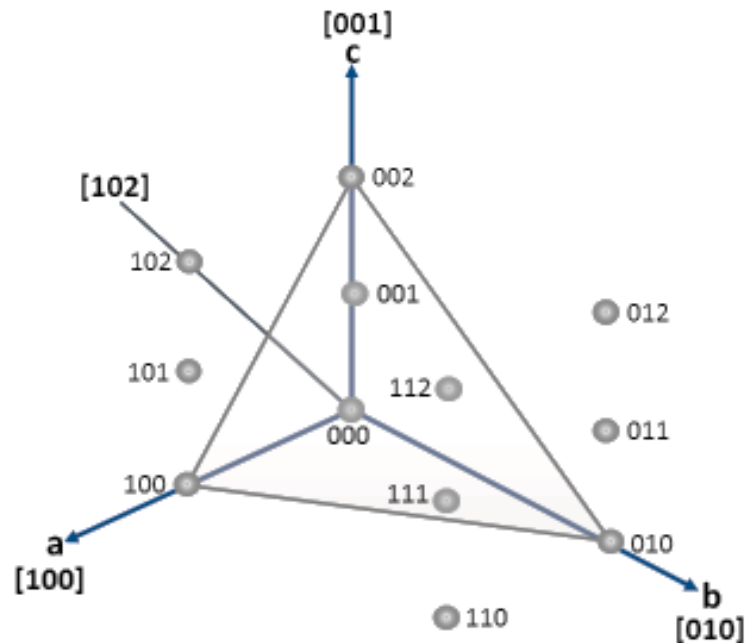


Figura V.2. Direcciones y planos cristalográficos. **Fuente:** Autoría propia.

Utilizando los datos cristalográficos de la estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo para la fase Fe_2B ($a = 0.5109 \text{ nm}$ y $c = 0.4249 \text{ nm}$), la distancia más corta entre un átomo de Fe y un átomo de B difundido en la fase Fe_2B a lo largo de su trayectoria perpendicular a (001) es aproximadamente igual a 0.1902 nm (en este



momento el átomo de boro B está rodeado por cuatro átomos de Fe a esta distancia; ver Figuras V.3 (a), (b) y (c)).

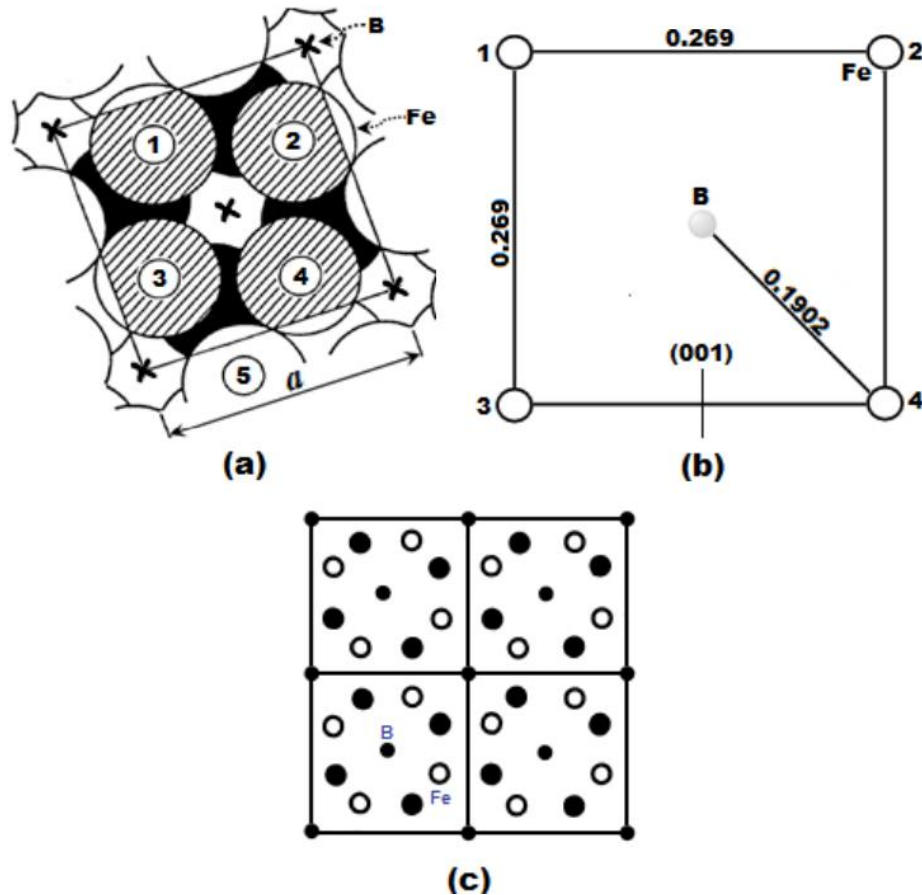


Figura V.3. Proyección de los átomos de hierro Fe sobre el plano perpendicular (001) en el cual un salto atómico de B lleva a cabo en la fase Fe_2B . Los puntos centrales de los átomos eclosionados están en un plano a una distancia de $3c/4$ por encima del plano de proyección; los puntos centrales de 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 $1/4 c$; \bullet = átomo de Fe en $3/4 c$; \circ = 3 átomos de B en $0, 1/2, 1 c$. **Fuente:** Brakman, C. M., Gommers, A. W. J. & Mittermeijer, E. J., 1989.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



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 V.4. 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.

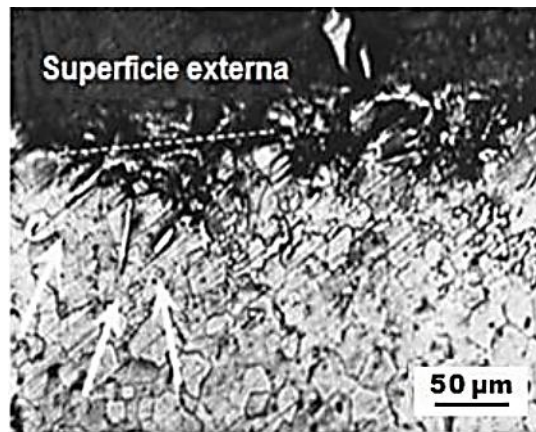


Figura V.4. Metalografía de una sección transversal de una muestra de hierro puro donde se puede apreciar cavidades en la superficie debido al crecimiento de cristales Fe_2B dentro del sustrato.
Fuente: C. Martini, G. Palombarini, & M. Carbucicchio, 2004.

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 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 V.5, 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 proceso de acomodación en el metal subyacente.

V.1.2. 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 μ , la única fase presente a la misma temperatura utilizando un potencial químico intermedio es la fase Fe_2B .

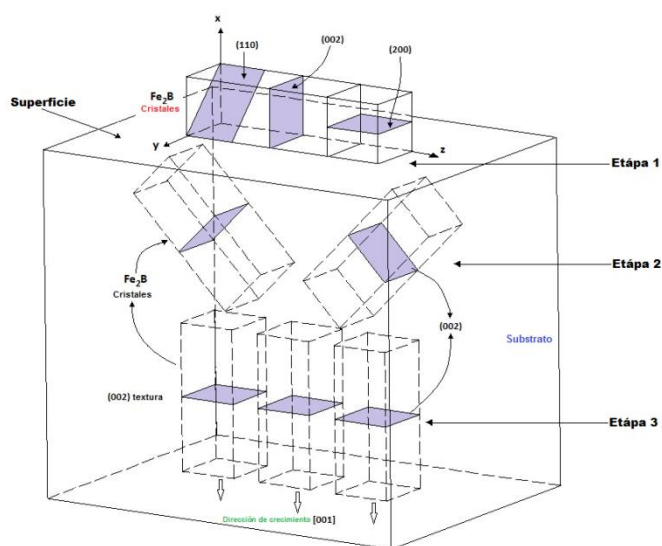


Figura V.5. Representación esquemática de las etapas del crecimiento termoquímico de los cristales Fe_2B : etapa 1, crecimiento sobre la superficie del material; etapa 2, crecimiento en el interior del material; etapa 3, el crecimiento profundo conduce a una fuerte orientación preferencial (002).

Fuente: Autoría propia.

Los patrones reportados muestran que existe una orientación preferencial (002) cuya fuerza aumenta a medida que la profundidad del análisis se incrementa. En



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



particular, el crecimiento de los boruros cerca de la interfase Fe_2B /substrato sólo muestra el pico de difracción (002) de Fe_2B (ver Figura V.5).

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 V.6 (a), mientras que otros cristales sólo pueden crecer después de cambiar de dirección en la superficie del sustrato (ver Figura V.6 (b)).

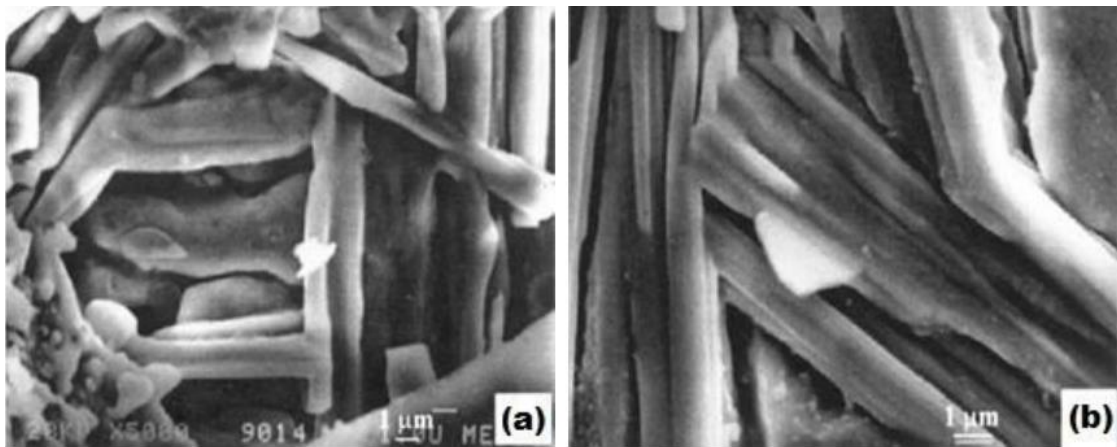


Figura V.6. Micrográficas con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de cristales Fe_2B creciendo en la superficie del metal, donde (a) detenido, o (b) forzado a cambiar de dirección como consecuencia de estar en contacto con cristales adyacentes.
Fuente: C. Martini, G. Palombarini, & M. Carbucicchio, 2004.

En esta etapa, como se puede observar en la Figura V.6, (etapa 2), un número cada vez mayor de cristales se ven obligados a crecer dentro del material, es decir, a la



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



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 ve favorecido 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.

