



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales
Maestría en Ciencias de los Materiales

“DETERMINACIÓN DE LA TENACIDAD A LA FRACTURA DEL ACERO BORURADO AISI P20”

T E S I S

Que para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias de los Materiales

Presenta:

Ing. Daniel Sánchez Campos

Bajo la dirección de:

M. en C. Alberto Arenas Flores

Dr. Martín Ortiz Domínguez

Mineral de la Reforma, Hidalgo 2016



M. en A. Julio César Leines Medécigo
 Director de Administración Escolar
PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, **Daniel Sánchez Campos**, con número de cuenta 320372, quien presenta el trabajo de tesis titulado **“Determinación de la tenacidad a la fractura del acero borurado AISI P20”**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

PRESIDENTE: Dr. Edgar Cardoso Legorreta

SECRETARIO: M. en C. Alberto Arenas Flores

VOCAL: Dr. Martín Ortiz Domínguez

SUPLENTE: Miguel Pérez Labra

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

ATENTAMENTE
“Amor, Orden y Progreso”
 Mineral de la Reforma, Hgo. del 2016.

Dr. Orlando Ávila Pozós
 Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

Agradecimientos

Doy gracias a Dios por ayudarme en cada momento de mi vida.

A mis padres, Víctor y Guadalupe, mi hermana Gabriela y mi hermano Luis que desde el cielo siempre me ha ayudado.

Con especial agradecimiento al Dr. Martín Ortiz Domínguez por sus grandes enseñanzas, paciencia, apoyo y motivación para llegar a ser mejor día a día, asimismo, por la excelente dirección de esta tesis y por su amistad.

Al comité tutorial por el apoyo y recomendaciones a lo largo del programa
M. en C. Alberto Arenas Flores
Dr. Edgar Cardoso Legorreta

Al Dr. Milton Carlos Elías Espinoza y al Dr. Oscar Armando Gómez Vargas por el tiempo y apoyo que me proporcionaron.

Al CONACYT por el apoyo económico para la obtención del grado académico.

Índice

Contenido	Página
Agradecimientos.....	1
Lista de figuras.....	6
Lista de tablas.....	10
Resumen.....	12
Abstract.....	13
Introducción.....	14
Antecedentes.....	16
Justificación.....	19
Objetivo General.....	20
Objetivos Específicos.....	20
Metodología.....	21
CAPITULO I. ESTADO DEL ARTE.....	23
1.1 Introducción.....	23
1.2 La borurización.....	25
1.3 Ventajas de la borurización.....	26
1.4 Desventajas de la borurización.....	27
1.5 Propiedades cristalográficas de los boruros de hierro.....	27
1.6 Mecanismos de crecimiento de los boruros de hierro.....	29

1.7 Espesores de capa aconsejables dependiendo de la aplicación.....	31
1.8 Características mecánicas de las capas boruradas.....	32
1.8.1 Resistencia al desgaste de las capas boruradas.....	33
1.9 Esfuerzos residuales producidos por el proceso de borurización.....	33
1.10 Resistencia a la corrosión de las capas boruradas.....	35
1.11 Generalidades del acero AISI P20	35
1.12 Aplicaciones del acero borurado AISI P20.....	36
Bibliografía.....	38

CAPITULO II. LEYES DE DIFUSIÓN POR TRANSFERENCIA DE MASA..... 42

2.1 Equilibrio.....	42
2.2 La energía libre de Gibbs de aleaciones binarias	52
2.3 Determinación de la frecuencia de saltos w	59
2.4 Relación de saltos atómicos con el coeficiente de difusión.....	62
2.5 Conclusiones.....	70
Bibliografía.....	71

CAPÍTULO III. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE LA FASE Fe₂B A PARTIR DE UN PERFIL LINEAL..... 74

3.1 Introducción.....	75
3.2 Modelo de difusión.....	76
3.3 Procedimiento experimental.....	83
3.3.1 Borurización en polvo.....	83
3.3.2 Preparación metalográfica.....	88
3.3.3 Difracción de rayos X.....	91
3.3.4 Medición de la capa borurada.....	96
3.4 Resultados y discusiones.....	97

3.5 Conclusiones.....	111
Bibliografía.....	112
CAPITULO IV. DESARROLLO DE UNA SOLUCIÓN EXACTA PARA EL ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE LA FASE Fe₂B.....	115
4.1 Introducción.....	116
4.2 Modelo de difusión.....	116
4.3 Resultados y discusiones.....	126
4.3.1 Determinación del coeficiente de difusión del boro en la fase Fe ₂ B.....	127
4.4 Conclusiones.....	133
Bibliografía.....	134
CAPITULO V. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS CAPAS BORURADAS Fe₂B.....	137
5.1 Introducción.....	137
5.2 Adherencia de capa superficial.....	140
5.3 Ensayo de rayado.....	141
5.4 Ensayo de desgaste.....	145
5.5 Ensayo de microdureza Vickers.....	148
5.6 Tenacidad a la fractura por microindentación Vickers en la capa superficial Fe ₂ B.....	150
5.6.1 Modelo matemático para evaluar la tenacidad a la fractura en el régimen de agrietamiento tipo Palmqvist.....	152
5.7 Análisis de resultados	153
5.7.1 Adherencia superficial.....	153
5.7.2. Desgaste Scratch.....	154
5.7.3 Desgaste Pin on Disc.....	156

5.7.4 Microdureza Vickers.....	158
5.7.5 Tenacidad a la fractura.....	161
5.8 Conclusiones.....	164
Bibliografía.....	164
CAPITULO VI. ESFUERZOS RESIDUALES.....	168
6.1 Introducción.....	168
6.2 Ley de Bragg.....	170
6.3 Análisis de esfuerzos residuales por Difracción de rayos X.....	171
6.4 Metodología para la obtención de esfuerzos residuales.....	173
6.5 Medición de esfuerzos residuales por Difracción de rayos X.....	174
6.5.1 Selección de picos.....	174
6.5.2 Picos principales.....	174
6.6 Medición de los esfuerzos residuales en el acero AISI P20.....	175
6.7 Resultados y discusiones.....	176
6.8 Conclusiones.....	178
Bibliografía.....	179
ANEXO I. Fotomicrografías de la fase Fe₂B.....	182
ANEXO 2. Perfiles de microdureza Vickers.....	187

Lista de figuras	Página
Figura 1.1 Difusión de átomos en un substrato.....	25
Figura 1.2 Estructura Fe ₂ B, proyección en el plano (001).....	28
Figura 1.3 Precipitación de átomos de boro.....	29
Figura 1.4 Adsorción de átomos de boro en la matriz receptora.....	30
Figura 1.5 Difusión de átomos de boro.....	30
Figura 1.6 Desgaste en moldes de inyección.....	37
Figura 1.7 Molde a presión para la fundición de zinc.....	37
Figura 2.1 Representación gráfica del ciclo de Carnot.....	44
Figura 2.2 Variación de la energía libre de Gibbs, el estado de equilibrio “A” está en equilibrio débilmente estable. La configuración “B” se encuentra en equilibrio inestable y la configuración “C” está en equilibrio fuertemente estable.	50
Figura 2.3 Energía libre del compuesto intersticial.....	52
Figura 2.4 Variación de G_1 con composición X_A ó X_B	52
Figura 2.5 $\Delta S_{comp.inters.}$ es la entropía del compuesto intersticial que aumenta al formar un mol de solución.....	57
Figura 2.6 (D) Representación de la energía libre de red al momento de que un átomo se mueva de (A) a (C).....	60
Figura 2.7 Representación esquemática de la difusión unidireccional de átomos en una red cristalina.....	62
Figura 2.8 Consideración de un átomo intersticial en una celda cúbica cristalina.....	63
Figura 2.9 Gráfica de pendiente de $\ln D$ vs. $1/T$	67
Figura 2.10 Esquemmatización de la segunda Ley de Fick.....	68
Figura 3.1 Perfil de concentración de la capa Fe ₂ B.....	76
Figura 3.2 Diagrama de Fase Hierro-Boro.....	77
Figura 3.3 Balance de masa (Fe ₂ B/substrato).....	80

Figura 3.4 Pendientes relativas respecto a cada temperatura de tratamiento.....	82
Figura 3.5 Sección del lingote de acero AISI P20.....	84
Figura 3.6 Probeta de acero AISI P20.....	84
Figura 3.7 Pulidora Buehler.....	85
Figura 3.8 Contenedor para tratamiento de borurización.....	86
Figura 3.9 Mufla con atmósfera controlada para tratamiento termoquímico.....	87
Figura 3.10 Dispositivo montador de probetas.....	89
Figura 3.11 Pulidora Phoenix Beta.....	89
Figura 3.12 Ataque químico.....	90
Figura 3.13 Microscopio metalográfico marca Olympus GX51.....	91
Figura 3.14 Difractómetro Inel, modelo EQUINOX 2000.....	92
Figura 3.15 Esquematización del funcionamiento de un difractómetro de rayos X.....	92
Figura 3.16 Difractograma del acero borurado AISI P20.....	93
Figura 3.17 Interferencias de acuerdo al ángulo de desviación (2θ).....	94
Figura 3.18 Estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo de la fase Fe_2B , donde $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y $a = b (\neq c)$, con $a = 0.5109nm$ y $c = 0.4249nm$	95
Figura 3.19 Medición de capas boruradas.....	96
Figura 3.20 Morfología aserrada de la capa Fe_2B formada en la superficie del acero AISI P20 a una temperatura de 1123 K, a) 2 h de tiempo de tratamiento; y b) con 8 h de tratamiento.....	97
Figura 3.21 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 (3.2)): (a) imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido usando un análisis puntual para determinar los cristales de B_4C (áreas oscuras) en la superficie del substrato y cristales acirculares de Fe_2B creciendo sobre la superficie del metal en las zonas de contacto	

B ₄ C-metal; (b) detalles del crecimiento de los cristales Fe ₂ B en (a), después de la remoción de las partículas de carburo de boro.....	99
Figura 3.22 Direcciones y planos cristalográficos.....	100
Figura 3.23 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 ₂ B. 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 ₂ B 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 ₂ B proyectada sobre el plano (001) con la colocación de los átomos en la estructura cristalina tetragonal.....	101
Figura 3.24 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 ₂ B dentro del substrato.....	102
Figura 3.25 Representación esquemática de las etapas del crecimiento termoquímico de los cristales Fe ₂ B: 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).....	104
Figura 3.26 Micrografías con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de cristales Fe ₂ B 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.....	105
Figura 3.27 El cuadrado de los espesores (v^2) como función del tiempo de tratamiento (t)	106
Figura 3.28 Representación del tiempo de tratamiento.....	107
Figura 3.29 Sección transversal de acero AISI P20 con $t_0^{Fe_2B} = 32.6 \text{ min}$...	108
Figura 3.30 Las pendientes del gráfico de $\ln D_{Fe_2B}$ vs $1/T$ determinan la energía de activación Q_{Fe_2B}	110
Figura 4.1 Perfil de crecimiento de la capa Fe_2B	118
Figura 4.2 Balance de masa de la fase Fe_2B	124
Figura 4.3 El cuadrado de los espesores (v^2) como función del tiempo de tratamiento (t)	129
Figura 4.4 Gráfico de $\ln D_{Fe_2B}$ vs $1/T$	131
Figura 5.1 Introducción de grieta en bloque de material.....	138
Figura 5.2 Principio de indentación del ensayo VDI 3198.....	141
Figura 5.3 Esquema de la prueba de rayado.....	142
Figura 5.4 Régimen de mecanismos de falla en el ensayo de rayado como una función de la dureza del sustrato y el recubrimiento.....	143
Figura 5.5 Equipo empleado en el ensayo de rayado.....	145
Figura 5.6 Ensayo de pin on disc.....	147
Figura 5.7 Microdurómetro Vickers.....	148
Figura 5.8 Representación del espaciamiento mínimo entre microindentaciones.....	149
Figura 5.9 Representación esquemática de los dos grupos de agrietamiento.....	151
Figura 5.10 Huella de indentación Vickers.....	152
Figura 5.11 Ensayo de adhesión sobre el acero borurado AISI P20.....	153
Figura 5.12 Ensayo scratch sobre el acero borurado AISI P20.....	155
Figura 5.13 Variación del coeficiente de fricción contra la distancia.....	156

Figura 5.14 Perfil de microindentación Vickers (T = 1148, t = 6h).....	158
Figura 5.15 Perfil de microindentación Vickers (T = 1123, t = 2h).....	159
Figura 5.16 Perfiles de microdurezas Vickers.....	160
Figura 5.17 Dirección de la propagación de grietas generadas por microindentación Vickers.....	161
Figura 5.18 Modelos de tenacidad a la fractura por microindentación Vickers.....	163
Figura 6.1 Tensiones residuales.	169
Figura 6.2 Deducción de ley de Bragg.	170
Figura 6.3 Muestra con y sin defectos en su microestructura.....	172
Figura 6.4 Porta muestras para difracción de rayos X.....	173
Figura 6.5 Ancho y desplazamiento de picos de difracción.....	175
Figura 6.6 Desplazamiento de línea de difracción.....	177
Figura 6.7 Perfil de esfuerzos residuales.....	178

Lista de tablas

Página

Tabla 1.1 Coeficientes de expansión térmica.....	34
Tabla 1.2 Propiedades físicas del acero AISI P20.....	36
Tabla 1.3 Propiedades mecánicas del acero AISI P20.....	36
Tabla 3.1 Composición química del acero AISI P20.....	83
Tabla 3.2 Potenciales químicos de boro (B_4C).....	98
Tabla 3.3 Espesores de capa obtenidos experimentalmente.....	106
Tabla 3.4 Determinación numérica de las pendientes ($4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$).....	107
Tabla 3.5 Coeficientes de difusión (D_{Fe_2B}).....	109
Tabla 4.1 Espesores de capa obtenidos experimentalmente.....	128
Tabla 4.2 Determinación numérica de las pendientes ($4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$).....	129
Tabla 4.3 Coeficientes de difusión del boro.....	130
Tabla 5.1 Algunos mecanismos de falla en diferentes muestras.....	144

Tabla 5.2 Muestra un marco de la probeta a la cual se aplicó la prueba de rayado.....	<i>155</i>
Tabla 6.1 Propiedades elásticas.....	<i>176</i>
Tabla 6.2 Esfuerzos residuales.....	<i>178</i>

Resumen

El presente proyecto de investigación, estudió la formación de capas boruradas (Fe_2B) en la superficie del acero AISI¹ P20² como resultado de los tratamientos termoquímicos de borurización en polvo para varios tiempos y temperaturas de tratamiento. Este acero es empleado principalmente en la fabricación de moldes para inyección de plástico, la naturaleza de las capas formadas en la superficie del substrato se estableció a través de Microscopía Óptica, medición del espesor de capa utilizando el software MSQ Plus 6.5, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (XRD), Desgaste (Pin on Disc y Scratch), Microindentación Vickers y Dureza Rockwell C. Las capas boruradas tipo Fe_2B formadas sobre la superficie del acero endurecido permiten estudiar la cinética de crecimiento, empleando la ecuación de balance de masa en las interfaces de crecimiento (Fe_2B /substrato). Asimismo, se determinó la ley de crecimiento parabólico que obedece el crecimiento de las fases formadas en la superficie del acero endurecido. Mediante este modelo, se estimaron los coeficientes de difusión del boro en la fase Fe_2B ($D_{\text{Fe}_2\text{B}}$), que se expresa en función de las temperaturas de tratamiento. En el modelo propuesto, consideró un crecimiento unidireccional (en la dirección x), tomando en cuenta un periodo de incubación de los boruros de hierro ($t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$), con el propósito de estimar los espesores de las capas Fe_2B formadas en la superficie de los substratos en los intervalos de tiempo y temperatura de tratamiento para optimizar y automatizar los procesos de borurización.

¹ American Iron and Steel Institute.

² AISI P20 es de uso general para la fabricación de moldes. Utilizado en el maquinado y electro-erosionado de moldes de plásticos y componentes para la fundición de zinc.

Abstract

The present research, will study the formation of boride layers (Fe_2B) on the surface of the steel AISI P20 as a result of the thermochemical treatments of boriding powder for several times and temperatures of treatment. This steel is used mainly in the manufacture of molds and the nature of the layer formed on the surface of the substrate, will be established through optical microscopy, measuring the thickness of the layer with the MSQ Plus 6.5 software, scanning electron microscopy (SEM), X ray diffraction (XRD), wear (Pin on Disc and Scratch), microindentation Vickers and Rockwell hardness C.

The boride layers type Fe_2B formed the surface of hardened steel allows to study the kinetics of growth, using the equation of mass balance in growth ($\text{Fe}_2\text{B}/\text{substrate}$) interfaces. Also, was determined, the law of parabolic growth that reflects the growth of the phases formed on the surface of hardened steel. Using this model is estimated, the coefficients of diffusion of boron during the Fe_2B ($D_{\text{Fe}_2\text{B}}$), which was expressed based on the temperature of treatment. In the proposed model, is considered a uni-directional growth (in the direction x), considering the incubation period of the borides of iron ($t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$), with the purpose of estimating the thickness of the boride layer formed on the surface of the substrates, at intervals of time and temperature of treatment to optimize and automate the processes of boriding.

Introducción

El presente proyecto de investigación estudió la formación de capas boruradas (Fe_2B) en la superficie del acero AISI P20 como resultado de los tratamientos termoquímicos de borurización en polvo para varios tiempos y temperaturas de tratamiento. Este tipo de acero es ampliamente empleado en la industria metal-mecánica, donde las condiciones de operación de los componentes están sujetas a desgaste, abrasión y corrosión superficial. El Capítulo I, del presente trabajo, se divide en doce secciones principales. La primera sección muestra las generalidades del tratamiento termoquímico de borurización, en la segunda sección se describe el proceso de borurización, en la tercera sección se mencionan las ventajas del proceso de borurización, en la cuarta sección se muestran las desventajas del proceso de borurización, en la quinta sección se hace énfasis en las propiedades cristalográficas de los boruros de hierro, en la sexta sección se describe la cinética de crecimiento de las capas boruradas formadas en la superficie de las diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas, en la séptima sección se hace una recomendación acerca de los espesores aconsejables en la fase borurada dependiendo de su aplicación. En la octava sección se habla sobre las principales características mecánicas de las capas boruradas, la novena sección consiste en la explicación de los esfuerzos residuales producidos por el tratamiento termoquímico de borurización en la red cristalina de la fase Fe_2B , en la décima sección se menciona la resistencia a agentes corrosivos de las capas boruradas, en la onceava sección se muestran las principales características del acero AISI P20, finalmente, en la doceava sección se analiza las principales aplicaciones del acero borurado AISI P20.