V.1.3. Establecimiento de una fuerte textura Fe_2B en (002) (etapa 3 de crecimiento)

Durante la etapa 2 varios cristales Fe_2B crecen a lo largo de diferentes direcciones y pueden entrar en contacto entre sí. En consecuencia, un número cada vez mayor de cristales se ve obligado a crecer a lo largo de una dirección de resistencia mínima, es decir, en la dirección [001]. Por lo tanto, una tercera etapa de crecimiento se produce en todas las agujas de los boruros que tienden a crecer de forma perpendicular a la superficie externa (ver Figura V.5), etapa 3). Esto explica plenamente (i) la formación de cristales Fe_2B orientados con sus planos (002) paralelos a la superficie externa y (ii) el incremento de esta orientación con respecto a la profundidad de la capa (interfase de crecimiento) aumenta. Continuando con el análisis de los resultados, en la Tabla V.2, se muestran los espesores obtenidos de la medición de la capa borurada Fe_2B para el proceso de borurización en polvo de acuerdo a los diferentes parámetros del tratamiento de borurización.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Tabla V.2. Espesores de capa obtenidos experimentalmente.

Espesores de capa (μm)					
Tiempo [s]	1123 K	1148 K	1173 K	1198 K	1223 K
7200	27.5618	33.5668	42.8823	51.4033	64.5453
14400	42.4695	51.7224	66.0764	79.2063	99.4562
21600	53.3634	64.9899	83.0258	99.5238	124.970
28800	62.3831	75.9748	97.0592	116.346	146.090

El medio borurante en polvo con un tamaño de partícula promedio de 30 μm , presentado en la Figura V.7, está compuesto por una fuente activa de boro (carburo de boro- B_4C), un diluyente (carburo de silicio- SiC) y un activador (fluoroborato de potasio) KBF_4). El boro activo es suministrado por la cantidad de polvo colocada sobre y alrededor de la superficie de la muestra.

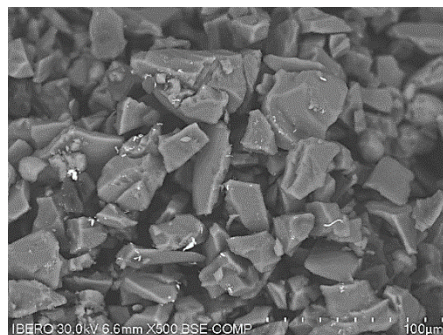


Figura V.7. Medio borurante en polvo (B_4C + KBF_4 + SiC).
Fuente: Elias-Espinosa, M., Zuno-Silva, J. Ortiz-Domínguez, M. Hernández-Ávila, J. & Damián-Mejía O., 2015.



El proceso de borurización en polvo se realizó en un horno convencional bajo una atmósfera de argón puro. Es importante tener en cuenta que los compuestos que contienen oxígeno afectan negativamente este proceso (Wahl G, 1975). El proceso de boruración se llevó a cabo en el rango de temperatura de 1123-1223 K durante un tiempo variable (2, 4, 6 y 8 h). Las temperaturas de borurización se seleccionaron de acuerdo con el diagrama de fase Fe-B. Una vez que se completó el tratamiento, se retiró el contenedor del horno y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

V.2. Microfotografías ópticas de las capas boruradas

Las muestras boruradas se seccionaron para su examinación metalográfica empleando una máquina de precisión de corte LECO VC-50. Después de esto, las muestras endurecidas se prepararon metalográficamente para su caracterización utilizando un microscopio Olympus GX51 (ver Figura V.8). El estudio bajo un microscopio óptico es una fuente muy importante de información para la caracterización y estudio de muestras de pintura, piedra, morteros, acabados, metales, madera, cerámica, etc. Un microscopio es un sistema óptico complejo que permite la observación de un objeto a ciertos aumentos, dependiendo de los objetivos que se utilicen en cada caso.

Asimismo, un microscopio puede adoptar varias configuraciones que permiten la observación de diferentes tipos de muestra: por transmisión, por reflexión, iluminado en claro o en campo oscuro, etc. Y con complementos específicos observar irregularidades o cambios laterales que no serían percibidos si no bajo ciertas condiciones de observación: contraste de fases, contraste interferencial, microscopía con luz ultravioleta, de fluorescencia, etc. Como resultado de los experimentos preliminares, se estimó que el endurecimiento superficial empezó aproximadamente en un tiempo de $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}} \approx 32.68 \text{ min}$, después de transferir la muestra al horno; después de eso, se establece el llamado tiempo de incubación del boruro



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



de hierro para este sustrato (AISI P20). En la Figura V.8, se muestra la capa delgada formada durante la etapa de nucleación (V_0).

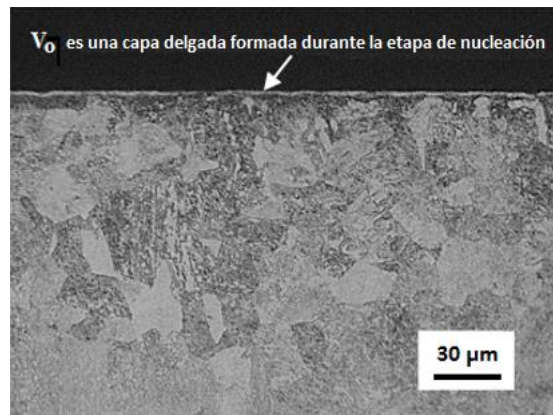


Figura V.8. Microfotografía óptica de la sección transversal de una muestra borurada del acero AISI P20 con un tiempo de tratamiento de durante la temperatura de borurización de 1123 K.
Fuente: Autoría propia.

La morfología de las capas boruradas es columnar (tipo dientes de sierra) (ver Figura V.9, V.10, V.11, V.12 y V.13). En donde el grado de penetración entre la capa y el sustrato dependen esencialmente de la cantidad de elementos aleantes que se tengan en el material, generalmente los aceros de baja y media aleación, generan capas de mayor aserración, en comparación con los aceros de alta aleación, cuyos frentes de crecimiento de las fases tienden a ser planos (Palombarini G. and Carbucicchio M., 1987; Ortiz Domínguez M., 2013).

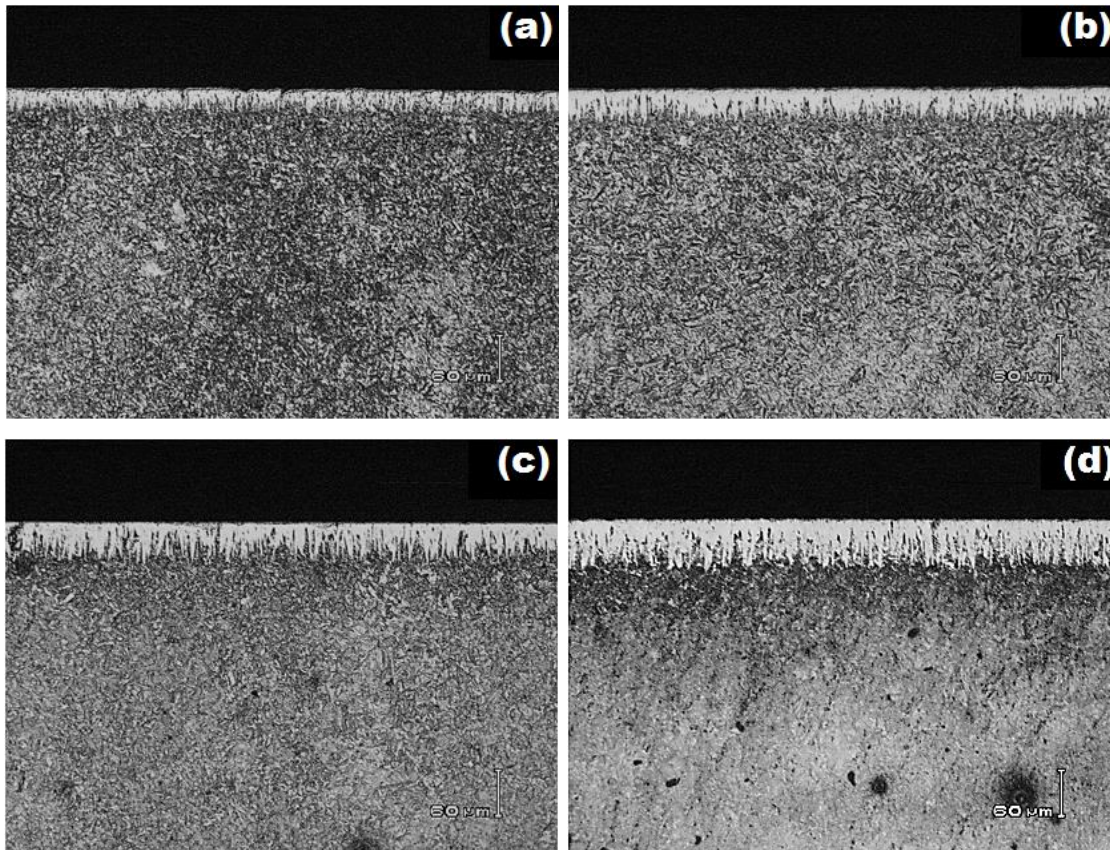


Figura V.9. Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con una temperatura de tratamiento de 1123 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. **Fuente:** Autoría propia.

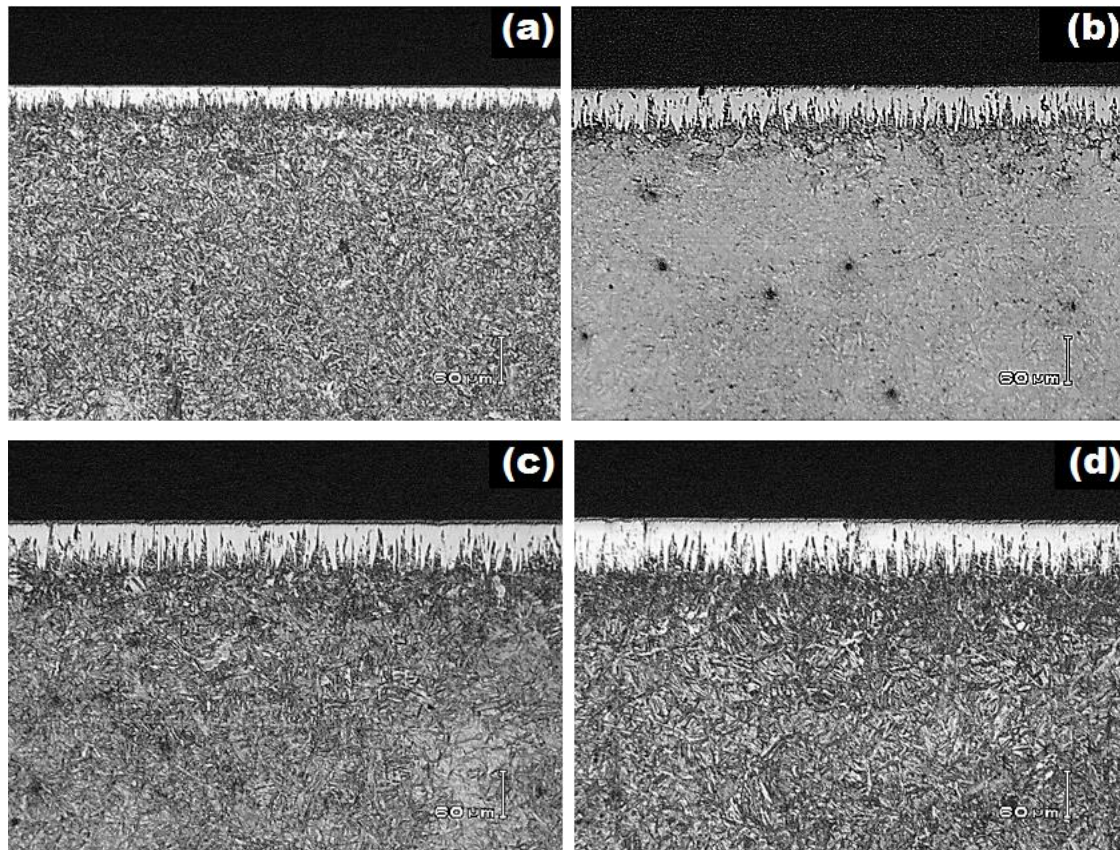


Figura V.10. Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con una temperatura de tratamiento de 1148 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. **Fuente:** Autoría propia.