El propósito del Capítulo II, es deducir las ecuaciones que gobiernan los procesos de difusión conocidas como las leyes fundamentales de Fick, las cuales son puramente fenomenológicas. Se presenta una comprensión física más profunda de

la difusión en sólidos basándose en la teoría de trayectoria aleatoria y en los mecanismos de difusión atómica.

En el Capítulo III, se propone un modelo de difusión simple, empleando la solución independiente del tiempo (caso estacionario de la segunda ley de Fick), para estimar la cinética de crecimiento de las capas Fe_2B formadas en la superficie del acero AISI P20, el cual se dividió en cuatro secciones. En la primera sección, se habla sobre el proceso de borurización y los modelos de difusión propuestos durante los últimos 25 años para entender la cinética de crecimiento de las capas boruradas en la superficie de las aleaciones ferrosas, en la segunda sección, se presenta un modelo matemático para determinar el coeficiente de difusión de la fase Fe_2B (D_{Fe_2B}) en el acero AISI P20, con la técnica de borurización polvo, en la tercera sección, se explica el diseño experimental, el cual se dividió en cuatro sub secciones.

La primera y segunda sub sección, se describen los procesos termoquímicos de borurización en polvo. La tercera sub sección, se especifica la preparación y caracterización de las muestras boruradas, con la caracterización físico-química de las capas boruradas mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). Finalmente, en la cuarta sub sección, se estableció el criterio de medición de la capa borurada. Los resultados y discusiones del trabajo se presentan en la cuarta sección.

En el capítulo IV, se establece un modelo de difusión exacto (no estacionario de la segunda ley de Fick) para estimar la cinética de crecimiento de las capas Fe_2B formadas en la superficie del acero AISI P20, el cual se dividió en cuatro secciones. La primer sección habla sobre el tratamiento termoquímico de borurización, en la segunda sección se presenta un modelo matemático para determinar el crecimiento de la fase Fe_2B en el acero AISI P20, en la tercer sección se muestran los resultados y discusiones, finalmente en la cuarta sección

se presenta la estimación del coeficiente de difusión de la fase Fe_2B ($D_{\text{Fe}_2\text{B}}$) en el acero AISI P20.

En el capítulo V, se habla sobre los diferentes tipos de caracterización (adherencia de capa, tribología pin on disc y scratch, microdureza Vickers) de las capas boruradas (Fe_2B), el cual se dividió en seis secciones. La primera sección resalta la necesidad de evaluar las diferentes propiedades de los materiales metálicos debido a la gran cantidad de aplicaciones, la segunda sección presenta el método de adherencia de capa superficial a partir de un indentador de geometría cónica, la tercera sección muestra el ensayo de rayado (scratch), en la cuarta sección se presenta el método pin on disc, en la quinta sección se muestran los diferentes perfiles de microdureza Vickers, en la sexta sección se plantea un modelo matemático para evaluar la tenacidad a la fractura a partir de microindentaciones Vickers.

En el capítulo VI, se realizó un análisis de los esfuerzos residuales presentes en el acero AISI P20 por el método de difracción de rayos X, el cual se divide en seis secciones, en la primera sección se muestra la importancia del conocimiento sobre esfuerzos residuales presentes en los materiales, en la segunda sección se deduce la ley de Bragg, en la tercera sección se presenta un análisis sobre el método de cálculo de esfuerzos residuales a partir de difracción de rayos X, en la cuarta sección se muestra la metodología utilizada para este tipo de ensayo. En la quinta sección se presentan las principales características en la selección de los picos de difracción utilizables, en la sexta sección se determinan los esfuerzos residuales encontrados en el acero AISI P20.

Antecedentes

Los tratamientos termoquímicos combinan las acciones químicas y térmicas con el fin de mejorar las propiedades superficiales de los materiales. Los comienzos de la borurización inician en Rusia con la aplicación del tratamiento en los herramientas para la perforación de pozos profundos, por otra parte, en México

en el año de 1997, E. [Meléndez](#) et. al. analiza y caracteriza las capas obtenidas en la superficie de diferentes aceros borurados, obtenidos a partir del proceso de borurización en pasta.

Existen diversos métodos de difusión para el tratamiento de borurización: métodos sólidos (polvos, pastas), líquidos (mezclas de sales, óxidos fundidos) y gaseosos (gases). Una de las ventajas de la borurización en polvo es el manejo de piezas de diferentes geometrías.

Debido a esto, surgió la necesidad de estudiar el crecimiento de las fases boruradas a partir de diversas técnicas de caracterización. Respecto a caracterización, hoy en día se utilizan técnicas como: microscopia electrónica de barrido, difracción por rayos X, microscopia óptica, espectroscopia por energía dispersa, tribología pin on disc y scratch, etc. [Martini](#) et. al. realizó pruebas de desgaste sobre recubrimientos de boruros. La capa formada se constituyó de las fases FeB y Fe₂B y fueron producidas sobre la superficie de un hierro puro ARMCO reportando un coeficiente de fricción de 0.6. [Tabur](#) et. al. boruraron un acero del tipo AISI 8620 usando la técnica de borurización en polvo. A través de la prueba de pin on disc y con ayuda de un microscopio electrónico de barrido analizaron los diferentes grados de desgaste y determinaron que este variaba respecto a los tiempos de exposición y temperaturas de borurado.

[Campos](#) et. al. presentaron la caracterización de las capas obtenidas (FeB y Fe₂B) en la superficie de un hierro gris con temperaturas de 1173, 1223 y 1273 K usando cuatro tiempos de exposición. En este trabajo, se menciona que el boro se difunde sobre la dirección cristalográfica [001]. Se menciona que para aplicaciones industriales es recomendable obtener solo una fase Fe₂B en lugar de dos fases (FeB/Fe₂B), debido a las diferencias significativas respecto a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica encontrados en cada fase, lo que genera micro grietas por esfuerzos residuales. Debido a esto, surgió el interés por estudiar la cinética de crecimiento de las capas boruradas en aleaciones ferrosas. Diversos

autores, presentan diferentes modelos de difusión para el tratamiento termoquímico de borurización, donde sugieren que las capas boruradas FeB y Fe₂B obedecen a la ley de crecimiento parabólico (Lei, Jiang, Liu, 1990), en estos modelos, el principal factor que limita el crecimiento de las capas es la difusión del boro. Al graficar el espesor contra el tiempo, se observa un aumento en la pendiente asociada a cada temperatura de tratamiento, por lo que se asume un comportamiento tipo Arrhenius. En ese tipo de modelos, se considera que las capas boruradas comienzan instantáneamente, sin tomar en cuenta un periodo de incubación de los boruros (Brakman, Gommers, Mittemeijer, 1989).

Por tal motivo, es de gran importancia establecer los parámetros que intervienen en el proceso de borurización, así como los factores que afectan la cinética de crecimiento de las capas boruradas (Fe₂B), con el fin de automatizar y optimizar el tratamiento termoquímico de borurización. (Keddam, Domínguez, Silva, Trinidad, 2010). Por otro lado, Engle et. al. (Engle, Pedroza, 1983) y Marshall et. al. (Marshall, Evans, 1984) proponen el análisis de fractura por microindentación que induce la delaminación de la capa. Sin embargo Lawn et. al. (Lawn, 1993) desarrolla la teoría de la mecánica de fractura por indentación. Varios autores han propuesto la técnica de microindentación Vickers en materiales frágiles para estimar la tenacidad a la fractura. (Rangel, De la Torre, 2008). Esta técnica involucra la medida directa de la grieta en función de la carga del indentador. Por consiguiente, estudios realizados por Campos et. al. estimaron la tenacidad a la fractura bajo régimen de agrietamiento tipo Palmqvist, se estimó la tenacidad a la fractura en substratos endurecidos de acero AISI 1045, a través de la generación de grietas bajo diferentes cargas de indentación a diferentes distancias desde la superficie de la capa borurada. Por lo que, este tipo de estudios, contribuye a la optimización del tratamiento termoquímico de borurización y a la aplicación de este en otros sectores industriales, asimismo, a la mejora de las propiedades de los materiales metálicos.

Justificación

Los materiales metálicos poseen características mecánicas específicas, sin embargo estas características son susceptibles de mejorar con la aplicación de algún tratamiento termoquímico. El tratamiento termoquímico de borurización, es una opción para aumentar el endurecimiento superficial de componentes mecánicos expuestos a desgaste, corrosión y abrasión que son aplicados en la industria automotriz, de construcción, aeroespacial, metalúrgica, espacial, entre otros.

El acero utilizado en el presente trabajo es empleado comúnmente en la fabricación de moldes para la inyección de plástico y moldes para la fundición de zinc, debido a este tipo de aplicaciones, en los moldes se presenta desgaste principalmente por el manejo de altas presiones de inyección del polímero, por falta de lubricación en los componentes y por presiones excesivas entre sus abrazaderas. Por lo tanto, la pérdida de componentes sujetos a abrasión se ha estimado entre el 1 y el 4% del producto interno bruto en un país industrializado, el efecto de la abrasión particularmente se hace evidente en las áreas industriales de la procesamiento de materiales, agricultura, automotriz, aeronáutica, minería, movimiento de tierras, etc.

De esta manera, las partes sujetas a desgaste severo requieren usualmente largos tiempos de reparación, por lo que la generación de capas duras constituye una herramienta disponible, de bajo costo y con gran disponibilidad lo cual representa una opción para el tratamiento de borurización. Como resultado de esto, la borurización en polvo tiene ventajas de simplicidad y economía en

comparación con otros procesos de endurecimiento (carburización y la nitruración). Por tal motivo, es de gran importancia establecer los parámetros que intervienen en el proceso de borurización, que afectan la cinética de crecimiento de las capas boruradas (Fe_2B), con el fin de controlar los procesos de borurización, automatizarlo y estimar los espesores de las capas boruradas. Pese a la importancia del proceso de borurización en el campo industrial, se conoce en la literatura modelos matemáticos acerca de la cinética de crecimiento de las fases boruradas (Fe_2B o $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$), sin la consideración de los periodos de incubación de los boruros de hierro. Por ejemplo, puede citarse el modelo de [C. M. Brakman et al.](#) para el proceso de borurización en polvo, desafortunadamente en su trabajo, consideran un mismo tiempo de incubación tanto para la fase FeB y Fe_2B ($t_0^{\text{FeB}} = t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$), en los modelos propuestos por [M. Keddam et al.](#) y [I. Campos et al.](#) no toman en cuenta los periodos de incubación de los boruros de hierro, asumen que crecen instantáneamente ($t' = 0$).

Objetivo General

Determinar la tenacidad a la fractura de las capas boruradas formadas en la superficie del acero AISI P20 endurecidos por el tratamiento termoquímico de borurización en polvo, así mismo determinar la cinética de crecimiento de la fase Fe_2B a través de la ecuación de balance de masa y la ley de crecimiento parabólico para optimizar y automatizar el tratamiento termoquímico de borurización.

Objetivos Específicos

- a) Determinar el crecimiento de la capa de boruro de hierro Fe_2B sobre la superficie acero AISI P20, considerando un frente plano de crecimiento en las piezas, para establecer el coeficiente de difusión en la capa borurada ($D_{\text{Fe}_2\text{B}}$).

- b) Expresar los coeficientes de difusión del boro en las capas Fe_2B como función de las temperaturas de tratamiento, empleando la relación de Arrhenius para la obtención de la energía de activación correspondiente a cada boruro.
- c) Validar los modelos matemáticos propuestos, a través de la estimación de los espesores de las capas boruradas y verificar experimentalmente para diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento.
- d) Evaluar la tenacidad a la fractura de la capa superficial (Fe_2B) en el acero AISI P20 a partir del régimen de agrietamiento tipo Palmqvist, para estimar la resistencia de la fase borurada a la fractura frágil cuando una grieta está presente.
- e) Cuantificar los esfuerzos residuales encontrados en la superficie del acero AISI P20, a través de la caracterización por difracción de rayos X, para determinar las tensiones a lo largo de la fase Fe_2B .

Metodología

La metodología del presente proyecto de investigación consistió de las siguientes etapas:

- a) Evaluación de la cinética de crecimiento, de las capas Fe_2B sobre la superficie del acero AISI P20 obtenidas a partir del tratamiento termoquímico de borurización, modificando los parámetros experimentales tales como el tiempo (2, 4, 6 y 8h) y temperatura (1123, 1148, 1173, 1198 y 1223 K) del proceso, los cuales inciden drásticamente en la formación de boruros de hierro sobre la superficie de los sustratos. Por otro lado, la evolución de los frentes de crecimiento se determinará a través de la ecuación de balance de masa,

considerando que el crecimiento de los boruros de hierro obedece a la ley de crecimiento parabólico.

- b) Medición de la profundidad de las capas formadas en la superficie de los aceros borurados a diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento, utilizando un microscopio metalográfico de la marca *Olympus GX51* y un analizador de imágenes (MSQ Plus 6.5). considerando un total de 50 mediciones del espesor a cada una de las capas en diferentes secciones de los aceros endurecidos.
- c) Caracterización físico-química de las capas mediante técnicas de Difracción de Rayos X³ (XRD por sus siglas en inglés), para comprobar la presencia de las capas Fe₂B en forma superficial.
- d) Caracterización tribológica (Pin on Disc, Scratch, Microindentación Vickers y Dureza Rockwell C) de las capas Fe₂B.
- e) Determinación de la tenacidad a la fractura del acero borurado AISI P20 a partir de la técnica de microindentaciones Vickers con régimen de agrietamiento tipo Palmqvist.
- f) Cuantificación de los esfuerzos residuales en la fase borurada del acero AISI P20 a partir de la técnica de difracción de rayos X.

³ XRD: El análisis de Difracción de Rayos X (DRX o XRD por sus siglas en inglés) general para la identificación de fase/composición distingue los compuestos mayores, menores, y de traza presentes en una muestra. Los resultados comúnmente incluyen el nombre (común) de la sustancia, su fórmula química, sistema cristalino, y número de patrón de referencia de la Base de Datos ICDD.

CAPITULO I

ESTADO DEL ARTE

En este Capítulo se muestran las principales particularidades del tratamiento termoquímico de borurización en polvo, así mismo las ventajas y desventajas que presenta la fase Fe_2B de acuerdo a la aplicación seleccionada. Además, se exponen las características de las capas boruradas tomando en cuenta la utilización del acero AISI P20.

1.1 Introducción

La evolución de la sociedad ha llevado a realizar nuevas investigaciones en materiales debido a las nuevas tendencias y necesidades que surgen día a día. Dentro del sector industrial, la innovación⁴ es parte fundamental en el crecimiento de una empresa, lo que requiere la creación y mejora de procesos de producción como de maquinaria. Una manera de aumentar la vida útil de los componentes mecánicos como; herramientas de corte, moldes de inyección, matrices, punzones, entre otras, es la mejora en las técnicas de endurecimiento. Por lo tanto, la borurización puede dar solución a numerosos problemas en materiales expuestos a desgaste y corrosión o estados de desgaste y corrosión combinados.

⁴ Innovación: Es un cambio que introduce novedades. Además, en el uso coloquial y general, el concepto se utiliza de manera específica en el sentido de nuevas propuestas, inventos y su implementación económica. En el sentido estricto, en cambio, se dice que de las ideas solo pueden resultar innovaciones luego de que ellas se implementan como nuevos productos, servicios o procedimientos, que realmente encuentran una aplicación exitosa, imponiéndose en el mercado a través de la difusión.

Las principales variables que se pueden controlar en el proceso de borurización en polvo son: tiempo, temperatura y el potencial químico del boro. El tratamiento termoquímico de borurización se puede aplicar a una gran cantidad de materiales ferrosos y no ferrosos (Fernández de Castro, 1999). Debido a la saturación de boro en algunos aceros es posible llegar a formar dos fases; Fe₂B y FeB. Para el acero utilizado en este estudio (AISI P20) sólo se presenta la capa Fe₂B. Existen diversas propuestas de modelos matemáticos para controlar el crecimiento de las fases en los que la mayoría asumen que el crecimiento de las capas obedece a la ley de crecimiento parabólico (Ortiz Domínguez, 2013).

$$d_{(Fe_2B)} = k_{(Fe_2B)} t^{1/2}. \quad (1.1)$$

Donde $d_{(Fe_2B)}$ es el espesor promedio de la capa Fe₂B (m), $k_{(Fe_2B)}$ es la constante de crecimiento parabólico (m² s⁻¹) y t es el tiempo en segundos del tratamiento. En los modelos donde se considera la ley de crecimiento parabólico (ver Ecuación (1.1)), el principal factor que rige el crecimiento de la capa borurada es la difusión del boro, al graficar d vs t , se observa que la pendiente crece respecto a cada temperatura constante de tratamiento, por lo que se asume un comportamiento tipo Arrhenius de la constante de crecimiento parabólico:

$$K_{(Fe_2b)} = K_0 \exp(-Q/RT). \quad (1.2)$$

Donde K_0 es un factor pre-exponencial que muestra la frecuencia de colisiones entre los átomos de boro con los átomos de hierro, Q es la energía de activación del substrato¹ (Jmol⁻¹), T es la temperatura absoluta en Kelvin (K) y R es la constante universal de los gases ideales (Jmol⁻¹K⁻¹). En este tipo de modelos se asume que el crecimiento de las fases se da de manera instantánea en $t = 0$, es decir no se toma el tiempo de incubación de los boruros (Brakman, Gommers, Mittemeijer, 1989).

Con el paso de los años, los modelos matemáticos que controlaban el crecimiento de las fases posibles en un sustrato evolucionaron. [Lawn et. al. \(1989\)](#) propusieron un perfil lineal de concentración de boro para las fases (Fe_2B y FeB) en distintas aleaciones (Fe , (hierro puro), Fe-C , Fe-Cr , Fe-Ni) con la técnica de borurización en polvo, arrojando como resultados preliminares un tiempo de incubación ($t_0 = 1800s$) constante para ambas fases formadas en la superficie del sustrato.

1.2 La borurización

La borurización es uno de los mejores tratamientos termoquímicos para la obtención de superficies extremadamente duras, resistentes al desgaste, abrasión y a la corrosión en medios ácidos y alcalinos. El objetivo es endurecer la superficie de un acero a través de la difusión de átomos de boro produciendo una o dos fases (Fe_2B y FeB).