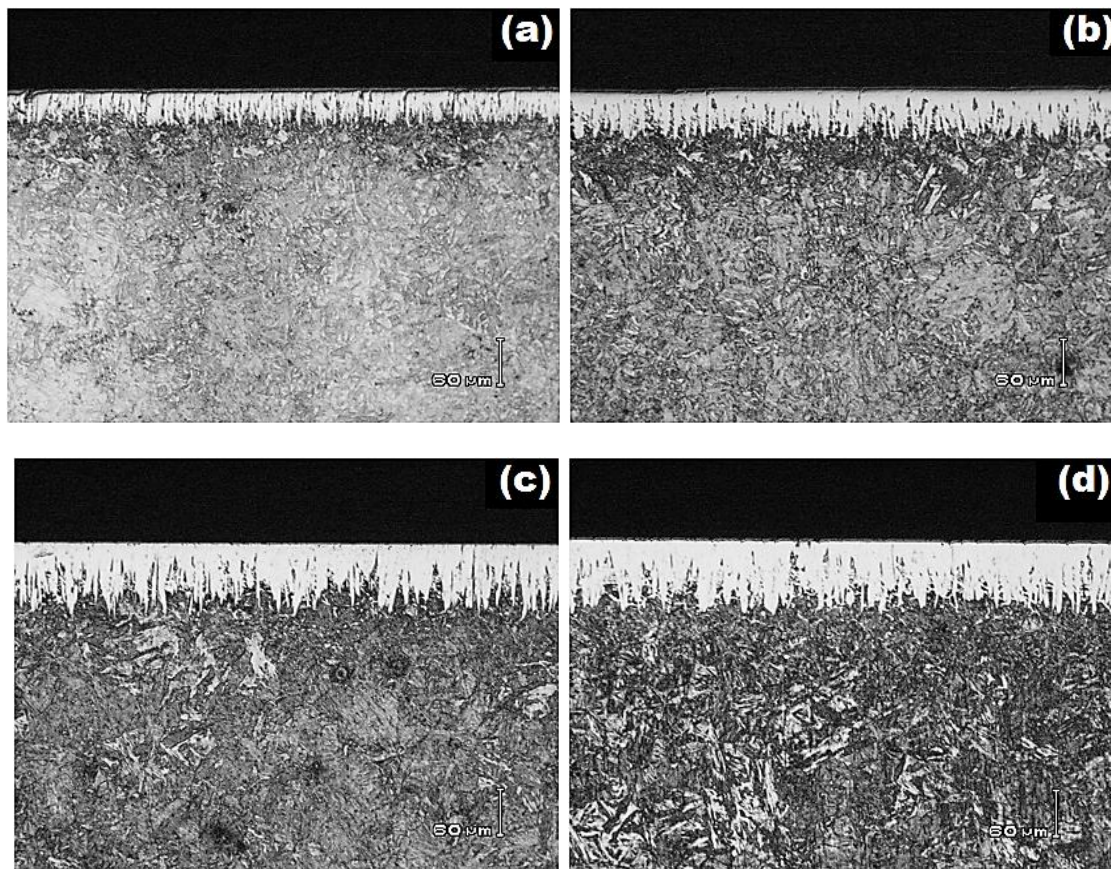


Figura V.11. Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. **Fuente:** Autoría propia.

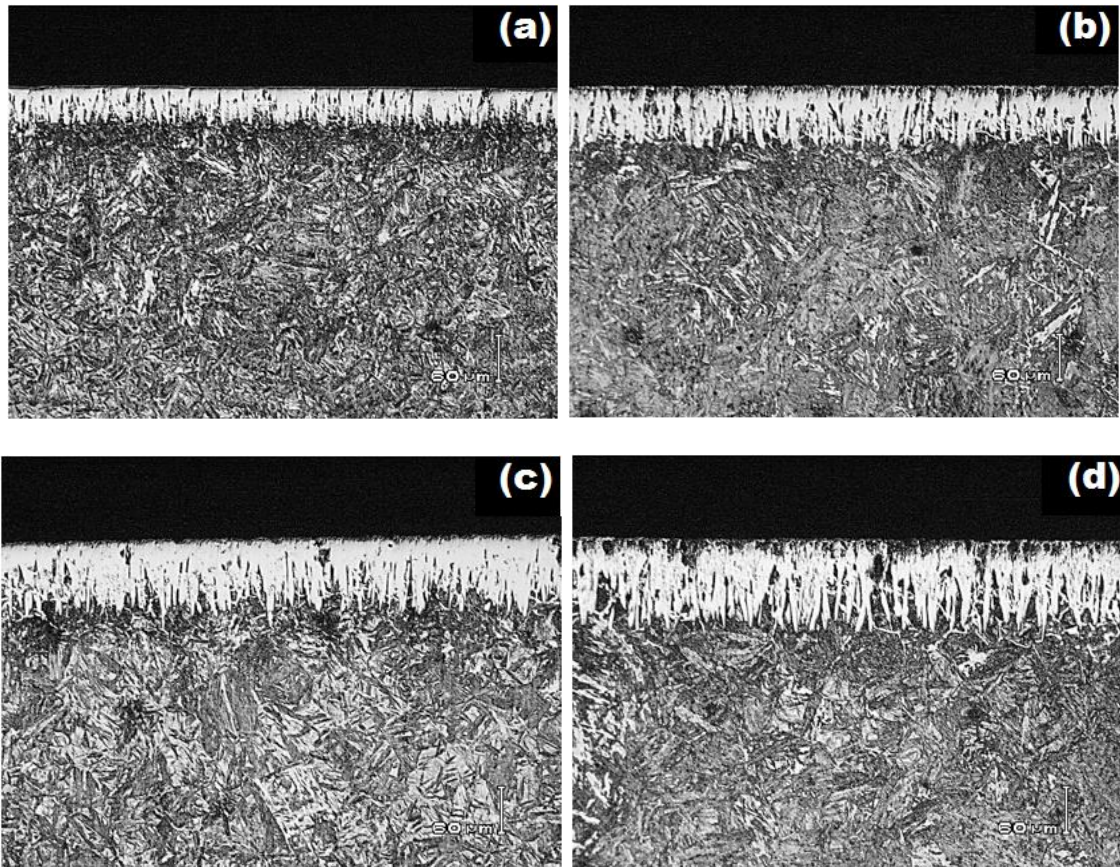


Figura V.12. Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con una temperatura de tratamiento de 1198 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. **Fuente:** Autoría propia.

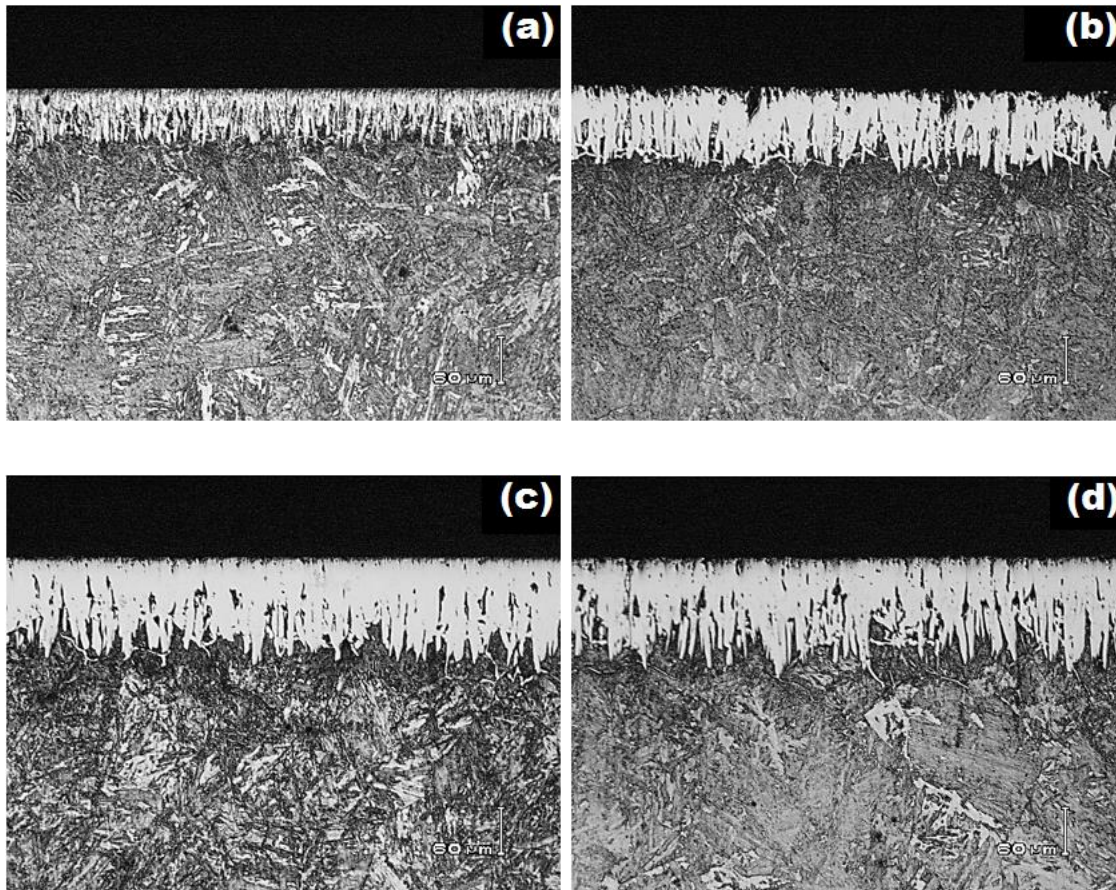


Figura V.13. Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con una temperatura de tratamiento de 1223 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. **Fuente:** Autoría propia.