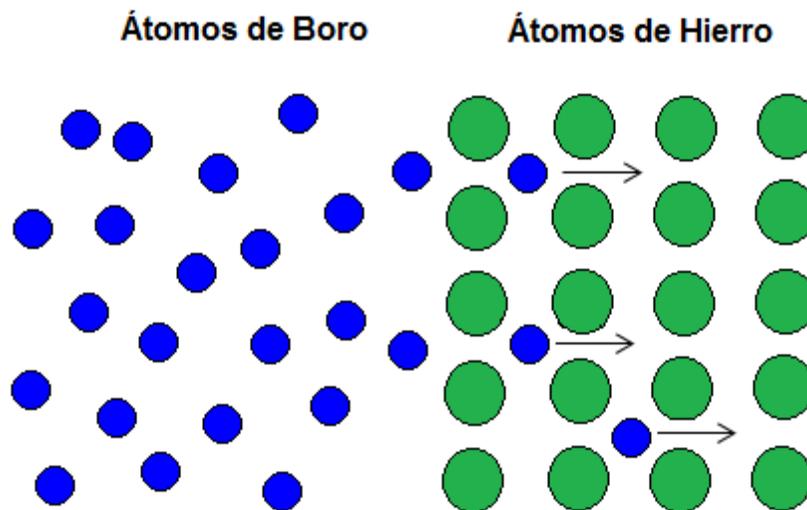


Figura 1.1 Difusión de átomos en un sustrato.

Existen diferentes medios de difusión; sólidos (polvos, pastas), líquidos (mezclas de sales, óxidos fundidos) y gaseosos (gases). En la Figura (1.1) se observa esquemáticamente como los átomos de boro se difunden en la matriz de la superficie metálica, para posteriormente, ser absorbidos en los intersticios de la red (Matuchska, 1980). Durante el proceso de borurización se forman boruros intermetálicos en la superficie del substrato, debido a la influencia de los elementos de aleación en el metal, la capa formada puede variar en su espesor y dureza.

1.3 Ventajas de la borurización

Una de las principales ventajas del tratamiento termoquímico de borurización es el alto valor de dureza aproximadamente de 1800 y 2000 HV para Fe_2B , las cuales representan un mayor valor en comparación con otros tratamientos termoquímicos como; nitruración o carburización. En el caso de la nitruración, los nitruros presentan una baja cohesión debido a la morfología plana de las capas y además exhiben una alta porosidad por los elevados tiempos de tratamiento (12 h), así mismo presentan durezas aproximadas de 650-1700 HV. Por otro lado, los medios gaseosos tradicionales de nitruración se basan en la disociación de amoníaco NH_3 los que presentan un elevado índice de contaminación.

Otra ventaja de la borurización, son los altos puntos de fusión de las fases constituyentes, las capas boruradas se caracterizan por la presencia de enlaces iónicos y covalentes, siendo los responsables de una alta dureza y tenacidad, pero también, la baja ductilidad de los boruros de hierro. Una capa borurada con alta dureza superficial y coeficiente de fricción superficial bajo contribuye a la mejora en la resistencia del material frente a diferentes mecanismos de desgaste como: adhesión, abrasión, fatiga superficial y tribo-oxidación. Por lo tanto, el tratamiento de borurización favorece a la mejora de propiedades, generando piezas con alta

dureza y resistencia a la corrosión, asimismo, incrementando el periodo de vida útil de diversos componentes ingenieriles.

1.4 Desventajas de la borurización

El proceso de borurización genera altos valores de dureza (1800-2000HV) por lo que a su vez se presenta gran fragilidad. El crecimiento dimensional de las piezas boruradas es del 5 a 15% del espesor de capa (por ejemplo, una capa de 25 μm , se tiene un crecimiento de 1.25 a 6.25 μm). Este valor depende de la composición del metal base. Sin embargo, este crecimiento puede ser estimado para el acabado final de la pieza (Sinha, 1995). Por lo tanto, es posible ajustar las tolerancias de las piezas a borurar. La mayoría de los aceros borurados proporcionan un incremento insignificante en la resistencia a la fatiga, aunque se sabe que existe una mejora en la resistencia a la fatiga en ambientes corrosivos (Sinha, 1995).

1.5 Propiedades cristalográficas de los boruros de hierro

Los boruros de hierro son extremadamente frágiles aunque sus puntos de fusión son similares a los del hierro, también son ferromagnéticos y presentan una conductividad eléctrica y brillo como los metales (Joyner, Johnson, Hercules, Bullet, Weaver, 1981). La adición intersticial de boruros de hierro en la red cristalina aumenta significativamente las propiedades mecánicas del material.

Las propiedades generales de la capa Fe_2B son:

- Microdureza de 18 a 20GPa (2.6×10^6 a 2.9×10^6).
- Módulo de elasticidad de 285 a 295 Gpa (41×10^6 a 43×10^6 psi).
- Coeficiente de expansión térmica de $2.9 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ entre (473 y 873 K).

- Densidad de 7.43 g/cm^3 (0.268 lb/pulg^3).

[Martini](#) et. al. presentaron un estudio sobre la formación de los boruros de hierro y el crecimiento de las fases presentes en un hierro puro 99.9% en peso. La fase Fe_2B encontrada en el acero AISI P20, presenta las siguientes características:

- Los cristales de Fe_2B crecen preferencialmente en la dirección $[001]$.
- Cuando los núcleos de los boruros se encuentran presentes en toda la fase, comienza una coalescencia entre estos, causando que los cristales crezcan hacia el interior del metal en forma columnar.
- Los boruros de hierro Fe_2B tienen una estructura cristalina tipo Tetragonal Centrada en el Cuerpo (BCT, por sus siglas en inglés).
- Los parámetros de red de los boruros de hierro Fe_2B son: $a = 5.109 \text{ \AA}$ y $c = 4.249 \text{ \AA}$ ([Kenneth, Hershkowitz, 1973](#)).

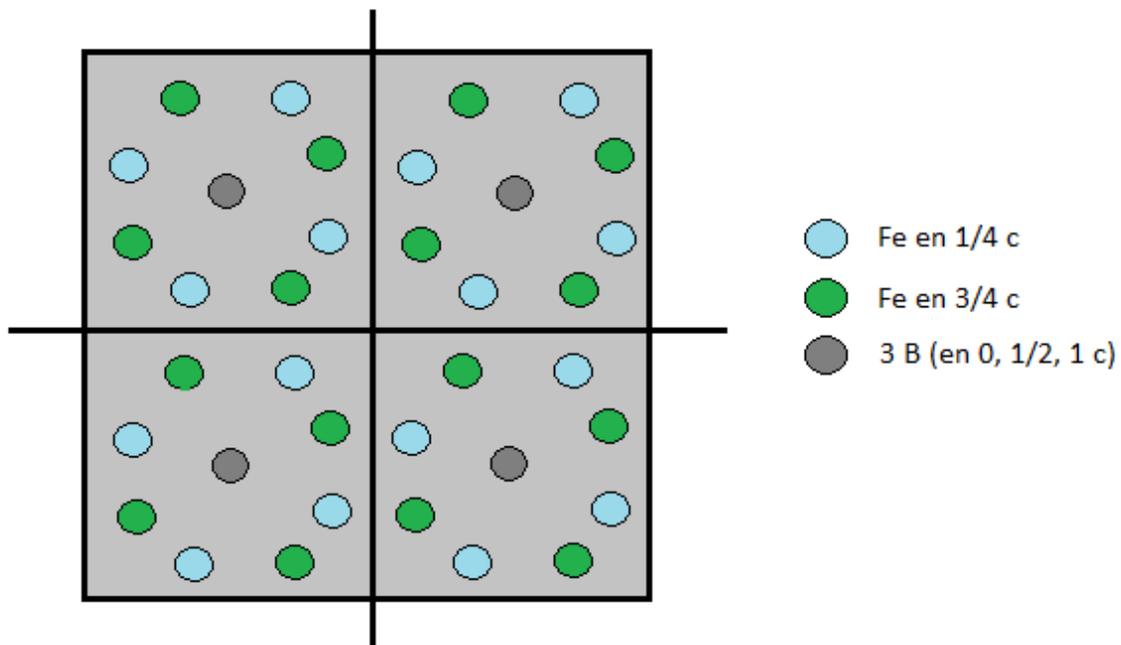


Figura 1.2 Estructura Fe_2B , proyección en el plano (001) ([Matuchska, 1980](#)).

1.6 Mecanismos de crecimiento de los boruros de hierro

El tratamiento termoquímico de borurización se realiza en tres etapas principales, en donde la difusión de átomos de boro termina con la formación de una o dos fases, dependiendo del material a considerar. La primera etapa inicia con la difusión de átomos de boro presentes en un soluto saturado como el carburo de boro (B_4C), y una matriz receptora.

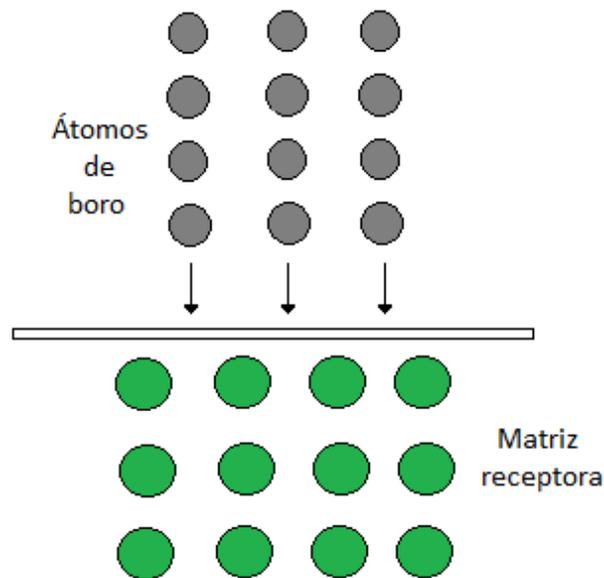


Figura 1.3 Precipitación de átomos de boro (Tapia Quintero, 2010).

La segunda etapa se identifica por la adsorción de átomos activos de boro en la matriz receptora, la cual ocurre a partir de superar una barrera de energía la cual se denomina energía de activación⁵ y por ende ocurre la difusión (ver Figura (1.3)). Al iniciar la difusión, los átomos adsorbidos, comienzan formando núcleos en

⁵Energía de activación. Energía mínima necesaria para producir una reacción química.

distintas zonas de la superficie del material. La difusión se presenta en forma unidireccional y es perpendicular a la superficie de la matriz receptora (ver Figura (1.4)) (Tapia Quintero, 2010).

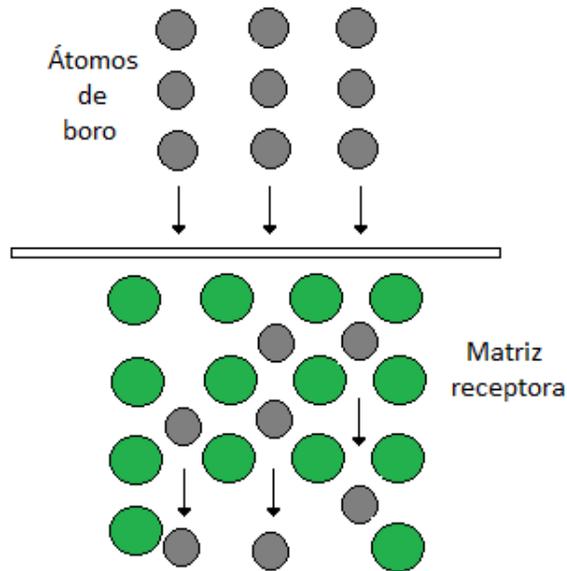


Figura 1.4 Adsorción de átomos de boro en la matriz receptora (Tapia Quintero, 2010).

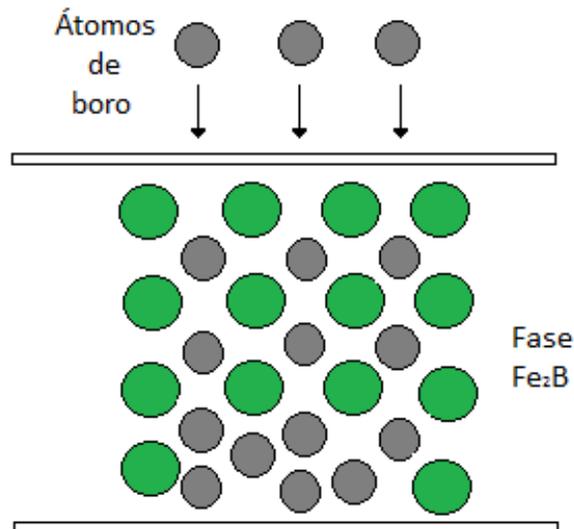


Figura 1.5 Difusión de átomos de boro

La tercera etapa, los núcleos de boro presentes en la superficie del material, pasan por una coalescencia⁶ entre estos, formando la fase Fe₂B, ocasionada por la saturación de átomos de boro en la estructura cristalina del acero AISI P20. Los átomos de boro se introducen en la red cristalina, debido a que el radio atómico del boro (0.98Å) es menor al radio atómico de los átomos del sustrato (1.26Å) (ver Figura (1.5)) (Emsley, 1998).

1.7 Espesores de capa aconsejables dependiendo de la aplicación

Los espesores de capa requeridos en ciertos aceros dependen de las condiciones de trabajo a las que estarán expuestos. Los espesores aconsejables según la aplicación son los siguientes: para capas delgadas (15 a 20 μm) se utilizan para la protección contra el desgaste adhesivo como lo son: desprendimiento de virutas de metal moldeado, matrices, punzones y herramientas. Para capas gruesas (90 a 200 μm) se recomienda para la disminución de desgaste abrasivo como lo son: dados de extrusión para plásticos, moldes de inyección, herramientas de prensado para la industria cerámica.

Los casos más comunes en espesores producidos en aceros de bajo contenido de carbono⁷ y en aceros de bajo contenido en elementos aleantes⁸ son de 50 a 250 μm y para aceros con alto contenido en elementos aleantes⁹ y alto contenido de

⁶Coalescencia. Posibilidad de que dos materiales, átomos, dominios de fase, se unan en un único cuerpo.

⁷ Aceros de bajo carbono. Aceros que contienen un porcentaje de peso de carbono entre 0.1 a 0.25 wt. % C.

⁸ Aceros de bajo contenido en elementos aleantes. Aceros que contienen un porcentaje en peso de elementos de aleación menor al 5 wt. % de elementos de aleación.

⁹ Aceros con alto contenido de elementos aleantes. Aceros que contienen un porcentaje en peso de elementos de aleación menor al 10 wt. % de elementos de aleación.

carbono¹⁰ son 25 a 76 μm . El rango óptimo para aceros de baja aleación es de 90 a 140 μm alcanzándose hasta 200 μm de espesor. Para aceros de alto contenido de carbono, el espesor óptimo es de 40 a 80 μm (Davis, 2002).

1.8 Características mecánicas de las capas boruradas

Las capas boruradas tienen la característica de poseer una alta dureza lo cual les genera mayor fragilidad en comparación con la de los metales. Así mismo, adentrándose en el material, se sabe que los boruros presentan enlaces iónicos y covalentes por los que les genera mucho más resistencia comparándolos con los metales que contienen enlaces metálicos. Sin embargo, los enlaces metálicos presentan mucho mayor deslizamiento entre estos, permitiendo así mayor deformación plástica, cuando son expuestos a esfuerzos externos, en cambio, los boruros son más rígidos y no permiten el deslizamiento entre enlaces por lo que el rango de trabajo en deformación plástica es mucho menor.

Los boruros de hierro presentan una resistencia a la tensión y tenacidad muy baja (Taktak, 2006), esto se exhibe en su estructura cristalina, ya que en esta, se encuentran los mismos tipos de defectos presentes que en los metales, como son: defectos puntuales, defectos lineales y grietas microscópicas. Este tipo de defectos presentes en los boruros, tienden a concentrar esfuerzos en presencia de tensiones, flexiones o impactos, por lo que los boruros de hierro suelen fallar por fractura más fácilmente que los metales.

¹⁰ Aceros de alto carbono. Aceros que contienen un porcentaje de peso de carbono entre 0.6 a 1.5 wt. % C.

1.8.1 Resistencia al desgaste de las capas boruradas

En un estudio realizado por (Taktak, 2006) se reporta que la capas boruradas pueden mantener su resistencia al desgaste, incluso a una temperatura de 850 K, haciendo una comparación con aceros no borurados. Huseyin et. al. realizaron un estudio sobre aceros borurados AISI 4140 con el propósito de examinar el desempeño tribológico en altas temperaturas (573 y 773 K), se observó que la fase Fe_2B tiene una mejor resistencia al desgaste erosivo por partícula sólida que la fase FeB , esto se asocia, a que la fase FeB contiene alta formación de esfuerzos residuales tensiles.

(Miyasaki, 2002), realizó pruebas de erosión por partícula sólida en alta temperatura, utilizando partículas de óxido de hierro a altas velocidades de impacto, en este estudio se comparan diversos tratamientos termoquímicos aplicados en aceros con el 12 wt. %Cr (aceros inoxidables¹¹), dónde se observa que el tratamiento de borurización presenta una mayor resistencia al fenómeno de erosión por partícula sólida a alta temperatura, en comparación con nitrurado, cromado (rociado por plasma y pistola y recubrimiento de Cr_2O_3).

1.9 Esfuerzos residuales producidos por el proceso de borurización

Los esfuerzos residuales presentes en la fase borurada Fe_2B , se consideran principalmente de compresión y pueden ser estimados por diferentes métodos como: nanoindentación, difracción de rayos X y métodos mecánicos (Anderoglu, 2004; Payne, 2006; Villa Velázquez, 2009). Una de las razones por las que se generan esfuerzos residuales en la fase o fases formadas (Fe_2B y FeB y el sustrato) se debe a la diferencia entre coeficientes de expansión térmica.

¹¹Aceros inoxidables. Aceros que contienen un porcentaje mínimo en peso de cromo entre 10 a 12 wt. % Cr.

Tabla 1.1 Coeficientes de expansión térmica (Tapia Quintero, 2010).

Fase	Coeficientes de expansión térmica κ^{-1} (473-873 K)
Fe ₂ B	2.9x10 ⁻⁸
FeB	8.4x10 ⁻⁸

De acuerdo a la variación del volumen en la estructura cristalina y respecto a la temperatura, los enlaces covalentes correspondientes a cada fase, presentan una variación en la fuerza de atracción, lo que genera, la fase Fe₂B con un 9 wt. % B y con una estructura tetragonal posea mayor fuerza entre enlaces covalentes que la fase FeB con un 16.4 wt. % B. Los boruros de hierro que exhiben expansiones térmicas relativamente altas y conductividad térmica baja, son particularmente susceptibles a fracturas, debido a los cambios volumétricos en algunas zonas de la fase borurada y por los cambios de temperatura a los que se exponen (Matuchska, 1980).

En el caso particular de algunos aceros en los que se presentan ambas fases (Fe₂B y FeB), comúnmente se presentan grietas en la interface entre las fases, estas grietas son paralelas a la superficie y pueden llegar a producir desprendimientos entre estas cuando existe una carga. Por lo que es recomendable el crecimiento de una monocapa Fe₂B (Tapia Quintero, 2010).

1.10 Resistencia a la corrosión de las capas boruradas

En términos generales, la borurización mejora notablemente la resistencia a la corrosión en soluciones acuosas como: ácido clorhídrico, fosfórico y sulfúrico (Fischer, 1989; Fischer, 1976). Las capas monofásicas (Fe_2B) generan mayor resistencia a la corrosión que las capas bifásicas ($\text{Fe}_2\text{B}/\text{FeB}$).

En soluciones diluidas y concentradas de ácido nítrico (HNO_3) las capas boruradas presentan poca resistencia, no obstante, la velocidad de fractura de los aceros borurados es de 1.5 a 5 veces menor que la de los aceros expuestos a dicho medio.

En comparación con los revestimientos de cromo y cromo/silicio frente la corrosión en ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) al 50%, las capas boruradas exhiben menor resistencia. En aceros al carbono, las capas boruradas son resistentes frente a soluciones acuosas hirvientes de NaCl , NaOH y KOH , como también de las masas fundidas de zinc, estaño, plomo y cadmio. En condiciones de corrosión atmosférica, aguas naturales e industriales, los aceros borurados son poco resistentes. En atmósferas húmedas los aceros borurados se corroen en la superficie, pero esta “corrosión” se puede eliminar fácilmente (Ortiz Domínguez, 2013).

1.11 Generalidades del acero AISI P20

El acero AISI P20 es de uso general para la fabricación de moldes. Es utilizado para el maquinado y electro-erosionado de moldes para plásticos y componentes para la fundición de zinc. Este acero se puede encontrar con un tratamiento de pre-templado, el cual maneja una dureza estándar de (HRC 30-34). Además, es posible encontrarlo en una versión pre-templada de alta dureza, con un rango de valores aproximado de (HRC 34-38) (López, García, Manrique, 2012).

Normalmente no requiere tratamiento térmico adicional, salvo el uso de casos especiales, utilizando tratamientos térmicos o termoquímicos con el fin de obtener durezas mayores para incrementar su resistencia. El acero P20 posee como principal característica la pulibilidad, la cual es motivo de uso para moldes de inyección (López, García, Manrique, 2012).

Este tipo de acero presenta las siguientes características:

Tabla 1.2 Propiedades físicas del acero AISI P20 (Ehrenberg, 2013).

Módulo de elasticidad (Gpa)	207
Densidad (Kg/m ³)	7860
Conductividad térmica (cal/cm.s.°C)	0.990

Tabla 1.3 Propiedades mecánicas del acero AISI P20 (Ehrenberg, 2013).

Dureza (HRC)	Resistencia a la tracción (Kg/mm ²)	Límite elástico (Kg/mm ²)	Alargamiento (%)	Reducción de área (%)
30	101	91	18	59
45	157	139	12	47

1.12 Aplicaciones del acero borurado AISI P20

La principal aplicación del tratamiento termoquímico de borurización en el acero AISI P20 es el incremento de vida útil en moldes de inyección de plástico. Este tipo de moldes, sufren deterioros por la acción del desgaste adhesivo entre el

acero y el flujo del polímero inyectado a temperaturas elevadas. Por lo que es de gran importancia aumentar la resistencia del molde, con el fin de disminuir los costos excesivos y paros de producción generados por el reemplazo del dispositivo.



Figura 1.6 Desgaste en moldes de inyección.

Otra posible aplicación del tratamiento de borurización sobre el acero AISI P20 es la mejora en la resistencia de moldes a presión para la fundición de zinc (ver Figura (1.7)), estos moldes están sometidos a temperaturas elevadas (550°C) y el tiempo de vida es corto, por lo que es recomendable borurizarlo, para obtener un incremento en la resistencia a metales fundidos.

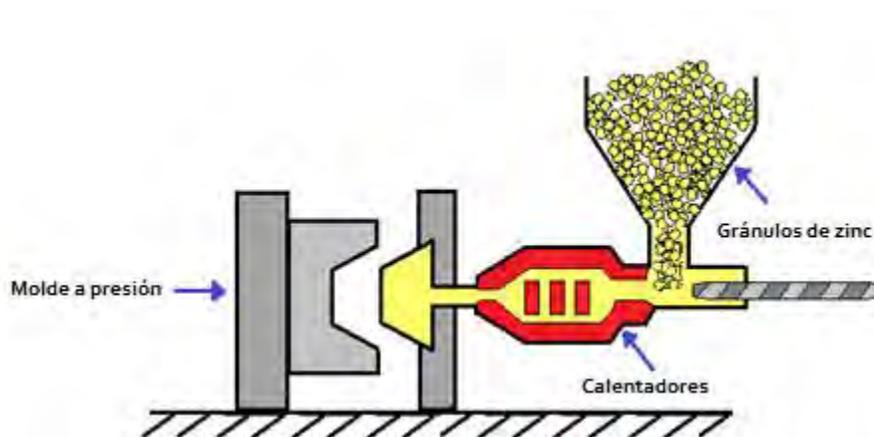


Figura 1.7 Molde a presión para la fundición de zinc.

Bibliografía

B. Lawn. Fracture of Brittle Solids. 2nd Ed. (Cambridge Solid State Science Series, 1993).

C. E. Tapia Quintero, *Estimación de la cinética de crecimiento de boruros FeB y Fe₂B en aceros para herramienta de corte AISI M2*. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México, 2010.

C. I. Villa Velázquez Mendoza, *Estudio del agrietamiento tipo palmqvist y evaluación de esfuerzos residuales en aceros borurados AISI 1018*. Tesis de Doctorado, Instituto Politécnico Nacional, México, 2009.

C. M. Brakman, A. W. J. Gommers, and E. J. Mittemeijer, Bonding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics, *J. Mater. Res.*, 4 (1989), 1354–1370.

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

D. B. Marshall, A. G. Evans, "Measurement of adhesion of residually stressed thin films by indentation. I. Mechanics of Interface delamination" *Journal of Applied Physics*, 56(10) (1984) pp.2632-2638.

E. R. Rangel, S. D. De la Torre, Determinación de la tenacidad a la fractura mediante indentación Vickers, *Ingenierías*, 2008, 39, p.52-58.

Ehrenberg. (2013), Acero SISA P20 AISI P20 Tool Steel, México DF: Aceros SISA. Recuperado de: <http://sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20P20.pdf>

Emsley, J. (1998), "*The elements*", Oxford University Press.

Huseyin C., Erdem A. y Amir M., High temperature tribological behavior of borided surface base on the phase structure of boride layer, *Wear*, 309(2014), 152-158.

J. A. Payne, *Characterization of thermally diffused boride layers on AISI 1018 steel: residual stresses (by synchrotron radiation) and microhardness*. Tesis de Maestría, New Jersey Institute of Technology, USA, 2006.

J.R. Davis: *Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics*, 1st. Edn., 2002, USA, ASM International.

Joyner, D.J., O. Johnson, D.M. Hercules, D.W. Bullet, and J.H. Weaver. Study of the iron bondes. Relation of bonding to structure magnetic behavior from photo emission experiments and ab initio calculations. *Physical Review*:3122-3137, September, 1981.

Kenneth, A.M and N. Hershkowitz, Temperature-dependent hyperfine interactions in Fe₂B, *Physical Review B*, 7(1):23-31, January, 1973.

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

M. Keddam, M. O. Domínguez, I. C. Silva, J. M. Trinidad, A simple model for the growth kinetics of Fe₂B iron boride on pure substrate, *Applied Surface Science* 256 (2010) 3128-3132.

M. Ortiz Domínguez, *Contribución de la modelación matemática en el tratamiento termoquímico de borurización*. Tesis de Doctorado, SEPI-ESIME Zacatenco,

Instituto Politécnico Nacional, México, 2013.

M.B. López, F. A. García, E. C. Manrique, (2012), Catálogo Digital de Estudio Metalográfico de Materiales de Ingeniería, Colombia Medellin. Recuperado de: <http://documents.pageflipflap.com/goH6MMDpD2IEG55fgcg#.VjF7rytWyXA=&0.pdf>

Martini. C.G., Palombarini, and M. Carbucicchio. Mechanism of Thermochemical Growth of Iron Borides on Iron. *Journal of Materials Science*, 39:933-937, 2004.

Matuchska A Gv, (1980), "Boriding", Carl Haser Verlag, München.

Miyasaki M., Ikeda K., Boronizing and solid particle erosion resistance of 12 wt. % Cr heat treatment resistant steel, *J. Mater Sci*, 51(2002), 412-417.

O. Anderoglu, *Residual stress measurement using X-ray diffraction*. Tesis de Maestría, Texas A&M University, USA, 2004.

P. A. Engle, G. C. Pedroza, "Indentation-debonding test for adhered thin polymer layers" *Adhesion Aspect of Polymeric Coatings*, K. L. Mittal, Ed. (Plenum Press, New York, 1983) pp.583.

R.C. Fischer, (1989), "Surface Modification Technologies", Marcel Dekker, 567-609.

R.C. Fischer, R.O. Schaaber, (1976), "Boriding of Steel and non ferrous metals", *American Metal Society*, 27-30.

Tabur M., Izciler M., (2009). "Abrasive wear behavior of boronized AISI 8620 steel". *Wear*, Volume 266, Issues 11-12. Pages 1106-1112.

S. Taktak, A study on the diffusion kinetics of borides on boronized Cr-based

steels, *J. Mater Sci*, 41(2006), 136-141.

Sinha A. K., (1995), "Heat Treating", ASM International, A, 978-994.

T. C. Lei, B. L. Jiang and W. Liu, Effect of cold deformation on boronizing processes and wear behavior of low carbon Steel AISI 1020, *Material Chemistry and Physics*, 26 (1990) 445-454.

CAPITULO II

LEYES DE DIFUSIÓN POR TRANSFERENCIA 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. 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).

2.1 Equilibrio

Un sistema puede estar formando por varios componentes los que 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 intersticial¹² 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

¹² Compuesto 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.

de Gibbs (Capdevila, 2003). Asimismo, la entalpia¹³ se puede representar como el contenido calorífico de un sistema y se obtiene a partir de la primera ley de la termodinámica en su forma diferencial como lo muestra la siguiente Ecuación:

$$dU = dQ - PdV, \quad (2.1)$$

Posteriormente, se obtiene el diferencial de PV .

$$d(PV) = PdV + VdP, \quad (2.2)$$

De la Ecuación (2.2), se despeja el término PdV .

$$PdV = d(PV) - VdP, \quad (2.3)$$

Sustituyendo la Ecuación (2.3) en la Ecuación (2.1) se obtiene.

$$dU = dQ - d(PV) + VdP, \quad (2.4)$$

Separando los diferenciales exactos de la Ecuación (2.4), resulta lo siguiente:

$$dU + d(PV) = dQ + VdP, \quad (2.5)$$

Factorizando los términos de la Ecuación (2.5) se obtiene:

$$d(U + PV) = dQ + VdP, \quad (2.6)$$

De la Ecuación (2.6), el término $(U + PV)$ corresponde a la entalpia, la cual se representa en la Ecuación (2.7).

¹³ Entalpia. Magnitud termodinámica cuya variación expresa la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema termodinámico.

$$H = U + PV. \quad (2.7)$$

En la Ecuación (2.7), 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, 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 energía libre de Gibbs es posible deducirla a partir del ciclo energético de Carnot, el cual es un proceso cíclico reversible que utiliza un gas perfecto, y que consta de transformaciones isotérmicas y adiabáticas, la representación gráfica del ciclo de Carnot¹⁴ en un diagrama presión contra volumen se muestra en la Figura (2.1).

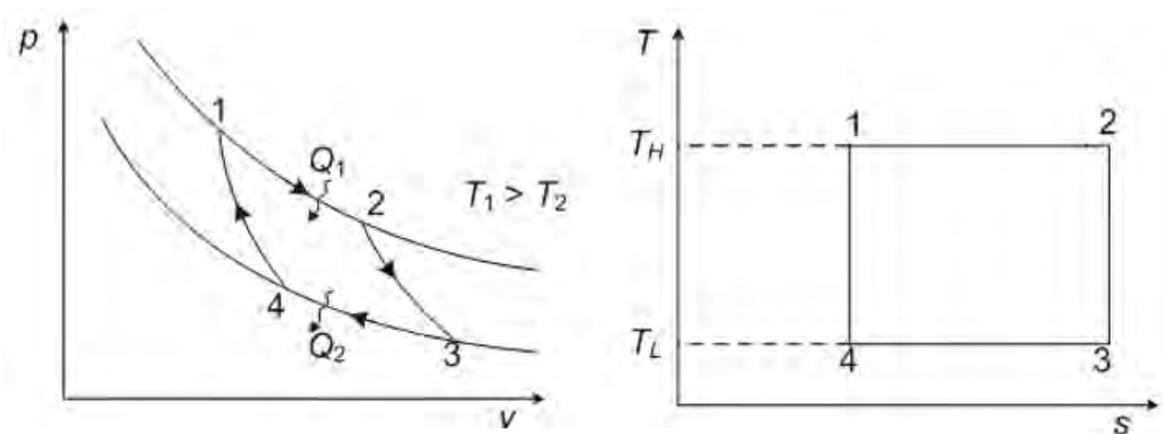


Figura 2.1 Representación gráfica del ciclo de Carnot (Ortiz Domínguez et. al., 2015)

¹⁴Carnot. Físico e ingeniero francés pionero en el estudio de la termodinámica. Actualmente conocido como el padre de la termodinámica

Considerando que la eficiencia térmica del ciclo de Carnot está dada por:

$$\eta_t = \frac{Q_{in} - Q_{out}}{Q_{in}}. \quad (2.8)$$

En el caso de gases ideales, el calor que entra al sistema lo hace a una temperatura t_c y es absorbido por una expansión isotérmica.

$$\int_0^{Q_{in}} dQ = \int_{V_1}^{V_2} PdV, \quad (2.9)$$

Resolviendo la Ecuación (2.9) y sustituyendo la presión de la ley general de los gases ideales.

$$\int_0^{Q_{in}} dQ = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_c}{v} dv, \quad (2.10)$$

Finalmente Q_{in} está dado por:

$$Q_{in} = nRT_c \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right). \quad (2.11)$$

De acuerdo a la Ecuación (2.11), esto mismo sucede para Q_{out} .

$$Q_{out} = nRT_F \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right). \quad (2.12)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (2.11) y (2.12) en la Ecuación (2.8), se obtiene:

$$\eta_t = 1 - \frac{nRT_F \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}{nRT_C \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}. \quad (2.13)$$

Por otra parte, debido al uso de gases ideales para los procesos isotérmicos.

$$P_1 = \frac{nRT_c}{V_1}, \quad (2.14)$$

$$P_2 = \frac{nRT_c}{V_2}, \quad (2.15)$$

$$P_3 = \frac{nRT_F}{V_3}, \quad (2.16)$$

$$P_4 = \frac{nRT_F}{V_4}. \quad (2.17)$$

Para los procesos adiabáticos.

$$P_1V_1^k = C_1, \quad (2.18)$$

$$P_2V_2^k = C_2, \quad (2.19)$$

$$P_3V_3^k = C_2, \quad (2.20)$$

$$P_4V_4^k = C_1. \quad (2.21)$$

Por otra parte, La Ecuación (2.18) es igual a la Ecuación (2.21) y la Ecuación (2.19) es igual a (2.20).

$$P_1V_1^k = P_4V_4^k, \quad (2.22)$$

$$P_2V_2^k = P_3V_3^k. \quad (2.23)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (2.14 – 2.17) en las Ecuaciones (2.22 y 2.23), se obtiene:

$$\frac{nRT_c}{V_1} V_1^k = \frac{nRT_F}{V_4} V_4^k, \quad (2.24)$$

$$\frac{nRT_c}{V_2} V_2^k = \frac{nRT_F}{V_3} V_3^k. \quad (2.25)$$

Simplificando las Ecuaciones (2.24) y (2.25).

$$T_c (V_1^{k-1}) = T_F (V_4^{k-1}), \quad (2.26)$$

$$T_c (V_2^{k-1}) = T_F (V_3^{k-1}). \quad (2.27)$$

Despejando T_c de las Ecuaciones (2.26) y (2.27), e igualando ambos resultados, se obtiene:

$$\frac{T_F (V_4^{k-1})}{(V_1^{k-1})} = \frac{T_F (V_3^{k-1})}{(V_2^{k-1})}. \quad (2.28)$$

Simplificando los términos de la Ecuación (2.28), quedando de la siguiente forma:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (2.29)$$

De acuerdo a la Ecuación (2.29), la Ecuación (2.13) tiene valores iguales, por lo tanto se obtiene:

$$\eta_t = 1 - \frac{T_F}{T_C}. \quad (2.30)$$

Por lo tanto la eficiencia del ciclo de Carnot, también está dada por:

$$\eta_t = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}}. \quad (2.31)$$

Igualando las Ecuaciones (2.30) y (2.31), se obtiene:

$$\frac{Q_{out}}{T_F} = \frac{Q_{in}}{T_c}. \quad (2.32)$$

Dónde:

$$T_F = cte,$$

$$T_c = cte.$$

Por lo tanto, la Ecuación (2.32) queda de la siguiente forma:

$$S_{in} = S_{out}. \quad (2.33)$$

Asimismo, recuperando los términos de la Ecuación (2.32), la entropía está dada por:

$$S = \frac{Q}{T}, \quad (2.34)$$

Despejando Q de la Ecuación (2.34), se obtiene:

$$Q = TS, \quad (2.35)$$

Obteniendo el diferencial de la Ecuación (2.35), resulta:

$$dQ = TdS, \quad (2.36)$$

Utilizando la Ecuación (2.36) y sustituyéndola en la Ecuación (2.1), se obtiene:

$$dU = TdS - PdV, \quad (2.37)$$

De la Ecuación (2.37) se obtiene la diferencial de TS .

$$d(TS) = TdS + SdT, \quad (2.38)$$

Despejando TdS de la Ecuación (2.38).

$$TdS = d(TS) - SdT, \quad (2.39)$$

De la Ecuación (2.2) se despeja el término PdV y se obtiene:

$$PdV = d(PV) - VdP, \quad (2.40)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (2.39) y (2.40) en la Ecuación (2.37).

$$dU = d(TS) - SdT - d(PV) + VdP, \quad (2.41)$$

Separando los diferenciales exactos y disminuyendo términos de la Ecuación (2.41), se obtiene:

$$d(U - TS + PV) = -SdT + VdP, \quad (2.42)$$

Haciendo uso de la Ecuación (2.7) en los términos de la Ecuación (2.42), se sabe que:

$$G = H - TS. \quad (2.43)$$

La Ecuación (2.43) es la que obtuvo Josiah Willard Gibbs en el año de 1873 al definir una nueva función de estado de un sistema termodinámico, denominada energía libre de Gibbs¹⁵ (Cahn, 2001; Izquierdo Sañudo, 2013), en la que el término H es la entalpía, T indica la temperatura absoluta del sistema y el término S representa la entropía¹⁶.