V.3. Microfotografías de las capas boruradas obtenidas con microscopía electrónica de barrido arrido

Asimismo, las muestras endurecidas también se caracterizaron a través de 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 valoración del aspecto de las capas. El equipo utilizado fue el Quanta 3D FEG-FEI JSM7800-JOEL. El microscopio electrónico de barrido (SE), utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, interactúa con ella y se producen diversos efectos que serán captados y visualizados en función del equipo que utilizemos. La Figuras V.14, V.15, V.16, V.17 y V.18, muestran las secciones transversales de las capas boruradas formadas sobre superficie del acero AISI P20 a diferentes tiempos de exposición (2, 4, 6 y 8 h) y para las temperaturas de borurización de 1123 K, 1148 K, 1173 K, 1198 K y 1223 K respectivamente.

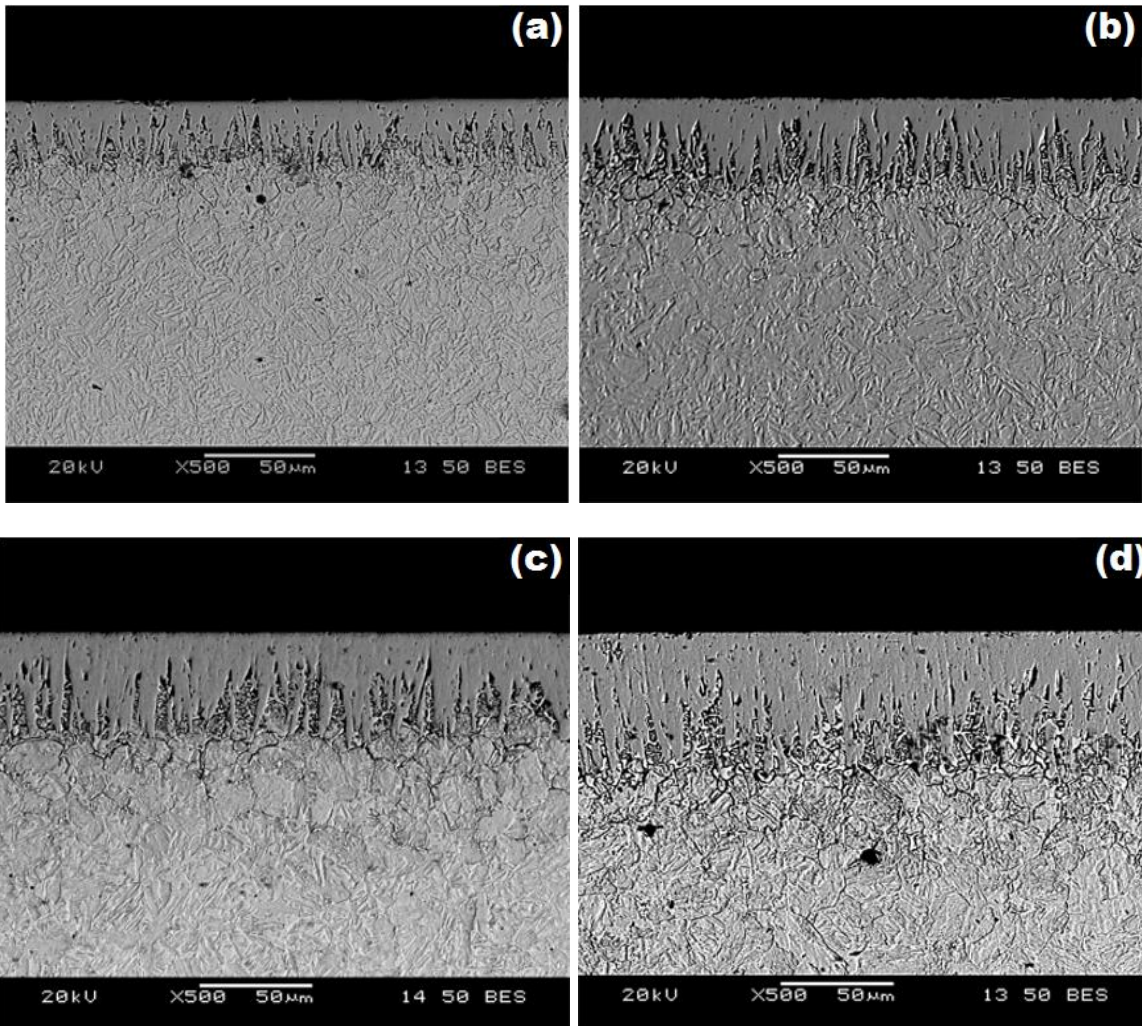


Figura V.14. Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con una temperatura de tratamiento de 1198 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.
Fuente: Autoría propia.

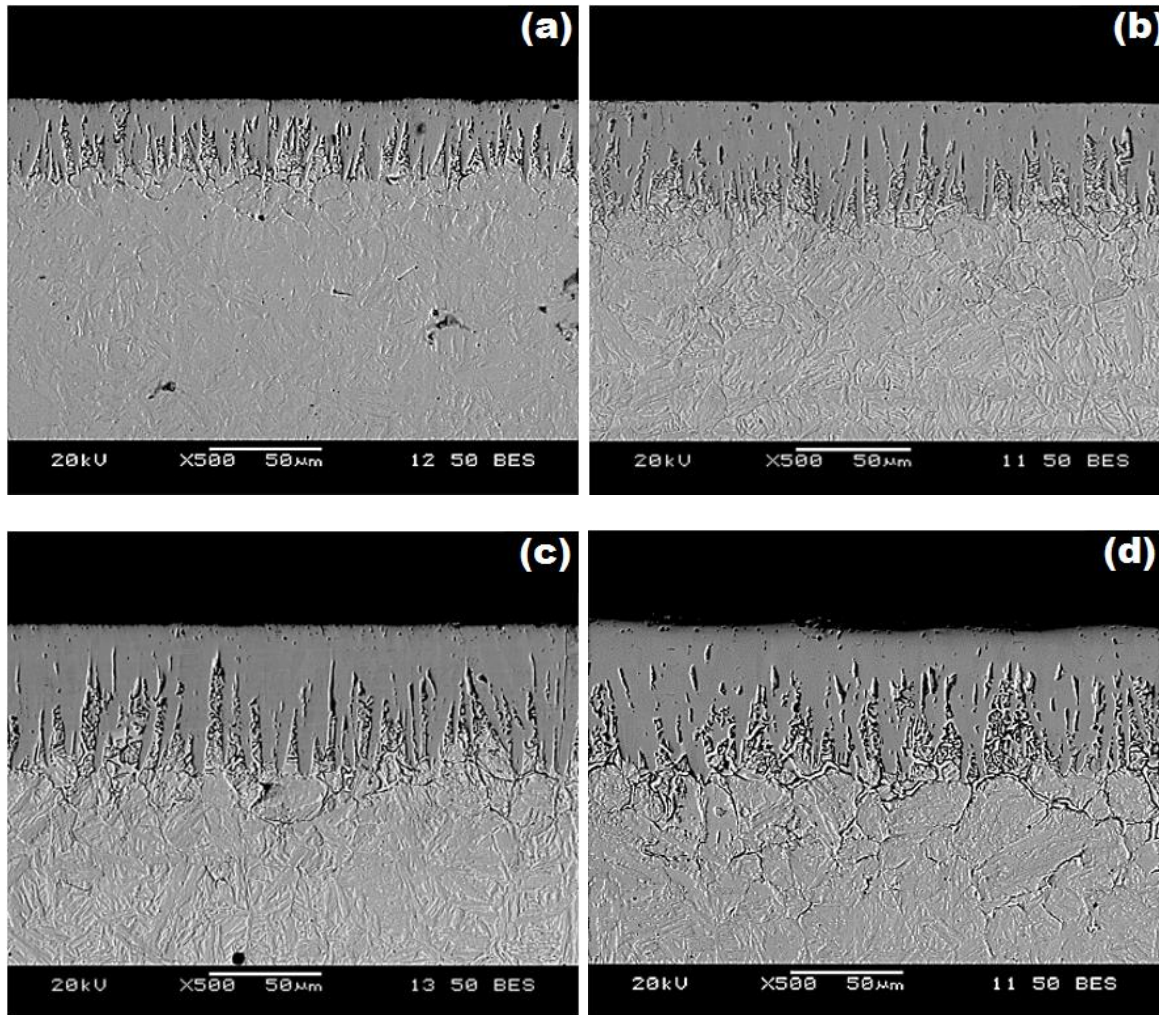


Figura V.15. Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con una temperatura de tratamiento de 1198 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.
Fuente: Autoría propia.