¹⁵Energía libre de Gibbs. Potencial termodinámico, que da la condición de equilibrio y espontaneidad para una reacción química.

¹⁶Entropía. Magnitud física de un sistema termodinámica que mide el grado de organización del sistema.

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 representa de la siguiente manera:

$$dG = 0. \quad (2.44)$$

La Ecuación (2.44) 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 (2.2) se muestran los posibles estados de equilibrio “metaestabilidad” en un sistema de arreglo de átomos.

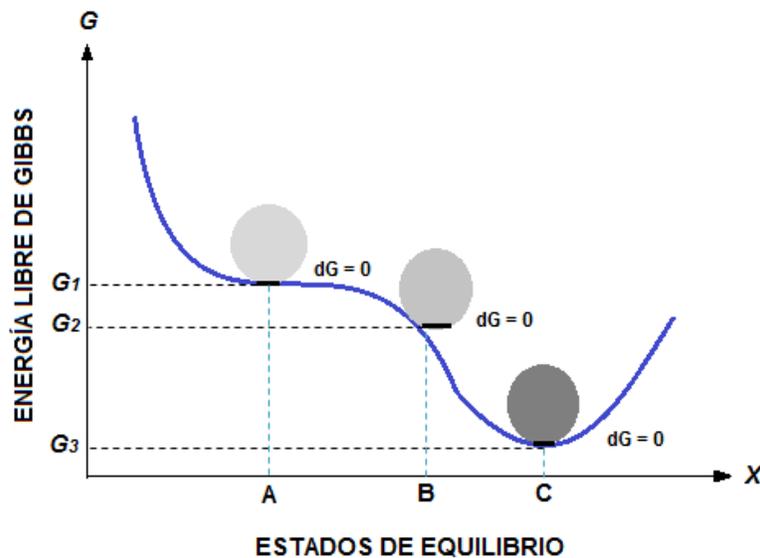


Figura 2.2 Variación de la energía libre de Gibbs, el estado de equilibrio “A” está en equilibrio débilmente estable. La configuración “B” se encuentra en equilibrio inestable y la configuración “C” está en equilibrio fuertemente estable (Barret, 1973).

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 (2.44).

2.2 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.

$$X_A + X_B = 1mol. \quad (2.45)$$

En la Ecuación (2.45), X_A y X_B son fracciones molares de A y B respetivamente del compuesto intersticial. Para calcular la energía libre del compuesto intersticial es posible realizarla en dos pasos.

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

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

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B. \quad (2.46)$$

En la Ecuación anterior G_A y G_B son las energías libres de A y B respetivamente

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 .

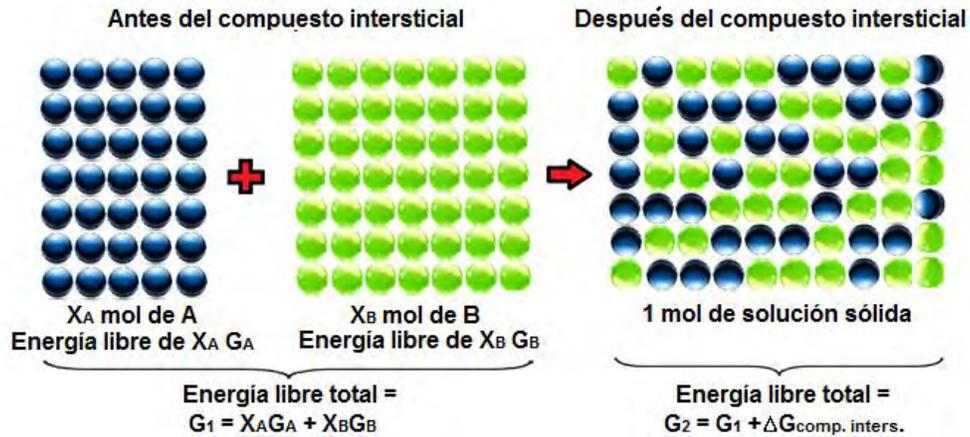


Figura 2.3 Energía libre del compuesto intersticial.

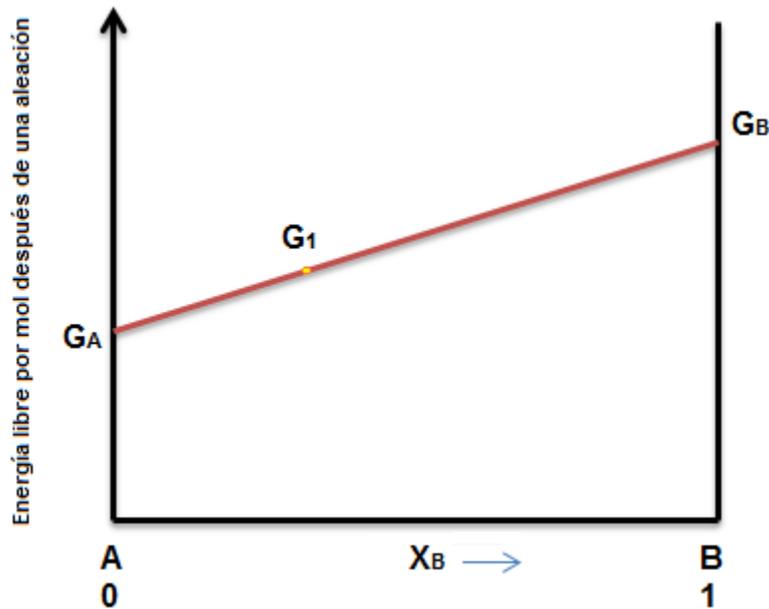


Figura 2.4 Variación de G_1 con composición X_A ó X_B .

Para todas las composiciones G_1 se encuentra en la línea recta de la Figura (2.4) 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:

$$G_2 = G_1 - \Delta G_{comp.inters.} \quad (2.47)$$

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

$$G_1 = H_1 - TS_1, \quad (2.48)$$

y

$$G_2 = H_2 - TS_2. \quad (2.49)$$

Considerando:

$$\Delta H_{comp.inters.} = H_2 - H_1, \quad (2.50)$$

y

$$\Delta S_{comp.inters.} = S_2 - S_1. \quad (2.51)$$

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

$$\Delta G_{comp.inters.} = \Delta H_{comp.inters.} - T\Delta S_{comp.inters.} \quad (2.52)$$

$\Delta H_{comp.inters.}$ es el calor absorbido durante la mezcla de átomos hasta obtener una solución homogénea, $\Delta S_{comp.inters.}$ es la diferencia de entropía entre el estado homogéneo y los estados previos sin mezclar. Existen diversos casos, el más simple es cuando $\Delta H_{comp.inters.} = 0$, 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.

$$\Delta G_{comp.inters.} = -T\Delta S_{comp.inters.} \quad (2.53)$$

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).

$$S = k_b \ln \Omega. \quad (2.54)$$

Donde $k_b = (R / N_a)$ es la constante de Boltzmann¹⁷ y Ω es el número de estados accesibles al sistema (Cuesta, 2006). Cuando S es máxima entonces Ω corresponde a la distribución más probable en todos los estados de la solución sólida. Existen dos contribuciones a la entropía de la solución sólida; una contribución térmica $S_{t\acute{e}rmica}$ y una contribución configuracional $S_{config.}$. En la entropía térmica, Ω es el número de posibilidades en las cuales la energía del compuesto sólido puede ser dividida entre sus átomos, la energía térmica es la posibilidad de que los átomos vibren en el sólido.

La $S_{config.}$ es la aleatoriedad adicional debida al arreglo de átomos que se encuentre en el sólido. Si en el compuesto intersticial no existe cambio de volumen o de calor entonces la $\Delta S_{comp.inters.}$ es sólo el cambio de la entropía configuracional $\Delta S_{config.}$. Antes de generar el compuesto intersticial, los átomos de A y B se encuentran por separado y sólo existe una posibilidad de arreglo de los átomos. Por lo tanto, $S = k_b \ln(1) = 0$ entonces: $\Delta S_{comp.inters.} = S_2$. Asumiendo que A y B se mezclan para formar una solución sólida sustitucional y que las configuraciones de A y B son igualmente probables, el número de posibilidades del arreglo de átomos se puede expresar como:

$$\Omega_{config.} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}. \quad (2.55)$$

¹⁷ Constante de Boltzmann. Es la constante física que relaciona la temperatura absoluta y energía, R representa la constante universal de los gases ideales

En la Ecuación (2.55), N_A es el número de átomos de A y N_B es el número de átomos de B. Durante el desarrollo de la solución sólida se considera 1 mol de solución, es decir, N_a átomos (número de Avogadro)

$$N_A = X_A N_a, \quad (2.56)$$

y

$$N_B = X_B N_a. \quad (2.57)$$

Sustituyendo la Ecuación (2.56) y (2.57) en la Ecuación (2.55) se obtiene:

$$\ln \Omega_{config} = \ln \left[\frac{(X_A N_a + X_B N_a)!}{(X_A N_a)! (X_B N_a)!} \right] = \ln [(X_A N_a + X_B N_a)!] - \ln [(X_A N_a)! (X_B N_a)!], \quad (2.58)$$

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{config} &= (X_A N_a + X_B N_a) \ln [(X_A N_a + X_B N_a)] - (X_A N_a + X_B N_a) \\ &- \{ (X_A N_a) \ln (X_A N_a) - (X_A N_a) + (X_B N_a) \ln (X_B N_a) \}. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Considerando la aproximación de Stirling ($\ln N! = N \ln N - N$), simplificando la Ecuación (2.59), se obtiene:

$$\ln \Omega_{config} = N_a \{ (X_A + X_B) \ln [N_a (X_A + X_B)] - (X_A) \ln (X_A N_a) - (X_B) \ln (X_B N_a) \}. \quad (2.60)$$

Considerando la ecuación (2.45) la Ecuación (2.60) queda de la siguiente manera.

$$\ln \Omega_{config} = N_a [\ln(N_a) - (X_A) \ln(X_A N_a) - (X_B) \ln(X_B N_a)]. \quad (2.61)$$

Posteriormente, se obtiene:

$$\ln \Omega_{comp.inters.} = -N_a [(X_A) \ln(X_A) + (X_B) \ln(X_B)]. \quad (2.62)$$

Sustituyendo la Ecuación (2.62) en la Ecuación (2.54) se obtiene:

$$\Delta S_{comp.inters.} = k_B \ln \Omega_{config} = -R[(X_A) \ln(X_A) + (X_B) \ln(X_B)]. \quad (2.63)$$

X_A y X_B no tienen unidades, son adimensionales, por ende $\Delta S_{comp.inters.}$ es positiva por el la unión de los compuestos. Por lo tanto, la energía libre del compuesto intersticial $\Delta G_{comp.inters.}$ se obtiene a partir de la Ecuación (2.53).

$$\Delta G_{comp.inters.} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B). \quad (2.64)$$

La energía libre de Gibbs también depende de la energía libre de los compuestos G_A y G_B usando las Ecuaciones (2.46), (2.47) y (2.64) se obtiene:

$$G = G_2 = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B). \quad (2.65)$$

Reescribiendo la Ecuación (2.63) a partir de la Ecuación (2.45) se obtiene:

$$\Delta S_{comp.inters.} = k_B \ln \Omega_{config} = -R[(X_A) \ln(X_A) + (1 - X_A) \ln(1 - X_A)]. \quad (2.66)$$

En la Ecuación (2.66), se observa que la entropía por mol de un compuesto es mayor en los componentes puros. Para utilizar la Ecuación (2.66) aplicada al estudio de vacancias en metales, se considera una muestra grande de metal puro sin sitios vacantes. Si varias vacancias son tomadas de la superficie y mezclados en todo el metal, el incremento de la entropía, por mol de solución sólida $\delta S_{comp.inters.}$ es:

$$\delta S_{comp.inters.} = \frac{dS_{comp.inters.}}{dX_v} \delta X_v = -R \ln \left[\frac{X_v}{1 - X_v} \right] \delta X_v. \quad (2.67)$$

En la ecuación anterior δX_v es el cambio de fracción molar en las vacancias. En el límite $X_v \rightarrow 0$ se observa en la Ecuación (2.67) que $dS_{\text{comp.inters.}} / dx_v \rightarrow \infty$. El incremento del valor en la entropía por vacancia es muy grande en las primeras vacancias y disminuyendo conforme llega a un valor infinito.

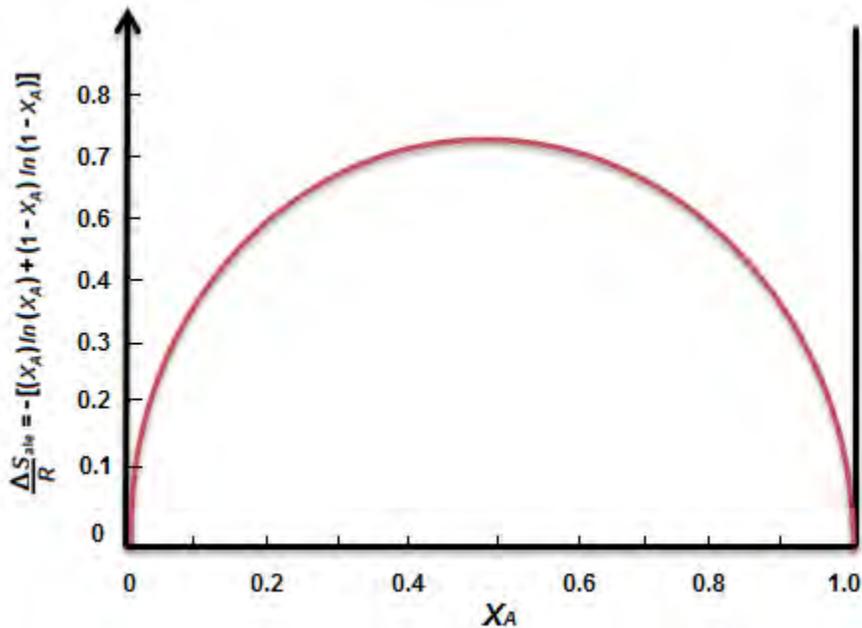


Figura 2.5 $\Delta S_{\text{comp.inters.}}$ es la entropía del compuesto intersticial que aumenta al formar un mol de solución.

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

$$\delta G = (H_v - TS_v) \frac{\delta X_v}{N_a} + \frac{\partial H}{\partial X_v} \frac{\delta X_v}{N_a} - T \frac{\partial S}{\partial X_v} \frac{\delta X_v}{N_a}. \quad (2.68)$$

Si se considera que en el sistema la energía interna está en equilibrio y que no existen cambios en el volumen la Ecuación (2.68) queda de la siguiente manera:

$$\delta G = (H_v - TS_v) \frac{\delta X_v}{N_a} - T \frac{\partial S}{\partial X_v} \frac{\delta X_v}{N_a}. \quad (2.69)$$

En la Ecuación (2.69), N_a es el número de Avogadro, H_v / N_a es el incremento de entalpía en un cristal por vacancia agregada en el sistema y por los cambios en las configuraciones de la red cristalina, $(\partial S / \partial X_v)(1 / N_a)$ es el aumento de la entropía por vacancia en la configuración cristalina. La Ecuación anterior se puede representar de la siguiente forma:

$$\delta G = \{ (H_v - TS_v) + RT \ln [X_v / (1 - X_v)] \} \delta_{x_v} / N_a. \quad (2.70)$$

La entalpía 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 (2.70) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\delta G = [H_v - TS_v + RT \ln(X_v)] \delta_{x_v} / N_a. \quad (2.71)$$

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

$$X_V^e = \exp(-H_V / RT) \exp(S_V / R). \quad (2.72)$$

En la Ecuación (2.72) dónde el superíndice e enfatiza que X_V^e es un valor particular de X_V en vez de la variable. La Ecuación anterior también puede ser escrita de la siguiente forma:

$$X_V^e = \exp(-G / RT). \quad (2.73)$$

En dónde $G_V = H_V - TS_V$ es el cambio de energía de un cristal infinito, por mol de vacancias adicionales.

2.3 Determinación de la frecuencia de saltos w

La frecuencia de saltos de un átomo a un sitio vacante adyacente se representa en la Figura (2.6), dónde los incisos (A) y (C) representan los estados inicial y final respectivamente, el inciso (B) representa un estado activado de energía. Para que un átomo se pueda trasladar de (A) a (C) se necesitan dos requerimientos. 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 (2.6). 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 .

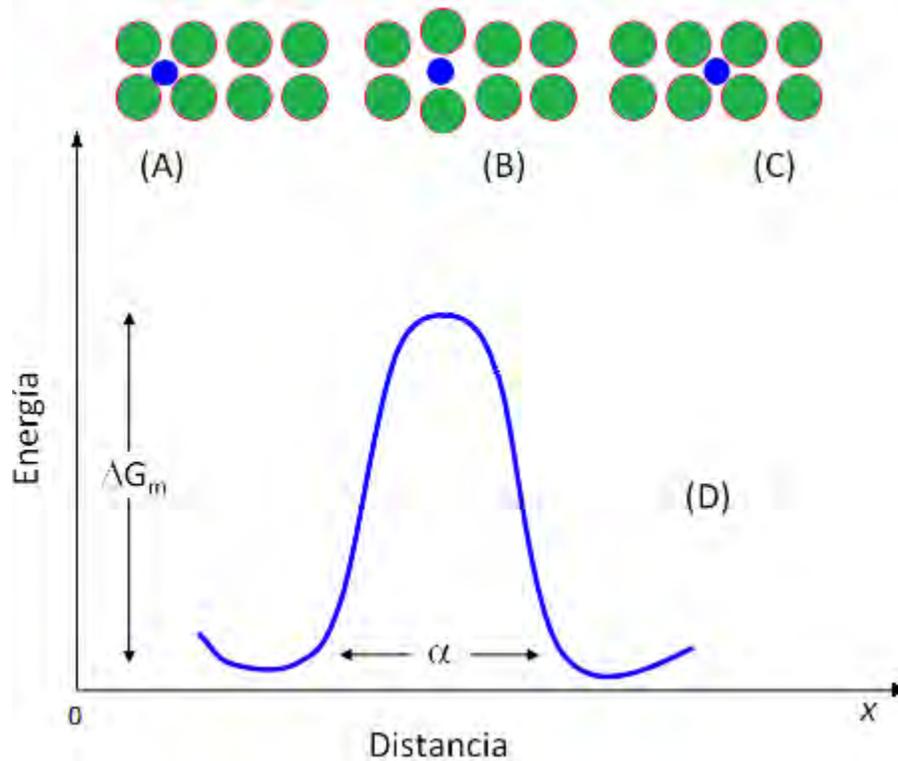


Figura 2.6 (D) Representación de la energía libre de red al momento de que un átomo se mueva de (A) a (C) (Flynn, 1972).

La frecuencia promedio de saltos por átomo es $w = X_m \bar{v} / \delta$, donde X_m es la fracción molar de las regiones que contienen un átomo a medio camino entre (A) y (C). Los átomos de un cristal se encuentran entrando y saliendo de un sitio de equilibrio como lo es el punto medio (B). Para calcular la cantidad de átomos que entran y salen en cualquier instante, es necesario conocer el incremento de la energía libre de Gibbs de una región cuando un átomo se mueve de un sitio normal (A) a un punto medio (B). Flynn y Zenner sugirieron que este cambio de energía libre puede ser visualizado si la dirección de la difusión está definida en el eje de las abscisas, manteniendo el átomo restringido, el átomo puede ejecutar su vibración normal sólo en el plano xy (Zener, 1952; Flynn, 1972). El átomo se mueve suavemente del punto inicial (A) al punto medio (B), permitiendo que los átomos vecinos se reacomoden continuamente. El trabajo hecho en este proceso

irreversible¹⁸, isotérmico y a presión constante, es igual al cambio en la energía libre de Gibbs para la región (G_m). Esto se puede escribir de la siguiente forma:

$$G_m = H_m - TS_m. \quad (2.74)$$

Se asume que C tiene todas las propiedades de G_v en la Ecuación (2.73), 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 (2.73)). En vez de la mezcla en las vacancias de la red cristalina, las cuales incrementan la energía libre de Gibbs G_v por mol de vacancias, de manera análogo para (G_m). La entropía ideal del compuesto intersticial es la misma para vacancias y regiones que contienen un átomo a mitad de camino entre los dos estados de equilibrio, n_m de X átomos que estarán en la vecindad de un punto silla en cualquier instante, es decir:

$$n_m / X = X_m = \exp[(-H_m + TS_m) / RT] = \exp(-G_m / RT). \quad (2.75)$$

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

¹⁸ Irreversible, procesos termodinámicos no reversibles en el tiempo. Desde esta perspectiva termodinámica, todos los procesos naturales son irreversibles.

$$v_n / X = w = v \exp(-G_m / RT). \quad (2.76)$$

2.4 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).

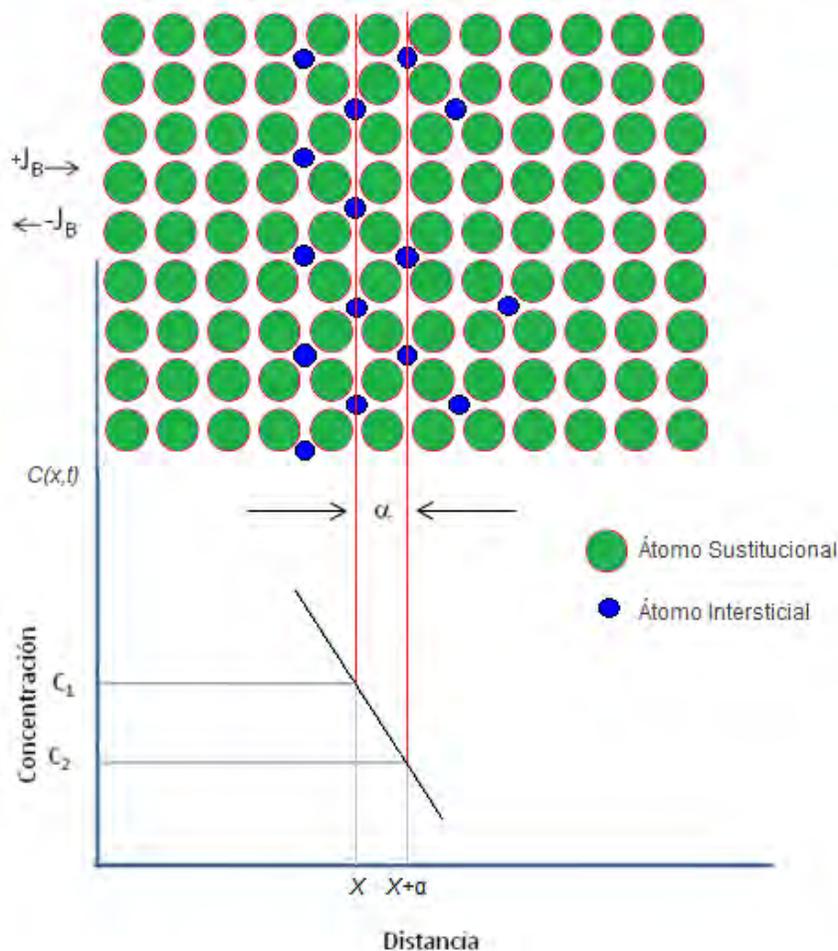


Figura 2.7 Representación esquemática de la difusión unidireccional de átomos en una red cristalina.

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 (2.7)). La distancia de salto α (ver Figura (2.7)) 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 (2.76) y β se obtiene que la frecuencia de saltos se define como:

$$\Gamma = \beta v \exp(-G_m / RT) = \beta w. \quad (2.77)$$

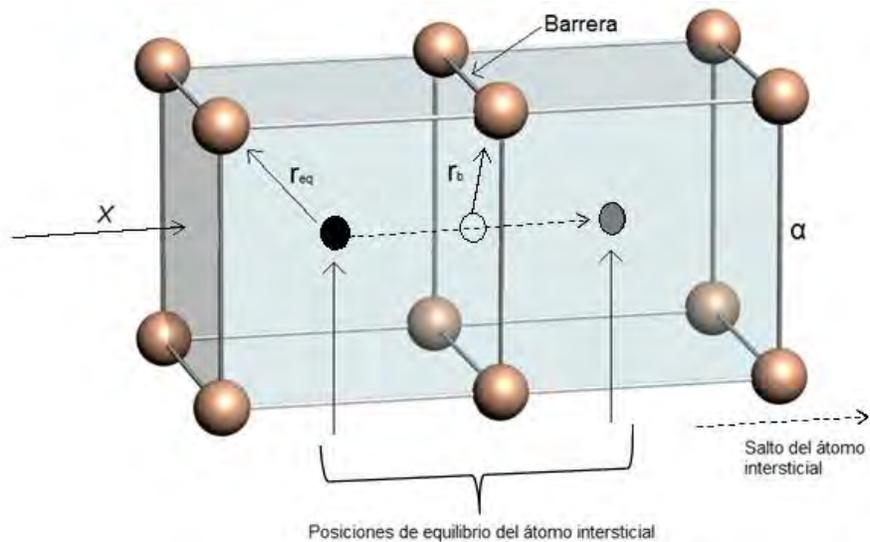


Figura 2.8 Consideración de un átomo intersticial en una celda cúbica cristalina.

En la Ecuación (2.77) $\exp(-G_m / RT)$ representa fracción de vibraciones las cuales contienen la suficiente cantidad de energía para superar la barrera (ver Figura (2.8)), este término se le conoce como factor de Boltzmann (Kittel, 1973; Cuentos Cuánticos, 2011). La tasa con la que los átomos saltan del plano izquierdo X (posición inicial) al plano derecho $X + \alpha$ (ver Figura (2.7)), manejan un flujo en dirección positiva, es decir:

$$\vec{J}_+ = n(x,t)w\hat{i}. \quad (2.78)$$

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

$$\vec{J}_- = n(x+\alpha,t)w\hat{i}. \quad (2.79)$$

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:

$$\vec{J} = \vec{J}_+(x,t) - \vec{J}_-(x+\alpha,t) = [n(x,t) - n(x+\alpha,t)]w\hat{i}. \quad (2.80)$$

Pero

$$n(x,t) - n(x+\alpha,t) = \alpha [C(x,t) - C(x+\alpha,t)]. \quad (2.81)$$

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:

$$\begin{aligned}
 C(x+\alpha, t) &= C(x, t) + \frac{1}{1!} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} (x+\alpha-x) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} (x+\alpha-x)^2 + \dots \\
 &= C(x, t) + \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \alpha.
 \end{aligned} \tag{2.82}$$

Mezclando las Ecuaciones (2.81) y (2.82), se obtiene:

$$n(x) - n(x+\alpha) = -\alpha^2 \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}. \tag{2.83}$$

Sustituyendo la Ecuación (2.83) en la Ecuación (2.80) se tiene:

$$\vec{J} = \vec{J}_+(x, t) - \vec{J}_-(x+\alpha, t) = -(\alpha^2 w) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \hat{i}. \tag{2.84}$$

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

Por lo tanto la Ecuación (2.80) queda de la siguiente manera:

$$\vec{J} = -(\alpha^2 w) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \hat{i} = -\left(\alpha^2 \frac{\Gamma}{2}\right) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \hat{i}. \tag{2.85}$$

La derivada parcial $\partial C(x, t) / \partial x$ indica que el gradiente de concentración puede variar con el tiempo. De la Ecuación (2.85) se obtiene:

$$D = \alpha^2 \frac{\Gamma}{2}. \tag{2.86}$$

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

$$D = \frac{1}{6} \alpha^2 \Gamma = \frac{1}{2n} \alpha^2 \Gamma. \quad (2.87)$$

Por lo tanto, se produce:

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} C(x, y, z, t). \quad (2.88)$$

La Ecuación (2.88) es idéntica a la que propuso Adolf Fick en 1855 ([Barroso, 2014](#); [Fick, 1855](#)), dónde la letra D se conoce como el coeficiente de difusión que tiene unidades de $[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$. Las unidades para \vec{J} son $[\text{cantidad m}^2\text{s}^{-1}]$ y para $\vec{\nabla} C(x, t)$ $[\text{cantidad m}^{-4}]$, dónde la unidad de cantidad se puede expresar en términos de moles, kg, átomos, etc. La energía libre de Gibbs G_m está dada por la entalpía que contiene valores grandes H_m y valores pequeños de entropía de activación $-TS_m$. Combinando lo anterior con las Ecuaciones (2.77) y (2.87), el coeficiente de difusión queda de la siguiente manera:

$$D = \left[\frac{1}{6} \alpha^2 \beta v \exp\left(\frac{S_m}{R}\right) \right] \exp(-H_m / RT). \quad (2.89)$$

Por lo tanto, la Ecuación (2.89) se puede reescribir de la siguiente forma:

$$D = D_0 \exp(-Q / RT). \quad (2.90)$$

En la Ecuación anterior

$$D_0 = \frac{1}{6} \alpha^2 \beta \exp\left(\frac{S_m}{R}\right), \quad (2.91)$$

y

$$Q = H_m. \quad (2.92)$$

En la ecuación (2.91), 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 ¹⁹. 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 (2.90) de la siguiente manera:

$$\ln D = \ln D_0 - Q/RT. \quad (2.93)$$

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

$$y(x) = mx + b. \quad (2.94)$$

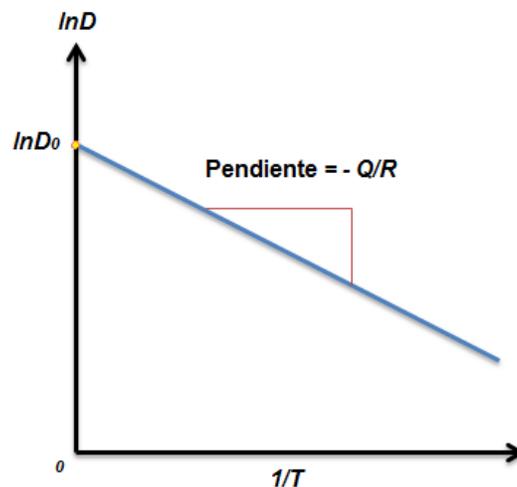


Figura 2.9 Gráfica de pendiente de $\ln D$ vs. $1/T$.

En la Ecuación (2.94), 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

¹⁹ Energía de activación, es la energía mínima necesaria para producir un movimiento de un átomo.

$-(Q/R)$ y una intercepción sobre el eje $\ln D$ en $\ln D_0$ como se muestra en la Figura (2.9). 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 (2.10, b)). El flujo en algún punto a lo largo del eje x dependerá del valor local de D y $\partial C(x,t)/\partial x$. Para calcular la variación de la concentración respecto al tiempo, se considera una sección del material con área A y un espesor δx como se muestra en la Figura (2.10, a)).

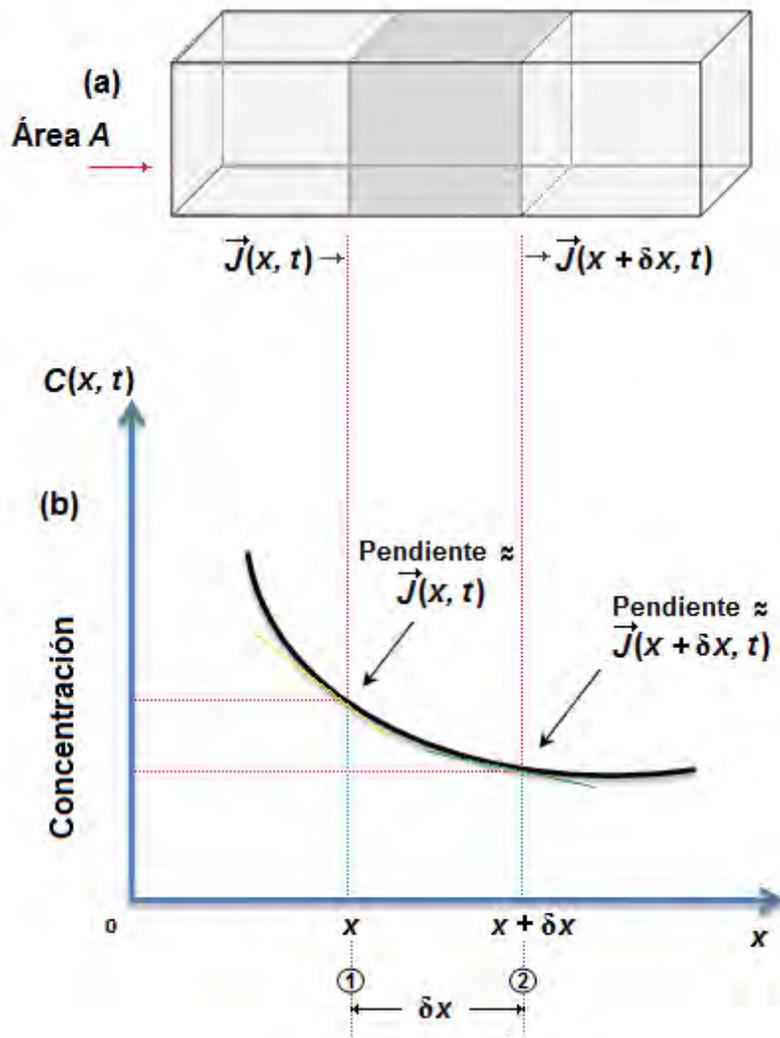


Figura 2.10 Esquematización de la segunda Ley de Fick.

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 (2.10), la cantidad de átomos que se difunden es mucho mayor en el plano $x, \vec{J}(x,t)$ que el plano $x+\delta x, \vec{J}(x+\delta x,t)$, por lo tanto, la diferencia de átomos que cruzan de (1) a (2) se acumula en un volumen representado por $A\delta x$. Una manera de expresarlo matemáticamente es la siguiente:

$$A\delta x \delta C(x,t) \hat{i} = \vec{J}(x,t)A\delta t - \vec{J}(x+\delta x,t)A\delta t. \quad (2.95)$$

Ó también se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \hat{i} = \left(\frac{\vec{J}(x,t) - \vec{J}(x+\delta x,t)}{\delta x} \right). \quad (2.96)$$

En la Figura (2.10) se presenta el perfil de concentración en la dirección x , en cualquier punto de la curva, la derivada parcial $(\partial C(x,t) / \partial t)$ es proporcional al flujo específico. Si δx tiene un valor pequeño, se relaciona $\vec{J}(x+\delta x,t)$ a $\vec{J}(x,t)$ de la siguiente forma:

$$\vec{J}(x+\delta x,t) = \vec{J}(x,t) + \frac{1}{1!} \frac{\partial \vec{J}(x,t)}{\partial x} (x+\delta x - x) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \vec{J}(x,t)}{\partial x^2} (x+\delta x - x)^2 \dots, \quad (2.97)$$

$$\vec{J}(x+\delta x,t) = \vec{J}(x,t) + \frac{\partial \vec{J}(x,t)}{\partial x} \delta x. \quad (2.98)$$

La Ecuación (2.98) se sustituye en la Ecuación (2.96) y se obtiene lo siguiente:

$$\frac{\delta C(x,t)}{\delta t} \hat{i} = \left(\frac{\vec{J}(x,t) - \vec{J}(x,t) - (\partial \vec{J}(x,t) / \partial x) \delta x}{\delta x} \right) = - \frac{\partial \vec{J}(x,t)}{\partial x}. \quad (2.99)$$

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

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = - \frac{\partial J(x,t)}{\partial x}. \quad (2.100)$$

Sustituyendo la Ecuación (2.85) en la Ecuación (2.100) se obtiene:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right). \quad (2.101)$$

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

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}. \quad (2.102)$$

2.5 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 difusión, 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.

Bibliografía

A. Fick, On liquid diffusion, *Phil. Mag. J.*, 10 (1855), 31–39.

A. Fick, Z. *Die medizinische Physik*, Braunschweig: Vieweg, 6 (1855), 288–301.

Álvarez. M, Picado B.A., *Química 1*, EUNED, San José, Costa Rica, 2008.

Andresfe (2006), Askeland-difusionpdf, México DF. Recuperado de: <http://web.fi.uba.ar/~jmoya/Askeland%20-Difusion.pdf>

Arias, D. (2006, Diciembre). *Transformaciones de fases*. Asociación Argentina de Materiales. *Volumen 3 (3)*, 1-19.