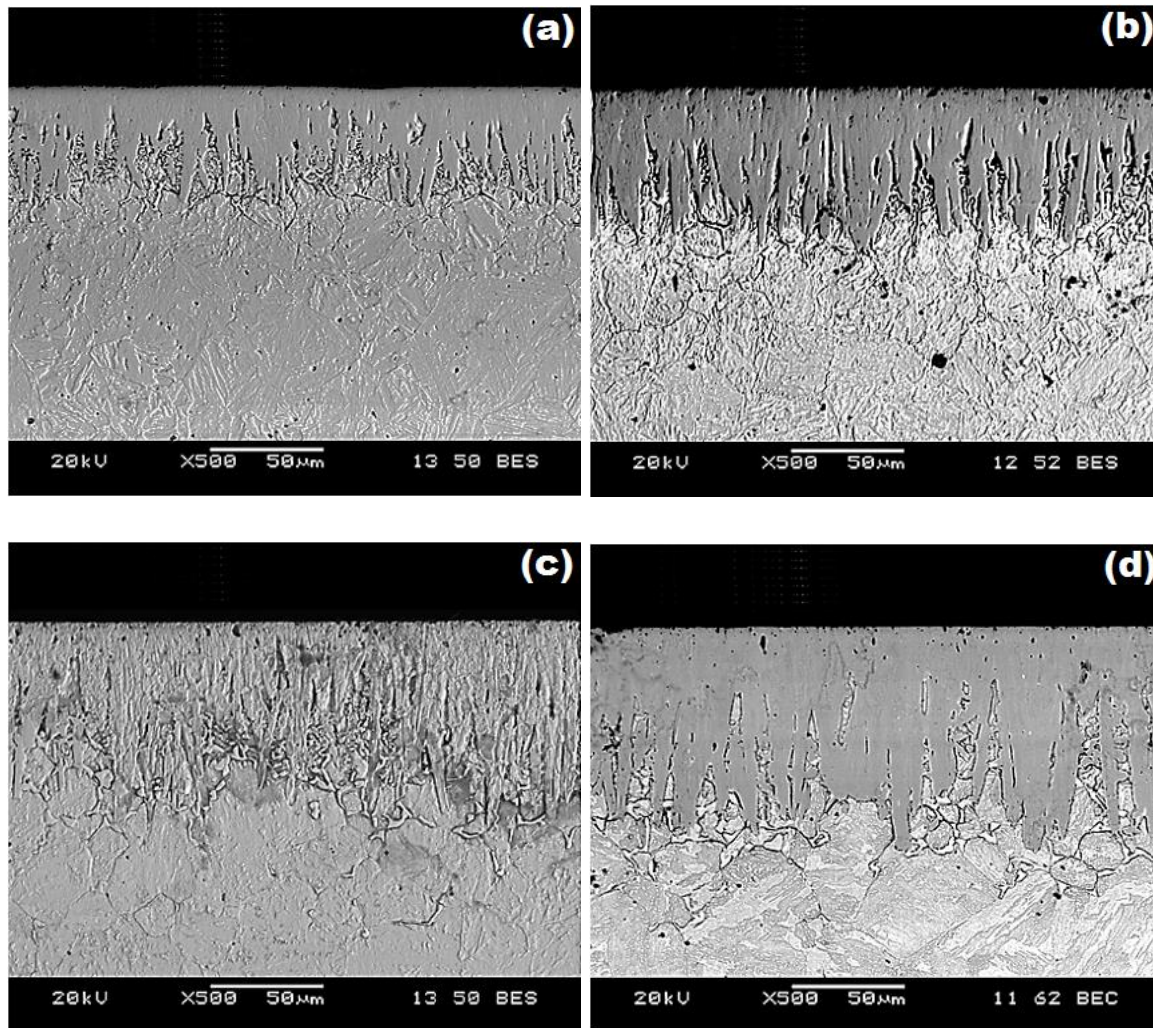


Figura V.16. Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.
Fuente: Autoría propia.

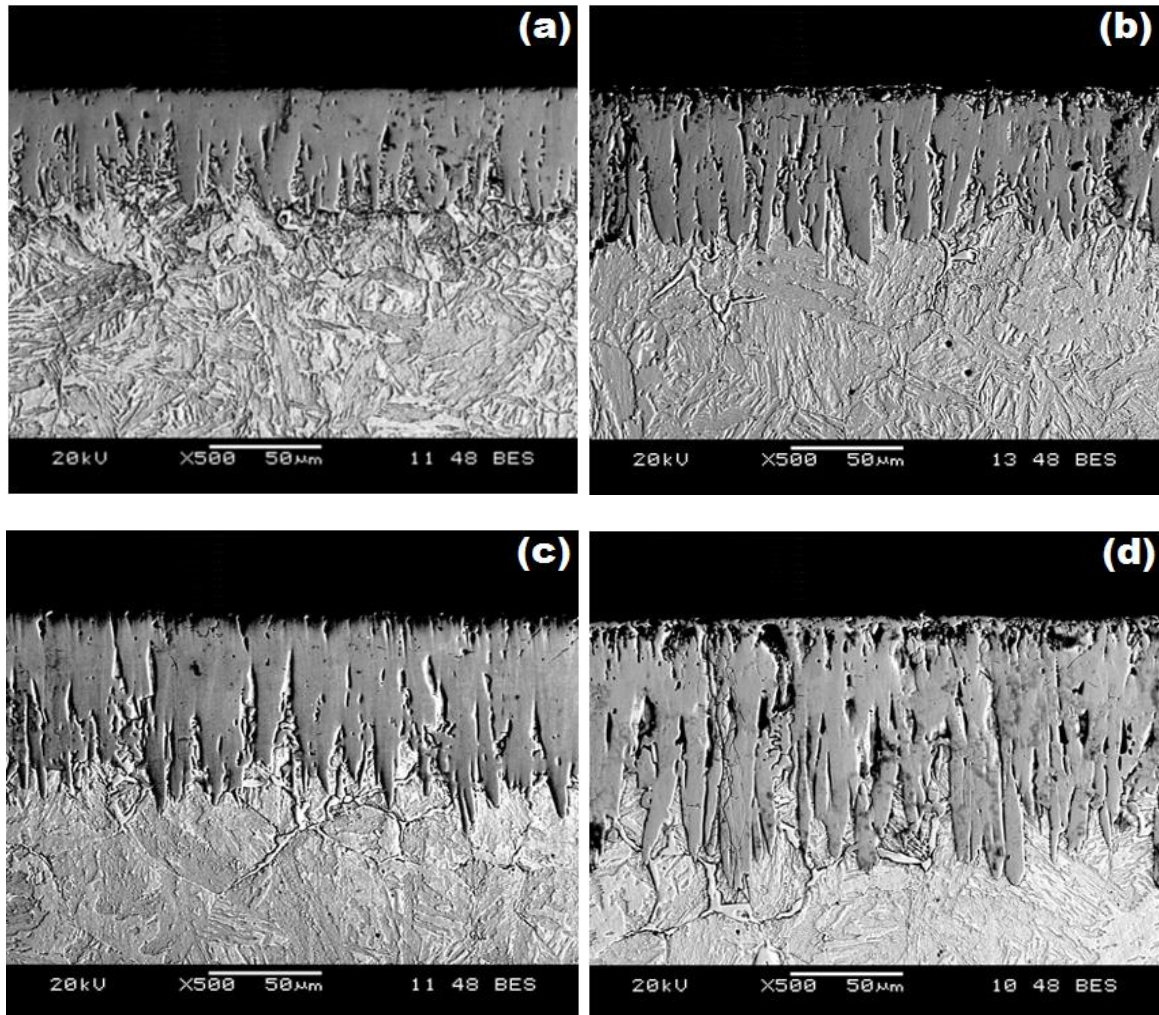


Figura V.17. Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con una temperatura de tratamiento de 1198 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.
Fuente: Autoría propia.

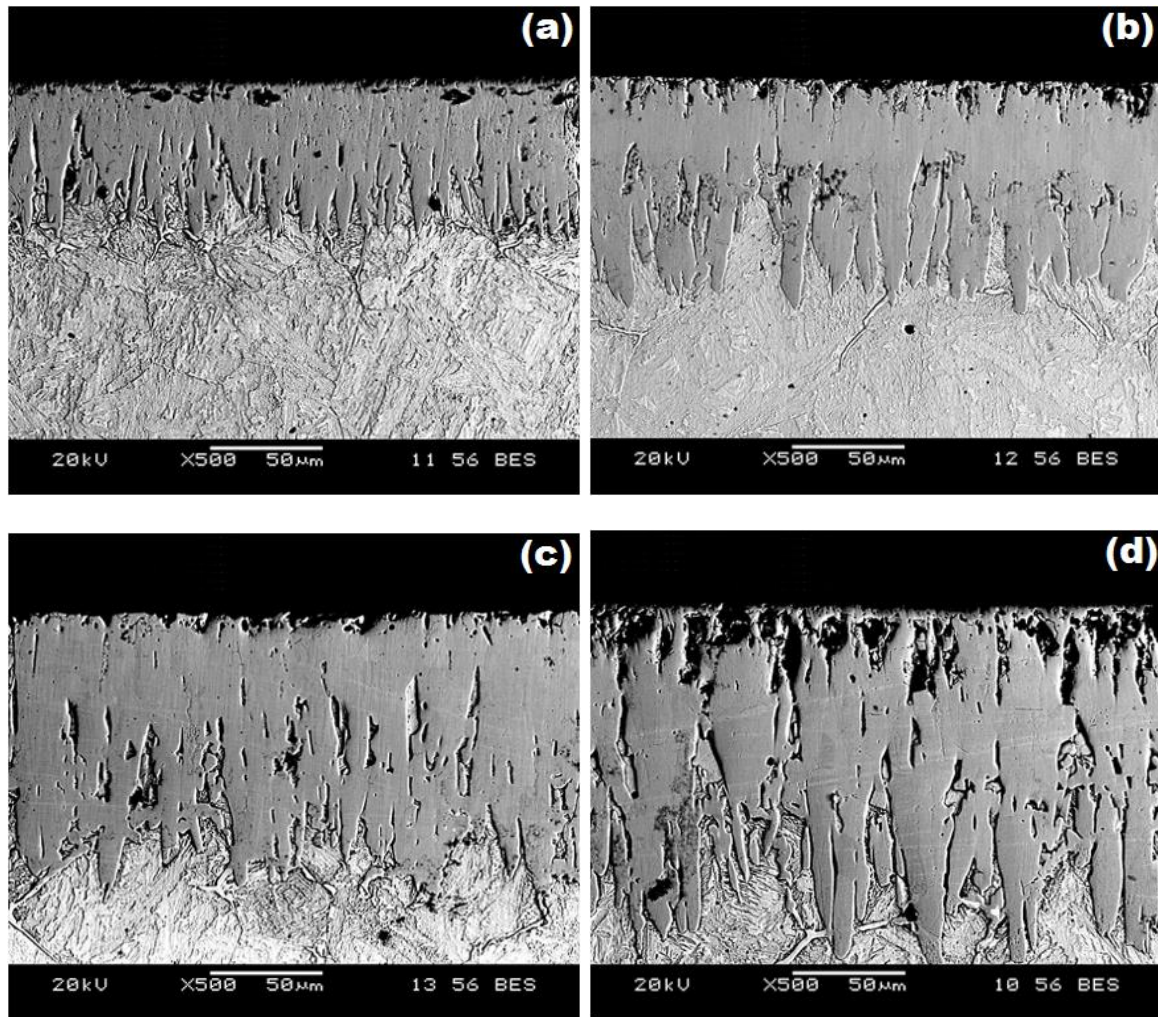


Figura V.18. Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con una temperatura de tratamiento de 1223 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.
Fuente: Autoría propia.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Se observa que el espesor de la capa de Fe_2B aumentó con un aumento de la temperatura de borurización (Figuras V.14, V.15, V.16, V.17 y V.18), ya que la cinética de crecimiento está influenciada por el tiempo de tratamiento. Para un estudio cinético, el espesor de la capa de boruro se midió automáticamente con la ayuda del software MSQ PLUS. Para garantizar la reproducibilidad de las capas medidas, se recolectaron cincuenta mediciones en diferentes secciones de las muestras de acero borurado AISI P20 para estimar el espesor de la capa de Fe_2B ; Definido como un valor promedio de los dientes largos de boruro (Ortiz Domínguez M., 2013); (Campos-Silva I., Bravo-Bárcenas, Meneses-Amador A., Ortiz-Domínguez M., Cimenoglu H., Figueroa-López U., 2013); (Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Bravo-Bárcenas O., Doñu-Ruiz M. A., Bravo-Bárcenas D., & Tapia-Quintero C., 2010). Todas las mediciones de grosor se tomaron de una referencia fija en la superficie del acero AISI P20 endurecido, como se ilustra en la Figura IV.14.