Barret C.R. *The Principles of Engineering Materials*, Prentice – Hall, New Jersey, 1973.

Barroso, H.S., *Introducción al conocimiento de materiales*, UNED. Madrid, España, 2014.

Cahn R.W. *The coming of Materials Science*, Pergamon Materials Series, Amsterdam, 2001.

Callister D.W., *Introducción a la ciencia de los materiales*, Reverté. Barcelona, España, 2007.

Carlos Capdevila Montes, *Modelización de las transformaciones de origen difusional producidas por descomposición isotérmica de la austenita en un acero carbono manganeso (0.37-1.45Mn) micro aleado con vanadio y titanio*. Tesis de doctorado, Universidad Complutense de Madrid, España, 2003.

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>

Flynn C., *Point Defects and Diffusion*, Clarendon-Oxford Press, 1972.

Izquierdo Sañudo, M. *Evolución histórica de los principios de la química*. Uned - Universidad Nacional a Distancia, Madrid, España, 2013.

Kittel C., *Física Térmica*, Reverté, Barcelona, España, 1973.

Kittel C., *Introducción a la física del estado sólido*, Reverté. Barcelona, España, 1997.

Maron H. Samuel, Prutton F. Carl. *Fundamentos de Fisicoquímica*, Limusa, México, 2001.

Montes, M.L. (2009). Redes Cristalinas. México: BUAP. Recuperado de: http://www.ifuap.buap.mx/~lilia/redes_cristalinas.pdf

O' Mara Bockris John, Reddy K.N. Amulya. *Electroquímica Moderna*, Reverte, España, 2003.

Ortiz Domínguez M., Cruz Avilés A., Abreu Quijano M. A., Flores Rentería M., A., Muñoz Sánchez Y., Cruz Trejo R., y Rosales Xicotencatl G. (2015). Análisis de los sistemas termodinámicos para la generación de energía. *Ingenio y Conciencia*, 4.

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., *Imperfections in Nearly Perfect Crystal*, (W. Shockley (ed)), John Wiley and Sons, Inc., New York, 1952.

CAPÍTULO III

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE LA FASE Fe₂B A PARTIR DE UN PERFIL LINEAL

En este capítulo se propone un modelo de difusión para estimar el crecimiento de la capa Fe₂B en el acero AISI²⁰ P20, el cual se denomina “modelo estacionario” al no tener influencia en el tiempo. Para su resolución se utiliza la ecuación de la segunda ley de Fick ($\partial C^{Fe_2B}(x,t) / \partial t = D_{Fe_2B} \partial^2 C^{Fe_2B}(x,t) / \partial x^2$), donde el lado izquierdo de la ecuación es igual a cero por la no dependencia en el tiempo anteriormente mencionada. Posteriormente, se presenta una ecuación de balance de masa entre la capa Fe₂B y el sustrato (acero AISI P20²¹) considerando un flujo de entrada menos un flujo de salida. Seguidamente, se determina la ley de crecimiento parabólico y se obtiene un coeficiente de difusión de acuerdo a cada temperatura utilizada en el tratamiento termoquímico de borurización en polvo y finalmente se generalizan los coeficientes de difusión de acuerdo a un comportamiento tipo Arrhenius.

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

²¹ AISI P20 Acero utilizado en la fabricación de moldes para inyección de plástico.

3.1 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 no son solubles con el boro, por ejemplo: aluminio, carbono y silicio, por lo tanto, las aleaciones 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 investigación se consideraron. En la siguiente sección se muestra el desarrollo matemático del crecimiento de la capa Fe_2B en el acero AISI P20 basado en la resolución de las Leyes de Fick, utilizando un medio de saturación en polvo.

3.2 Modelo de difusión

El modelo de difusión es una descripción de 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 interface (Fe_2B /sustrato) debido a la diferencia notable de concentraciones. El modelo de difusión estacionario describe como crece la capa Fe_2B en la superficie del sustrato sin la consideración del tiempo ($t = 0$). Al iniciar el proceso de borurización en el tiempo cero, como se muestra en la Figura (3.1), tanto el sustrato 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.

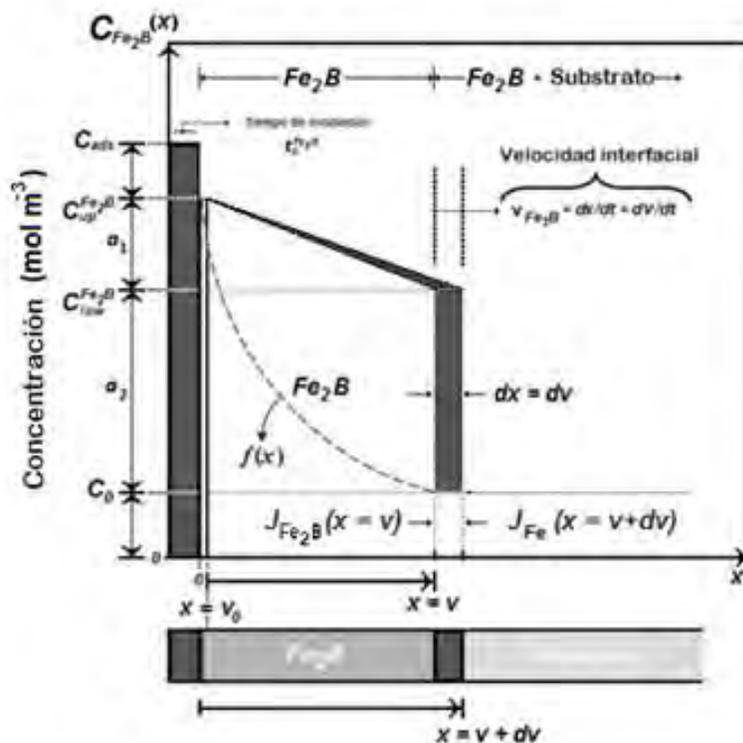


Figura 3.1. Perfil de concentración de la capa Fe_2B .

Para iniciar el crecimiento de capa debe existir un tiempo de incubación ($t_0^{Fe_2B}$), el cual inicia en ($t=0$) y termina en $t_0^{Fe_2B}$ (ver Figura (3.1)). Una vez que la incubación termina, inicia el proceso de crecimiento de la capa Fe_2B desde la superficie del sustrato y manejando una concentración de boro $C_{up}^{Fe_2B}$ hacia el interior del sustrato, finalizando con una concentración de boro $C_{low}^{Fe_2B}$. De tal modo que la capa Fe_2B obtiene un 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.

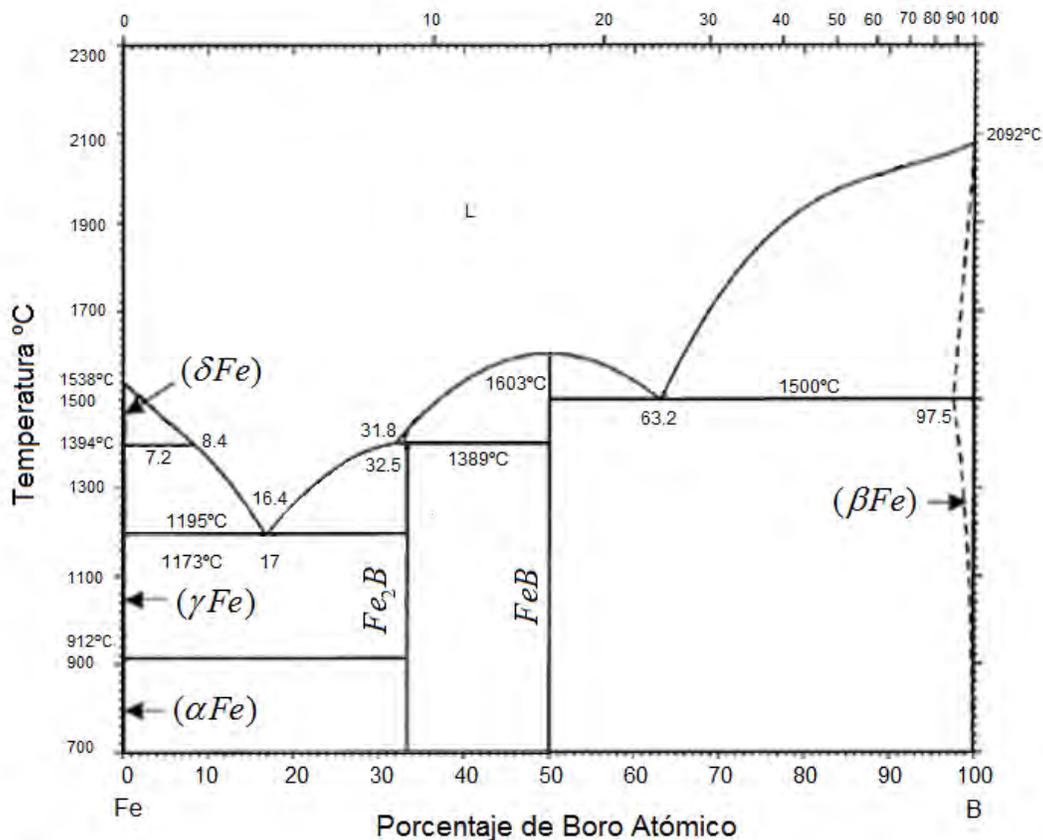


Figura 3.2. Diagrama de Fase Hierro-Boro.

El diagrama de fase Fe-B que se muestra en la Figura (3.2), 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-Fe₂B. La fase Fe₂B formada en la superficie presenta un porcentaje de 8.83 de peso en boro (Tapia Quintero, 2010). Para determinar los coeficientes de difusión (D_{Fe_2B}) es necesario conocer las condiciones a la frontera que se manejan en el perfil de crecimiento de la capa Fe₂B las cuales son:

$$C_{Fe_2B}(x = v_0) = C_{up}^{Fe_2B}, \quad (3.1)$$

$$C_{Fe_2B}(x = v) = C_{low}^{Fe_2B}. \quad (3.2)$$

Para determinar el perfil de concentración del boro a lo largo de la fase Fe₂B, se parte de la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial t} = D_{Fe_2B} \frac{\partial^2 C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x^2}. \quad (3.3)$$

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

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

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

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

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 Fe₂B en función de dos constantes de integración (c_1) y (c_2).

$$C_{Fe_2B}(x) = c_1x + c_2. \quad (3.6)$$

Sustituyendo la condición de frontera de la Ecuación (3.1) en la ecuación del perfil de concentración de la capa Fe₂B (3.6), se obtiene (c_2).

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

La sustitución de la Ecuación (3.7) en el perfil de concentración de la capa Fe₂B queda se la siguiente manera:

$$C_{Fe_2B}(x) = c_1x + C_{up}^{Fe_2B}. \quad (3.8)$$

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).

$$c_1 = \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{v}. \quad (3.9)$$

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:

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

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 (3.3)).

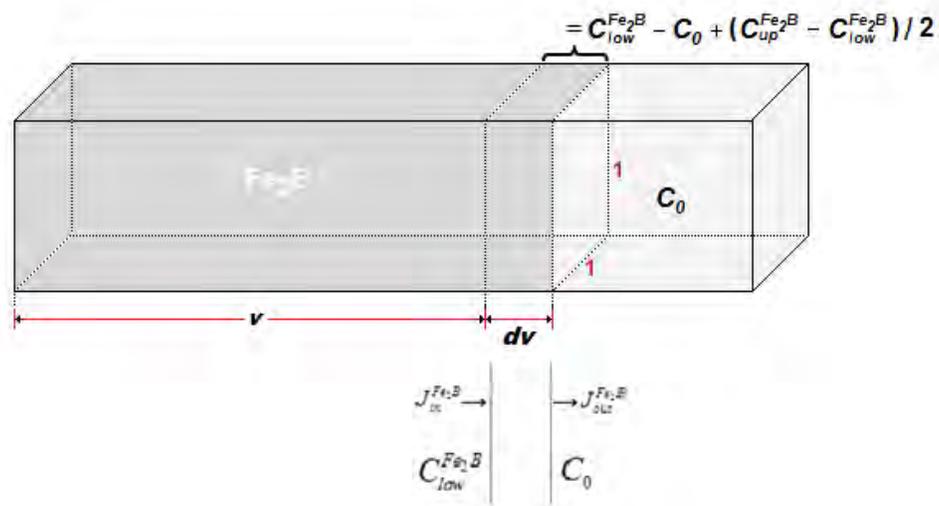


Figura 3.3. Balance de masa (Fe_2B /substrato).

En la Figura (3.3) 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.

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

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

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

$$C_{low}^{Fe_2B} - C_0 + (C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}) / 2(dv / dt) = J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v} - J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv}. \quad (3.13)$$

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

$$J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v} = -D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dx}, \quad (3.14)$$

$$J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv} = -D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dx}. \quad (3.15)$$

Sustituyendo las Ecuaciones ((3.14) y (3.15)) en la Ecuación (3.13) se tiene:

$$C_{low}^{Fe_2B} - C_0 + (C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}) / 2(dv / dt) = J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v} = -D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dx}. \quad (3.16)$$

Con $J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv} \approx 0$. Existe una relación respecto al flujo y el gradiente de concentración que está dada por la primera ley de Fick.

$$J_{Fe_2B}(x) = D_{Fe_2B} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{v} \right). \quad (3.17)$$

La Ecuación (3.17) es posible sustituirla en la Ecuación (3.16) para obtener lo siguiente:

$$C_{low}^{Fe_2B} - C_0 + ((C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}) / 2)(dv / dt) = D_{Fe_2B} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{v} \right), \quad (3.18)$$

donde $((C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B})/2)$ representa a los precipitados en la interface de crecimiento con mayor concentración de boro (Keddam, 2005). La Ecuación (3.18) es una ecuación diferencial ordinaria de primer orden. Separando términos e integrando ambos lados, se tiene:

$$\int_{v=v_0}^{v=v} v dv = 2D_{Fe_2B} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}} \right) \int_{t=t_0}^{t=t} dt. \quad (3.19)$$

Una vez integrados ambos términos de la Ecuación (3.19) y despejando el espesor de capa (v), se determina la ecuación de la ley de crecimiento parabólico (3.20):

$$v^2 = 4D_{Fe_2B} \varepsilon^2 t. \quad (3.20)$$

Con $\varepsilon^2 = C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} / C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}$. De la Ecuación (3.20) 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 vs t) (ver Figura (3.4)).

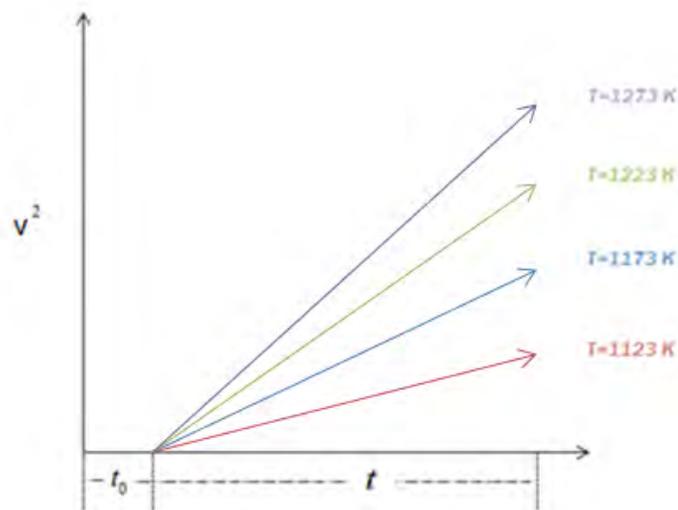


Figura 3.4. Pendientes relativas respecto a cada temperatura de tratamiento. Además, es necesario calcular un coeficiente de difusión generalizado y específico para el material, esto es posible, analizando si existe un incremento de la pendiente respecto al aumento de temperatura, al ser así, se generaliza la Ecuación (3.20) de acuerdo a un comportamiento tipo Arrhenius quedando de la siguiente manera.

$$v = 2D_0^{1/2} \varepsilon_{Fe_2B} e^{-Q/RT} t^{1/2}. \quad (3.21)$$

3.3 Procedimiento experimental

3.3.1 Borurización en polvo

Se empleó un acero AISI P20, el cual tiene una composición química que se muestra en la Tabla (3.1). Este acero es comúnmente utilizado en la fabricación de moldes para inyección de plástico y para moldes de fundición de zinc (Ehrenberg, 2013). Una de sus principales características es la excelente pulibilidad y buen texturizado, lo que le provee una amplia cantidad de aplicaciones; en implementos de maquinaria, moldes, piezas de apoyo y sujeción, etc. (Valued Customer, 2005).

Tabla 3.1. Composición química del acero AISI P20.

ELEMENTO QUÍMICO	C	Si	Mo	Mn	Cr
% PESO Promedio	0.30	0.50	0.40	0.75	1.70

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.

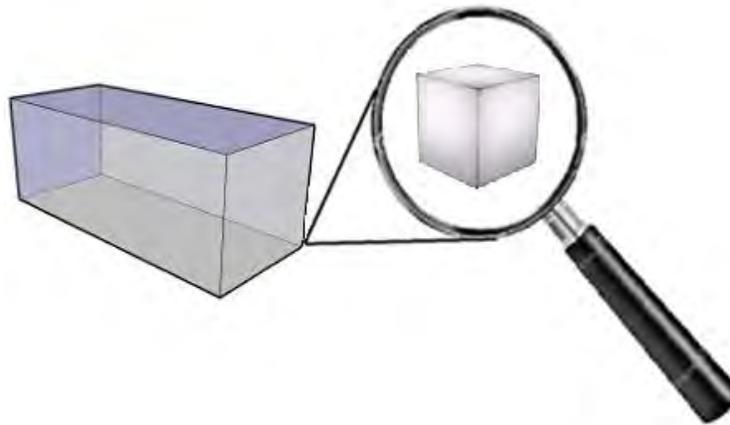


Figura 3.5. Sección del lingote de acero AISI P20.

Las probetas se montaron en dispositivos especiales para obtener una mejor sujeción y manipulación de éstas (ver Figura (3.10)). Al finalizar el montaje, se inició el proceso de desbaste grueso (Ehrenberg, 2013) aplicado a lo largo de las secciones donde se evaluó el tratamiento, utilizando una lijadora de banda de la marca Buehler (ver Figura (3.7)).