La identificación de las fases se llevó a cabo en la superficie superior de la muestra borurada mediante un equipo de Difracción de Rayos X (DRX) (Equinox 2000) utilizando una radiación de CoK_α de 0.179 nm de longitud de onda (ver Figura IV.11). Además, la distribución elemental de los elementos de transición dentro de la sección transversal de la capa de boruro se determinó mediante un equipo de espectroscopia de dispersión de electrones (EDS) (Quanta 3D FEG-FEI JSM7800-JOEL) desde la superficie.

V.4. Observaciones con microscopía electrónica de barrido y análisis de EDS (Espectroscopia de Dispersión de Energía)

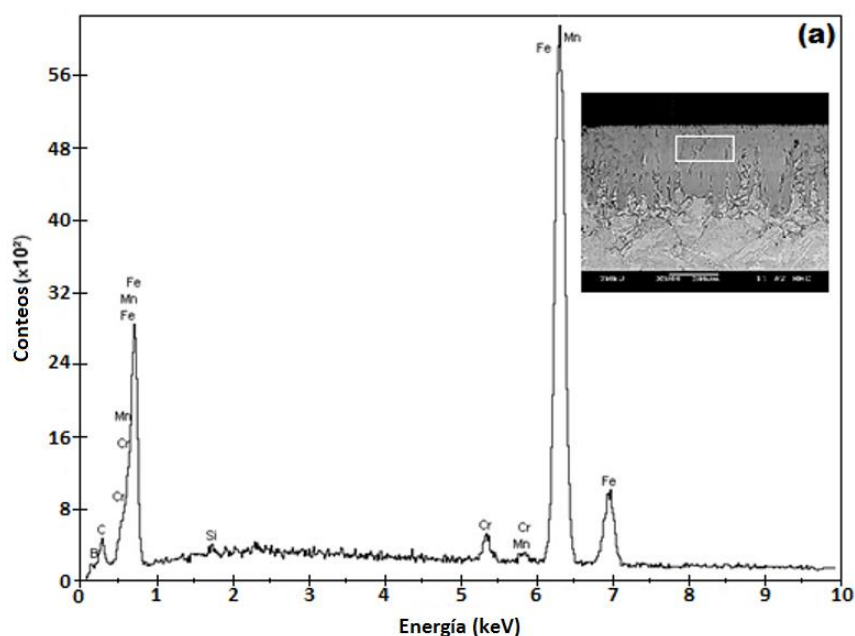
La técnica de Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS) que sirve para hacer análisis elemental. Con esta técnica se pueden detectar todos los elementos químicos con número atómico mayor a 4 de manera cualitativa y semicuantitativa. Una de las grandes ventajas respecto a otro tipo de microscopía es la facilidad de preparación de muestras ya que sólo en casos especiales se



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



puede tornar laboriosa. Las fotomicrografías mostradas en las Figuras V.14, V.15, V.16, V.17 y V.18 a diferentes tiempos de exposición (2, 4, 6 y 8 h), es muy común que se presenten algunos poros o grietas como se puede apreciar, independientemente del tiempo de exposición (Ortiz-Domínguez, M., Gómez-Vargas, O. A., Keddad, M., Arenas-Flores, A., García-Serrano, 2017). El análisis de EDS obtenido por SEM se muestra en la Figura V.19 (a) y (b).



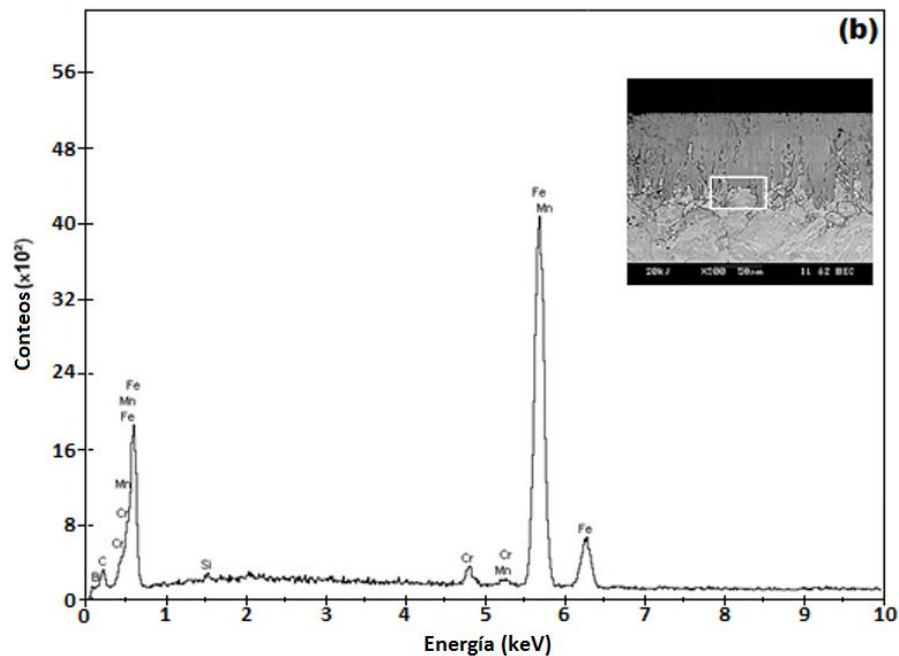


Figura V.19. Una micrografía (SEM) de las secciones transversales de la imagen de la micrografía del acero endurecido AISI P20 obtenida a la temperatura de 1173 K con un tiempo de exposición de 6 h, (a) y (b) espectro EDS de la muestra borurada. **Fuente:** Autoría propia.

Los resultados que se muestran en la Figura V.19 (a) se observa que el cromo se puede disolver en la fase Fe_2B , de hecho, el radio atómico del Cr ($= 0.166 \text{ nm}$) es aproximadamente igual al 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 V.19 (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 C. M., Gommers A. W. J., Mittemeijer E. J., 1989); (Eyre T. S., 1975; Dukarevich I. S., Mozharov M.V. Shigarev A. S., 1973). En el proceso de borurización, el carbono es desplazado a la interface de crecimiento (Fe_2B /subdstrato) 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 C. M., Gommers A. W. J., Mittemeijer E. J., 1989). Por lo tanto, parte del boro suministrado se utiliza para la formación de borocementita. Del mismo modo, el silicio junto con boro forma soluciones sólidas, conocidos como boruros de silicio ($\text{FeSi}_{0.4}\text{B}_{0.6}$ y Fe_5SiB_2) (Dukarevich I. S., Mozharov M.V. Shigarev A. S., 1973).

V.5. Análisis de la difracción de rayos X

La Figura IV.11 se presenta el patrón de XRD realizado en la superficie del acero borurado AISI P20 a una temperatura de 1223 K para un tiempo de tratamiento de 4 h. Los patrones de difracción de rayos X (ver Figura IV.11) 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. 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 G. and Carbucicchio M., 1987).

V.6. Estimación de la energía de activación del boro con el modelo independiente del tiempo (estado estacionario)

La cinética de crecimiento de las capas de Fe_2B formadas en el acero AISI P20 se permitirá estimar el coeficiente de difusión de boro a través de las capas de Fe_2B aplicando el modelo de difusión del estado estacionario. La determinación del parámetro (ε) es necesaria para deducir el valor del coeficiente de difusión del boro en la fase Fe_2B para cada temperatura de borurización. En la Figura V.20, se representa gráficamente la dependencia temporal del valor al cuadrado del espesor de la capa borurada Fe_2B para diferentes temperaturas. Las pendientes de las



líneas rectas en la Figura V.20, 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.

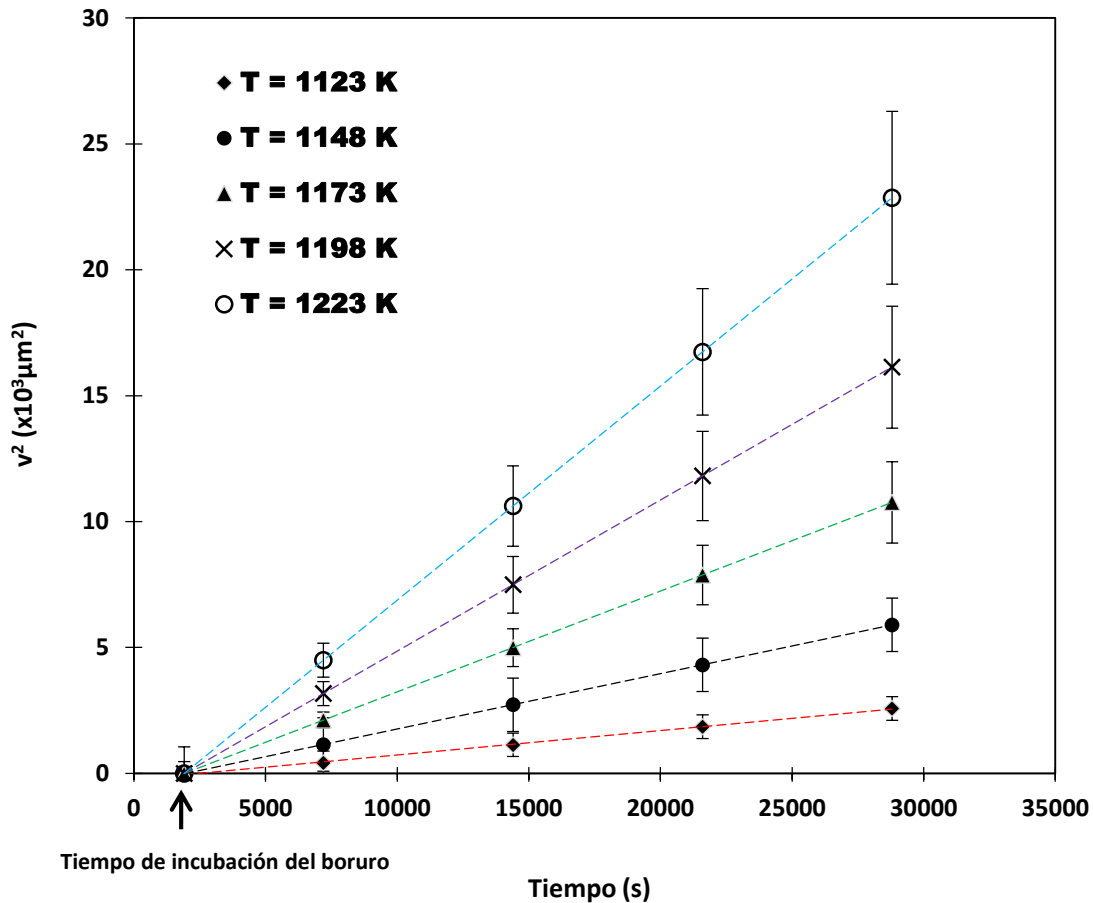


Figura V.20. Espesor al cuadrado de la capa borurada Fe_2B (v^2) vs. (t) tiempo de borurización para diferentes temperaturas. **Fuente:** Autoría propia.

El tiempo de incubación de boruro para la fase Fe_2B también se puede deducir de las líneas rectas mostradas en la Figura V.20, extrapolando a un espesor de capa de boruro nulo. La Tabla V.3, proporciona el valor estimado del coeficiente de difusión de boro en Fe_2B a cada temperatura junto con el valor normalizado al



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



cuadrado de $\varepsilon^2 = \left(\left(C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} / C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} + C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - 2C_0 \right) = 1.66945 \times 10^{-3} \right)$. Los resultados, que se resumen en la Tabla V.3, reflejan un crecimiento controlado por difusión de las capas de boruro.

Tabla V.3. 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	$\varepsilon^2 \left(= \frac{C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}}}{C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} + C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - 2C_0} \right)$ (Modelo de difusión del caso estacionario)	Constantes de crecimiento $4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ $(\mu\text{m}^2\text{s}^{-1})$
1123	Fe₂B	1.66945×10^{-3}	1.450×10^{-1}
1148			2.151×10^{-1}
1173			3.510×10^{-1}
1198			5.044×10^{-1}
1223			7.951×10^{-1}

Al combinar los resultados (el parámetro de crecimiento de normalización al cuadrado ($\varepsilon^2 = 1.66945 \times 10^{-3}$) y las constantes de crecimiento ($4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}}$)) presentados en la Tabla V.3, se estimó el coeficiente de difusión de boro en las capas de Fe₂B ($D_{\text{Fe}_2\text{B}}$) para cada temperatura de tratamiento. Por lo tanto, se puede adoptar un comportamiento tipo Arrhenius que relacione el coeficiente de difusión del boro con la temperatura de tratamiento. Como consecuencia, la energía de



activación de boro (Q_{Fe_2B}) y el factor pre-exponencial (D_0) se pueden calcular a partir de las pendientes e intercepciones de la línea recta que se muestra en el sistema de coordenadas: como una función del inverso de la temperatura de tratamiento (ver Figura V.21).

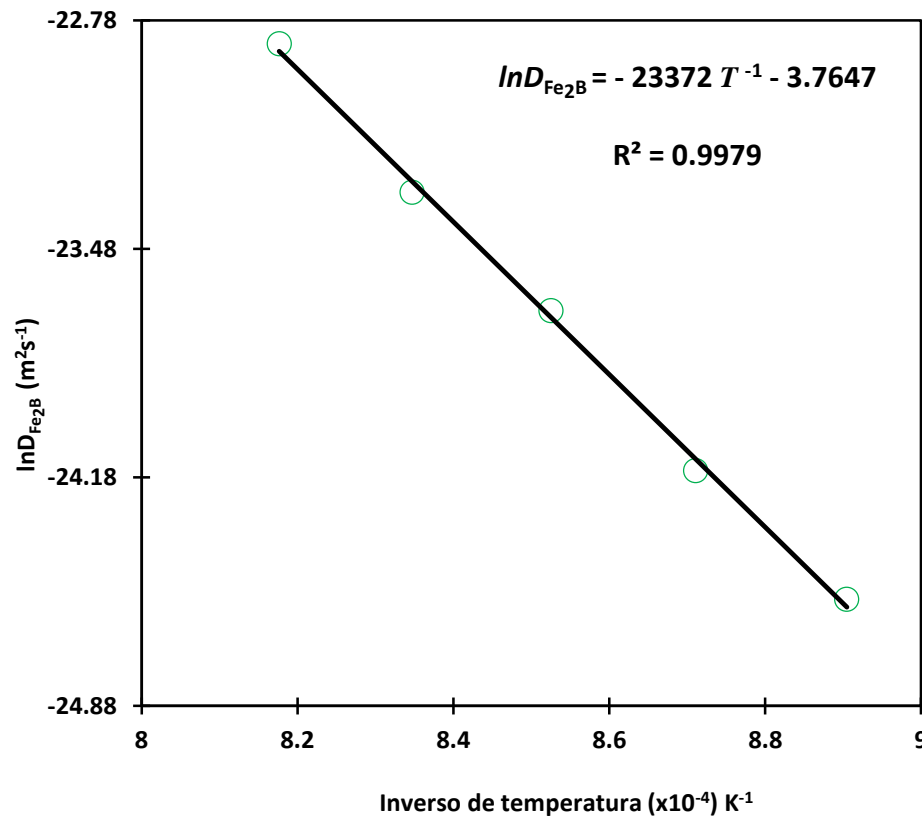


Figura V.21. Relación de Arrhenius para el coeficiente de difusión de boro (D_{Fe_2B}) a través de la capa de Fe_2B . **Fuente:** Autoría propia.

De la Figura V.21, se tiene que:

$$D_{Fe_2B} = 2.3174 \times 10^{-2} \exp(-194.3148 \text{ kJmol}^{-1} / RT) \quad [m^2 s^{-1}]K \quad (5.1)$$



Dónde: $R(=8.3144621 \text{ [Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]})$ es la constante universal de los gases y T temperatura absoluta [K]. De la ecuación (5.1), el factor pre-exponencial

$(D_0 = 2.3174 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s})$ y los valores de energía de activación

$(Q_{\text{Fe}_2\text{B}} = 194.3148 \text{ kJmol}^{-1})$ se ven afectados por la superficie de contacto entre el

medio de boruración y el sustrato, así como la composición química del sustrato (Elías-Espinosa M., Ortiz-Domínguez M., Keddám M., Flores-Rentería M. A., Damián-Mejía O., Zuno-Silva J., 2014; Ortiz-Domínguez M., Keddám M., Elías-Espinosa M., Damián-Mejía O., Flores-Rentería M. A., Arenas-Flores A., 2014; Ortiz-Domínguez M., Flores-Rentería M. A., Keddám M., Elías-Espinosa M., Damián-Mejía O., Aldana-González J. I., 2014; Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Tapia-Quintero C., Rodríguez-Castro G., Jiménez-Reyes M. Y., Chávez-Gutiérrez E., 2012; Campos-Silva I., Bravo-Bárcenas, Meneses-Amador A., Ortiz-Domínguez M., Cimenoglu H., Figueroa-López U., 2013; Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Bravo-Bárcenas O., Doñu-Ruiz M. A., Bravo-Bárcenas D., Tapia-Quintero C., 2010).

V.7. Estimación de la energía de activación del boro con el modelo dependiente del tiempo (estado no estacionario)

En la Tabla V.3 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 ($\text{Fe}_2\text{B}/\text{sustrato}$), se estimó numéricamente mediante el método de Newton-Raphson a partir de la ecuación (3.62) $(\varepsilon^2 = 1.747141 \times 10^{-3})$. 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 V.22).

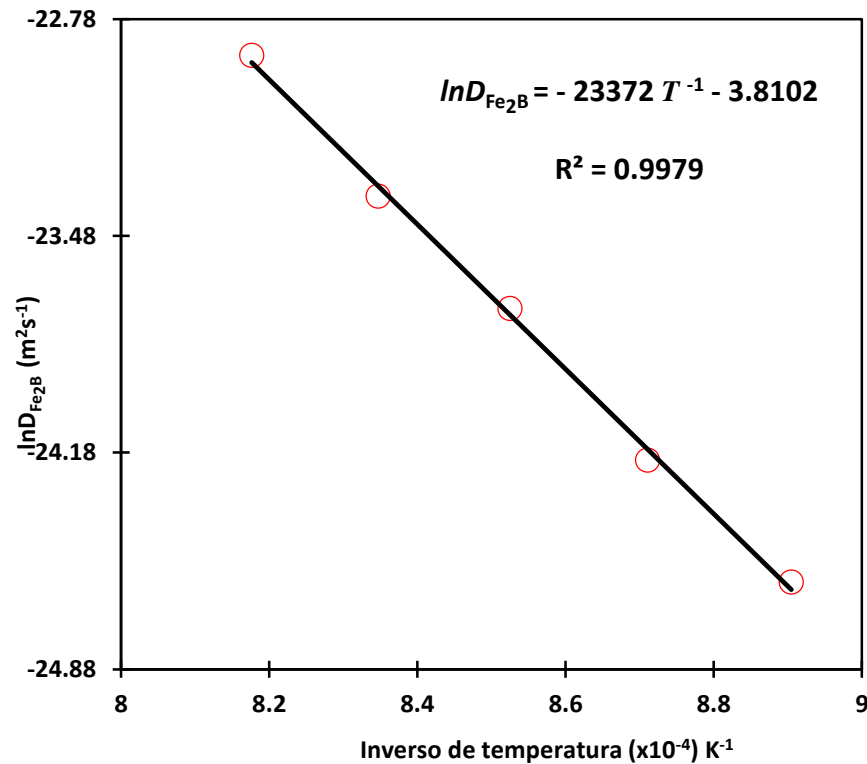


Figura V.22. Relación de Arrhenius para el coeficiente de difusión de boro (D_{Fe_2B}) a través de la capa de Fe_2B . **Fuente:** Autoría propia.

De la Figura V.22, se tiene que:

$$D_{Fe_2B} = 2.2143 \times 10^{-2} \exp(-194.3148 \text{ kJmol}^{-1} / RT) \quad [m^2 s^{-1}]K \quad (5.2)$$

Dónde: $R(=8.3144621 \text{ [Jmol}^{-1}K^{-1}])$ es la constante universal de los gases y T temperatura absoluta [K]. De la ecuación (5.1), el factor pre-exponencial ($D_0 = 2.2143 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$) y los valores de energía de activación ($Q_{Fe_2B} = 194.3148 \text{ kJmol}^{-1}$) se ven afectados por la superficie de contacto entre el medio de boruración y el sustrato, así como la composición química del sustrato



V.8. Comparación de los dos modelos de difusión

En esta sección, queremos ilustrar las diferencias entre los dos modelos de difusión que se han utilizado para describir la cinética de crecimiento de las capas boruradas. Se observa que los valores estimados de la energía de activación para el boro ($Q_{\text{Fe}_2\text{B}} = 194.3148 \text{ kJmol}^{-1}$) para el acero AISI P20 determinada a partir del modelo sin dependencia en el tiempo (ver la ecuación (3.25)) y el estado no estacionario (ver la ecuación (3.62)), es exactamente el mismo valor para ambos modelos de difusión. Del mismo modo, los valores estimados de factor pre-exponencial por estado estacionario ($D_0 = 2.3174 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$) y el no estacionario ($D_0 = 2.2143 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$), hay una pequeña variación. Para descubrir cómo esta similitud es posible en los coeficientes de difusión obtenidos por ambos modelos, primero centramos nuestra atención en la ecuación. (3.62). La función de error $\text{erf}(\varepsilon)$ es una función impar monótonamente creciente de su serie Maclaurin (para ε pequeños) (Ferraro G., 2008) está dada por:

$$\text{erf}(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\varepsilon - \frac{\varepsilon^3}{3 \cdot 1!} + \frac{\varepsilon^5}{5 \cdot 2!} - \frac{\varepsilon^7}{7 \cdot 3!} + \dots \right) K \quad (5.3)$$

De acuerdo con el valor numérico del valor normalizado al cuadrado de $\varepsilon^2 (= 1.747141 \times 10^{-3})$, la ecuación (5.3) puede ser reescrito como:

$$\text{erf}(\varepsilon) \approx \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} K \quad (5.4)$$

Del mismo modo, la función exponencial real $\exp(-\varepsilon^2): i \rightarrow i$ se puede caracterizar de una variedad de formas equivalentes. Más comúnmente, se define por las siguientes series de potencias (Rubin W., 1987).

$$\exp(-\varepsilon^2) = 1 - \varepsilon^2 + \frac{\varepsilon^4}{2} + \frac{\varepsilon^6}{6} + \frac{\varepsilon^8}{24} + \dots \quad (5.5)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



De tal manera, la ecuación (5.5) se puede escribir como:

$$\exp(-\varepsilon^2) \approx 1K \quad (5.6)$$

Sustituyendo las ecuaciones (5.4) y (5.6) en la ecuación (3.62), tenemos que

$$\left(\frac{C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} + C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - 2C_0}{2} \right) \varepsilon = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \frac{C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}}}{\frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}}} (1)K \quad (5.7)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}}}{C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} + C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - 2C_0} K \quad (5.8)$$

El valor normalizado al cuadrado ($\varepsilon^2 = 1.66945 \times 10^{-3}$) obtenido de la ecuación (5.8) es el mismo valor estimado por el modelo de difusión para el caso estacionario. El resultado de la ecuación (3.62) parecería implicar que el modelo de difusión para el caso no estacionario es superior al modelo de difusión para el caso estacionario y, por lo tanto, siempre debe usarse. Sin embargo, en muchos casos interesantes los modelos son equivalentes.

V.9. Validación experimental de los modelos cinéticos de difusión

Los modelos sugeridos se validaron comparando los valores experimentales de los espesores de las capas de Fe_2B con los resultados numéricos. Usando la ecuación (3.25) para ambos modelos de difusión:

- Modelo de difusión para el caso estacionario

$$v = \sqrt{4(1.66945 \times 10^{-3})(2.3174 \times 10^{-2}) \exp\left(\frac{-194.3148 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right) t} \quad [\text{m}]K \quad (5.9)$$

Con $t = t' - t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$, recordando que t' es el tiempo de tratamiento.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- Modelo de difusión para el caso no estacionario

$$v = \sqrt{4(1.74714 \times 10^{-3})(2.2143 \times 10^{-2}) \exp\left(\frac{-194.3148 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right)} t \quad [\text{m}]K \quad (5.10)$$

Con $t = t' - t_0^{Fe_2B}$, recordando que t' es el tiempo de tratamiento.

En la Tabla V.4, se hace una comparación de los espesores de capa obtenidos experimentalmente y los estimados por las ecuaciones (5.9) y (5.10).

Por lo tanto, las ecuaciones (5.9) y (5.10) se pueden 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 adhesivo, mientras que las capas gruesas se recomiendan para combatir el desgaste abrasivo. 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 . Además, 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.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Tabla V.4. Comparación de los espesores de capa obtenidos experimentalmente y los estimados por las ecuaciones (5.9) y (5.10).

Espesores de capa (μm)					
Espesores de capa obtenidos experimentalmente					
Tiempo [s]	1123 K	1148 K	1173 K	1198 K	1223 K
7200	27.5618	33.5668	42.8823	51.4033	64.5453
14400	42.4695	51.7224	66.0764	79.2063	99.4562
21600	53.3634	64.9899	83.0258	99.5238	124.970
28800	62.3831	75.9748	97.0592	116.346	146.090
Espesores de capa obtenidos por la ecuación (5.9)					
7200	27.2393	34.1674	42.4457	52.2544	63.7853
14400	41.9701	52.645	65.4001	80.5133	98.2801
21600	52.7352	66.1481	82.1749	101.165	123.488
28800	61.6483	77.3282	96.0638	118.263	144.360
Espesores de capa obtenidos por la ecuación (5.10)					
7200	27.8659	34.9534	43.4221	53.4565	65.2527
14400	42.9356	53.856	66.9046	82.3654	100.541
21600	53.9483	67.6698	84.0652	103.492	126.329
28800	63.0665	79.1071	98.2736	120.983	147.681



Referencias

- 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. *J. Mater. Res.*, 4, 1354-1370.
- Campos Silva, I., Bravo B., Meneses Amador, A., Ortiz Domínguez, M., Cimenoglu H., Figueroa López U. & Tadeo Rosas R. (2013). *Surface and Coatings Technology* 237,402-414.
- Campos Silva, I., Ortiz Domínguez, M., Bravo Bárcenas, O., Doñu Ruiz, M. A., Bravo Bárcenas D., Tapia Quintero, C. & Jiménez Reyes, 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 Silva, I., Ortiz Domínguez, M., Tapia Quintero, C., Rodriguez Castro G., Jimenez Reyes, M. Y., Chavez Gutierrez, E. (2012) Kinetics and boron diffusion in the FeB/Fe₂B layers formed at the surface of borided high-alloy steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 21, 1714-1723.
- 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 Espinosa, M., Ortiz Domínguez, M., Keddarn, M., Flores Rentería, M. A., Damián Mejía O., Zuno Silva J., Hernández Ávila J., Cardoso Legorreta 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.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



- Ferraro, G. (2008) The Rise and Development of the Theory of Series up to the Early 1820s. *Denmark: Springer*, 147-149.
- Kulka, M., Makuch, N., Pertek, A. & Maldzinski, L. (2013). Simulation of the growth kinetics of boride layers formed on Fe during gas boriding in $H_2\text{-BCl}_3$ atmosphere. *Journal of Solid State Chemistry*, 199, 196-203.
- Ortiz Domínguez, M. (2013). *Contribución de la Modelación Matemática en el Tratamiento Termoquímico de Borurización* (Tesis Pos-Doctorado). SEPI-ESIME from the Instituto Politécnico Nacional. Mexico.
- Ortiz Domínguez, M., Flores Rentería, M. A., Keddám, M., Elías Espinosa, M., Damián Mejía, O., Aldana González, J. I., Zuno Silva, J., Medina Moreno, S. A., González Reyes, J. G. (2014). Simulation of growth kinetics of Fe_2B layers formed on gray cast iron during the powder-pack boriding. *Materiali in Tehnologije/Materials and Technology*, 48, 905-916.
- Ortiz Domínguez, M., Gómez Vargas, O. A., Keddám, M., Arenas Flores, A. & García Serrano, J. (2017) Kinetics of boron diffusion and characterization of Fe_2B layers on AISI 9840 steel. *Prot Met Phys Chem Surf*, 53, 534-547.
- Ortiz Domínguez, M., Keddám, M., Elías Espinosa, M., Damián Mejía, O., Flores Rentería, M. A., Arenas Flores, A. & Hernández Ávila J. (2014). Investigation of boriding kinetics of AISI D2 steel. *Surface Engineering*, 30, 490-497.
- Palombarini, G. & Carbucicchio M. (1987) Growth of boride coatings on iron. *Journal of Materials Science Letter*, 6, 415-416.
- Palombarini, G. & Carbucicchio, M. (1987). Growth of boride coatings on iron. *Journal of Materials Science Letter*. 6, 415-416.
- Rubin, W. (1987). *Real and complex analysis*. USA: McGraw-Hill.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ESCUELA SUPERIOR DE CIUDAD SAHAGÚN
LICENCIATURA EN INGENIERÍA MECÁNICA



Wahl, G. (S.F.) Boronizing, A Method for the Production of Hard Surfaces for Extreme

Wear, Durferrit-Technical Information. (1975), Germany: Reprint from VDI-Z117. 785-789.

Martini, C., Palombarini, G. & Carbucicchio, M. (2004), Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron. *J Mater Sci*, 39, 933-937.

Elias-Espinosa, M., Zuno-Silva, J. Ortiz-Domínguez, M. Hernández-Ávila, J. Damián-Mejía O. (2015) Análisis de la Cinética de Crecimiento de las Capas de Fe₂B Aplicadas durante Procesos de Borurización en un Acero AISI 1026. *Nova scientia*, 14(4).



Conclusiones

En este trabajo, el acero AISI P20 se endureció a través del tratamiento termoquímico de borurización en el rango de temperatura de 1123-1223 K durante un tiempo de exposición variable que oscila entre 2 y 8 h. Los puntos finales derivados del presente trabajo son los siguientes:

- Las capas de Fe_2B se formaron en acero AISI P20. Este resultado fue confirmado por el análisis de DRX.
- La cinética de crecimiento de las capas de Fe_2B siguió una ley de crecimiento parabólico con la presencia de un tiempo de incubación de boruro independiente de la temperatura del proceso.
- Se propusieron dos modelos cinéticos simples para estimar el coeficiente de difusión de boro en Fe_2B (estado estacionario y estado no estacionario).
- Se estimó un valor de la energía de activación para el acero AISI P20 se estimó en $194.3148 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- Se derivaron dos ecuaciones útiles para predecir el espesor de la capa borurada Fe_2B en función de los parámetros de borurización (tiempo y temperatura).
- Se validaron los modelos a través de la comparación de los espesores experimentales de la capa de Fe_2B con los pronosticados para las ecuaciones (5.9) y (5.10). Se observó una buena aproximación.

Finalmente, estos modelos de difusión en general no son idénticos, pero son modelos equivalentes, y este hecho se puede usar como una herramienta para optimizar los parámetros empleados en el proceso de borurización, para producir capas de boruro con espesores suficientes que cumplan con los requisitos para alargar la vida útil.



Trabajos futuros

- Desarrollar diferentes mezclas de polvo borurante variando la granulometría de los componentes carburo de boro (B_4C -agente donante de boro), carburo de silicio (SiC -diluyente) y el tetrafluoroborato de potasio (KBF_4 -catalizador), para interpretar la formación de una sola capa (Fe_2B) o una bicapa (FeB/Fe_2B) en diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas.
- Extender el modelo de difusión sin dependencia y con dependencia en el tiempo para un sistema de dos capas (FeB/Fe_2B) para diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas.
- Minimizar la rugosidad superficial o mejorar la calidad superficial de las piezas de diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas sometidas a diferentes mezclas borurantes.
- Caracterizar mecánicamente las capas boruradas formadas en las diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas, empleando las mezclas de polvos desarrolladas (medio borurante), a través de ensayos de desgaste, adherencia, corrosión y tribocorrosión.
- Determinar el coeficiente de difusión del boro sobre diferentes aceros endurecidos por el proceso de borurización en polvo, considerando diferentes geometrías de las piezas.
- Contribuir con la ingeniería de manufactura a través de una herramienta metodológica, que solucione los problemas superficiales por bajo rendimiento, debido a: Desgaste, Corrosión, Cavitación, Fatiga, Erosión; mediante la automatización del proceso termoquímico de borurización, en los principales aceros AISI grado herramienta.