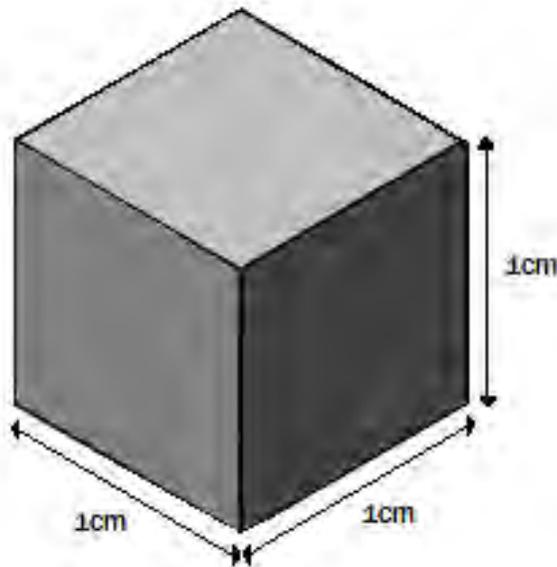


Figura 3.6. Probeta de acero AISI P20.

Al término del desbaste grueso²², se inició el proceso de desbaste delgado²³ (Guzmán, 2013) utilizando lijas de carburo de silicio con diferentes granulometrías, esto se hizo con el fin de garantizar una sección de la muestra limpia y con pocas imperfecciones debido al maquinado de las probetas.



Figura 3.7. Pulidora Buehler.

Una vez terminado el proceso de desbaste delgado, las probetas se lavaron con agua para limpiar la superficie y se introdujeron en alcohol etílico para ser secadas rápidamente y evitar indicios de corrosión. Finalmente, las muestras se desmontaron teniendo cuidado de evitar cualquier contacto con estas, disminuyendo así la probabilidad de rayado. El tratamiento termoquímico de borurización en polvo es una técnica que utiliza tetrafluoroborato de potasio (KBF_4), carburo de silicio (SiC), carburo de boro (B_4C) y oxígeno (O_2) el cual se encuentra presente en la atmósfera donde se aplique el tratamiento. Las probetas

²² Desbaste realizado con lijadoras de cinta de esmeril con granulometría (60-80).

²³ Desbaste realizado mediante el empleo de papeles de esmeril con granulometría (120-2000).

mencionadas anteriormente, se introdujeron en pequeños contenedores fabricados de acero AISI 316L²⁴, el uso de este acero se debe al alto contenido de elementos aleantes y con el fin de concentrar la difusión hacia el interior del contenedor (ver Figura (3.8)).

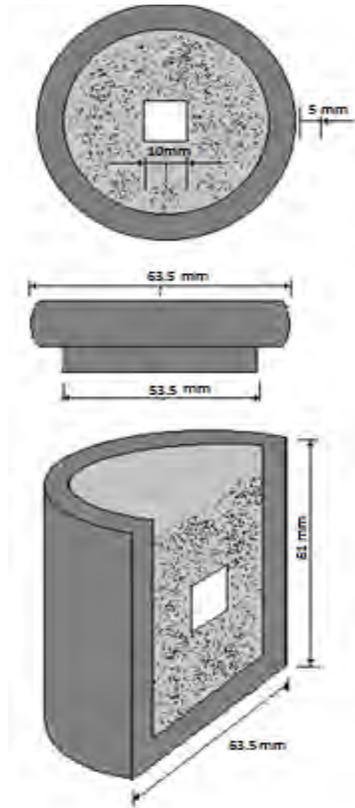
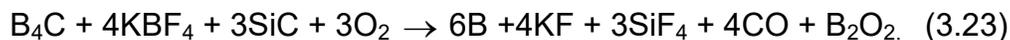
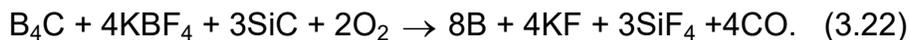


Figura 3.8. Contenedor para tratamiento de borurización.

Posteriormente, se colocó una base de polvo para borurizar²⁵ en el contenedor aproximadamente de un centímetro de espesor, seguido a esto, se colocó la probeta sobre del polvo de borurizar, se embebió totalmente y se ajustó la tapa de tal modo que empalme correctamente. Dentro de los contenedores se pueden llevar a cabo dos reacciones de acuerdo a la cantidad de oxígeno presente en la atmósfera;

²⁴ AISI 316L Acero utilizado para el manejo de productos químicos y equipos de manejo de alimentos.

²⁵ Polvo para borurizar. $\text{KBF}_4 + \text{SiC} + \text{B}_4\text{C}$. Compuestos químicos contenidos en el medio borurante.



Las ecuaciones químicas anteriores muestran como varía la concentración de boro dependiendo de la cantidad presente de oxígeno en la atmósfera, en la Ecuación (3.22) 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 (3.23) 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.

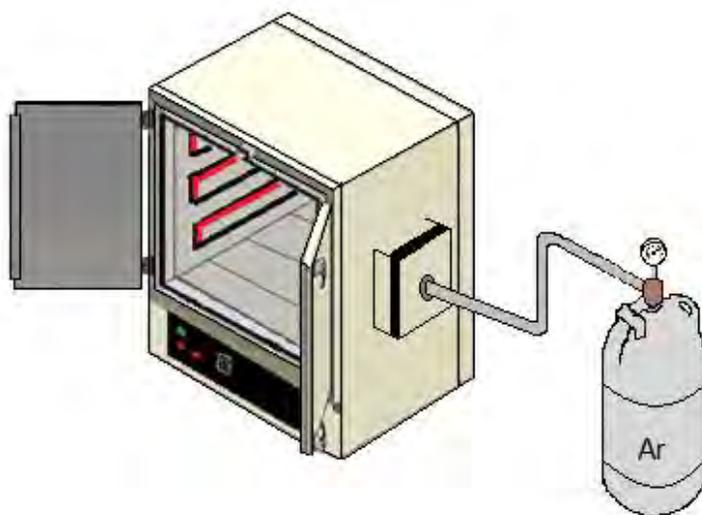


Figura 3.9. Mufla con atmósfera controlada para tratamiento termoquímico.

Continuando con el proceso de borurización, las probetas se introdujeron en los contenedores y se prepararon para ser introducidas en una mufla de la marca Carbolite modelo RFW1200 con atmósfera controlada de argón (ver Figura (3.9)), considerando un tiempo de incubación (t_0) aproximado de treinta minutos (Brakman, Gommers, Mittemeijer, 1989). El horno se mantuvo 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 borurización (2, 4, 6 y 8h). Posteriormente, al término del tiempo de tratamiento, los contenedores se retiraron de la mufla y se dejaron enfriar al aire libre sin utilizar algún otro método de enfriado, esto se hace con el fin de evitar desprendimientos de capa debido a choques térmicos (Vandér Voort, 1999). Finalmente, las muestras se extraen de los contenedores y se inicia la preparación metalográfica de las probetas.

3.3.2 Preparación metalográfica

Las probetas de acero AISI P20 se montaron en dispositivos especiales (ver Figura (3.10)), 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 mucho mayor en comparación con la utilización de otros de materiales (baquelita) usados para el montaje de probetas metalográficas. Otro aspecto importante es la colocación de la probeta dentro del dispositivo de montaje, primeramente, se utilizaron placas de cobre y aluminio que se insertaron 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.

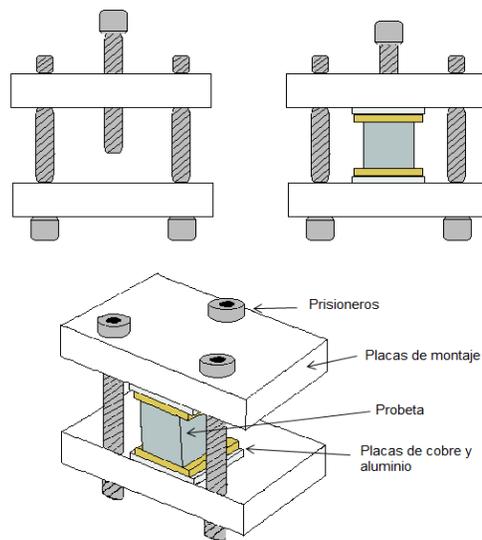


Figura 3.10. Dispositivo montador de probetas.

Al término del montaje de las probetas, se llevó 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 inició el proceso de desbaste en el que se utilizó una pulidora automática de la marca Buehler modelo Phoenix Beta (ver Figura (3.11)).

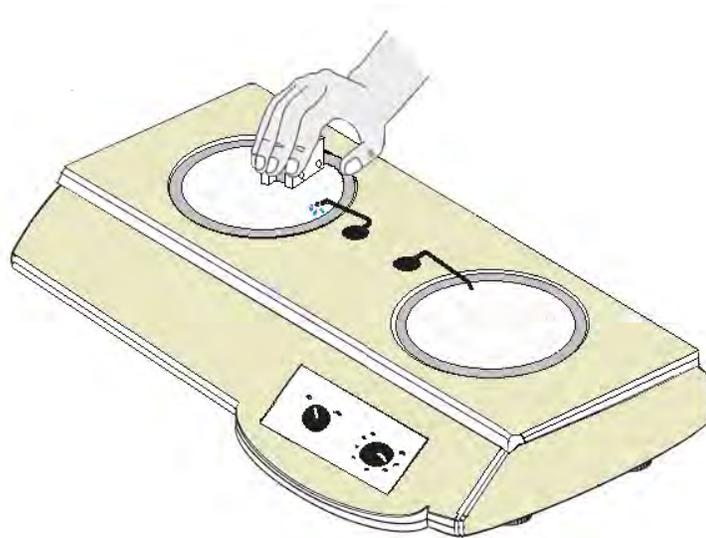


Figura 3.11. Pulidora Phoenix Beta.

Al finalizar el proceso de desbaste, se inició 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 desmontaron de los dispositivos de montaje y se continuó con la revelación de la fase Fe_2B a partir de un ataque químico (ver Figura (3.12)).

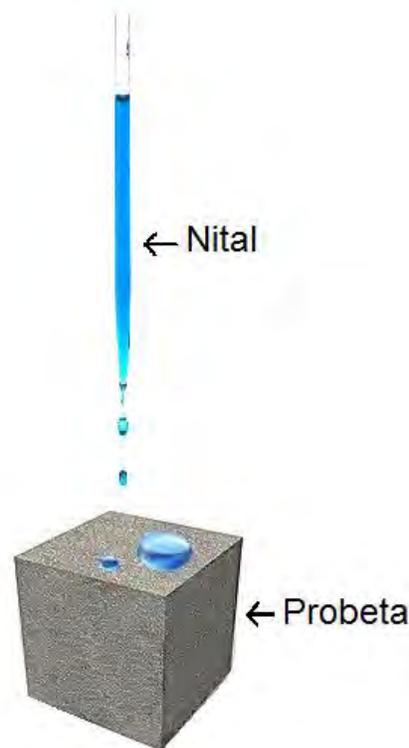


Figura 3.12. Ataque químico.

El objetivo del ataque químico es revelar la microestructura incluyendo defectos y fases (Vandér Voort, 1999). El ataque químico utilizado fue nital, el cual contiene ácido nítrico 2% y etanol 98%, este tipo de ataque es comúnmente utilizado en la revelación de hierros, aceros al carbón y aceros aleados (Vandér Voort, 1999). Una vez desmontadas las probetas, se aplicaron gotas de nital abarcando toda la superficie y se mantuvo el ataque químico durante cinco segundos, posteriormente

se lavaron con abundante agua para evitar un sobre ataque (Vandér Voort, 1999), seguido a esto, la misma probeta se enjuagó con alcohol etílico y se secó con una corriente de aire caliente para evitar indicios de corrosión.

Finalmente, el crecimiento de la capa Fe_2B , se observó en un microscopio metalográfico de la marca Olympus modelo GX71, el cual funciona a partir de la reflexión de la luz de manera horizontal reflejada desde la superficie de la probeta y pasando a través de un sistema de lentes obteniendo así la captura de imágenes en la cámara fotográfica integrada (ver Figura (3.13)).

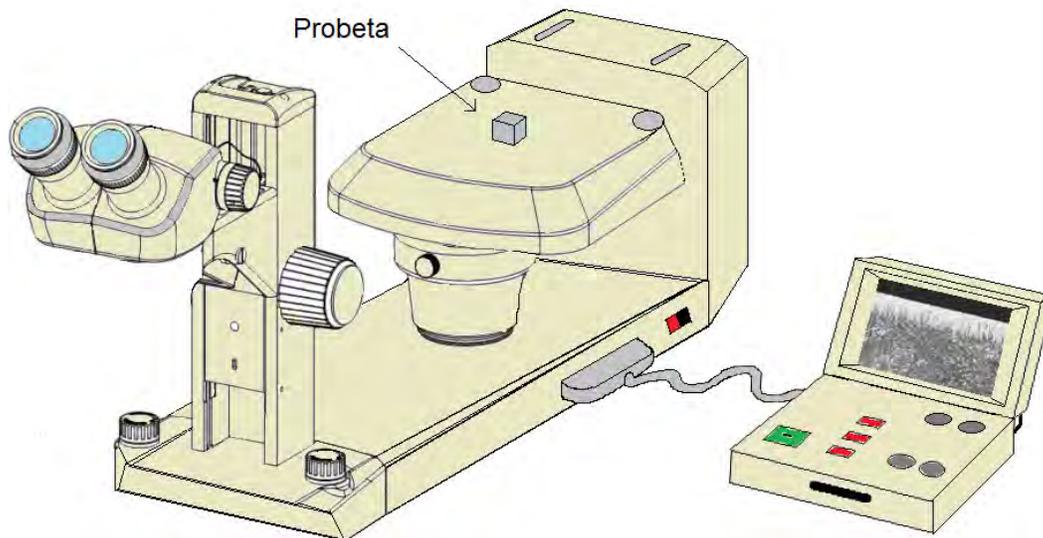


Figura 3.13. Microscopio metalográfico marca Olympus GX51.

3.3.3 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 una probeta cúbica borurada con dimensiones de medio centímetro por lado.



Figura 3.14. Difractómetro Inel, modelo EQUINOX 2000.

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 (3.14)).



Figura 3.15. Esquematación del funcionamiento de un difractómetro de rayos X (Cortes, Yepes, Valencia, 2006).

En la Figura (3.15) 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 re-emiten una radiación formando un ángulo. Existen ángulos privilegiados formados entre el haz incidente y el difractado en el que la emisión de radiación se encuentra en fase y satisface la Ley de Bragg (Kittel, 1997). 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 (3.16)).

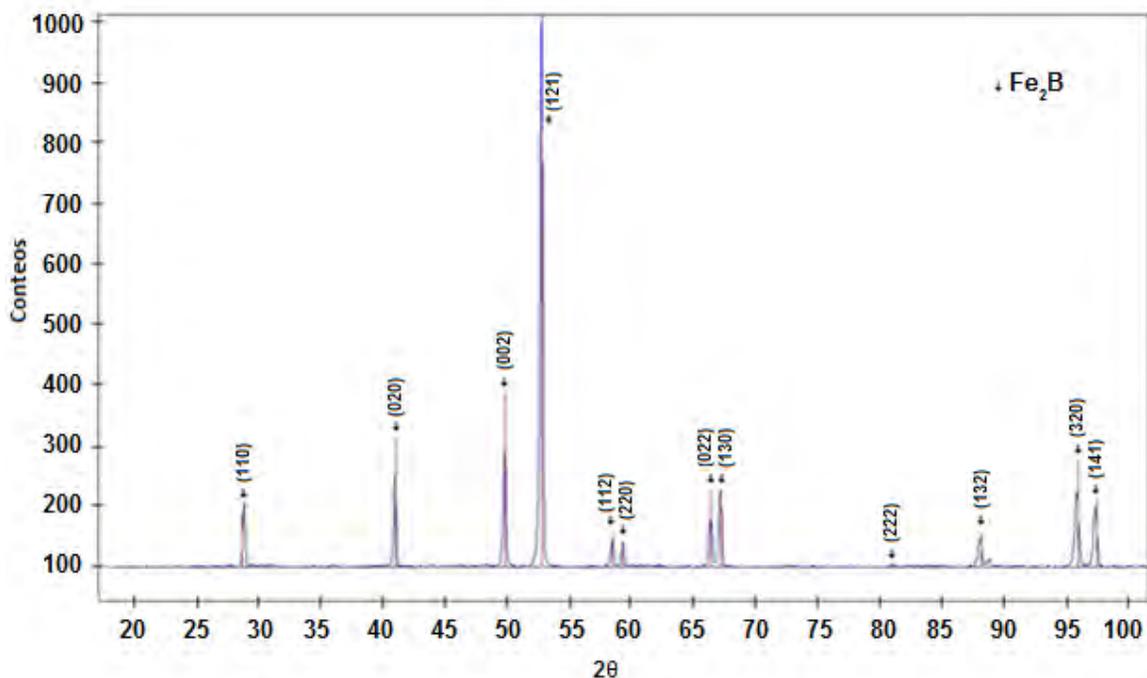


Figura 3.16. Difractograma del acero borurado AISI P20.

La Ecuación (3.24) 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 :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (3.24)$$

En la Ecuación anterior n representa un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} es la distancia interplanar²⁶ 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 (3.17)). 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).

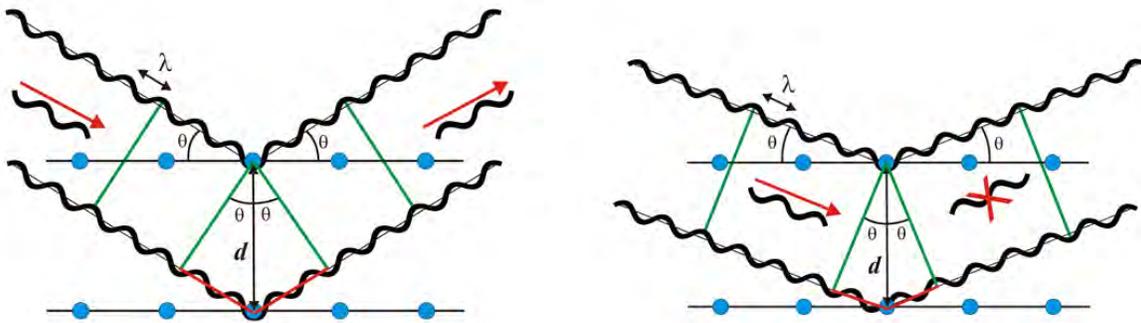


Figura 3.17. Interferencias de acuerdo al ángulo de desviación (2θ).

La estructura cristalina para la fase Fe₂B es tetragonal centrada en el cuerpo, se representa en la Figura (3.18).

²⁶Distancia interplanar. Distancia entre dos planos de átomos paralelos adyacentes.

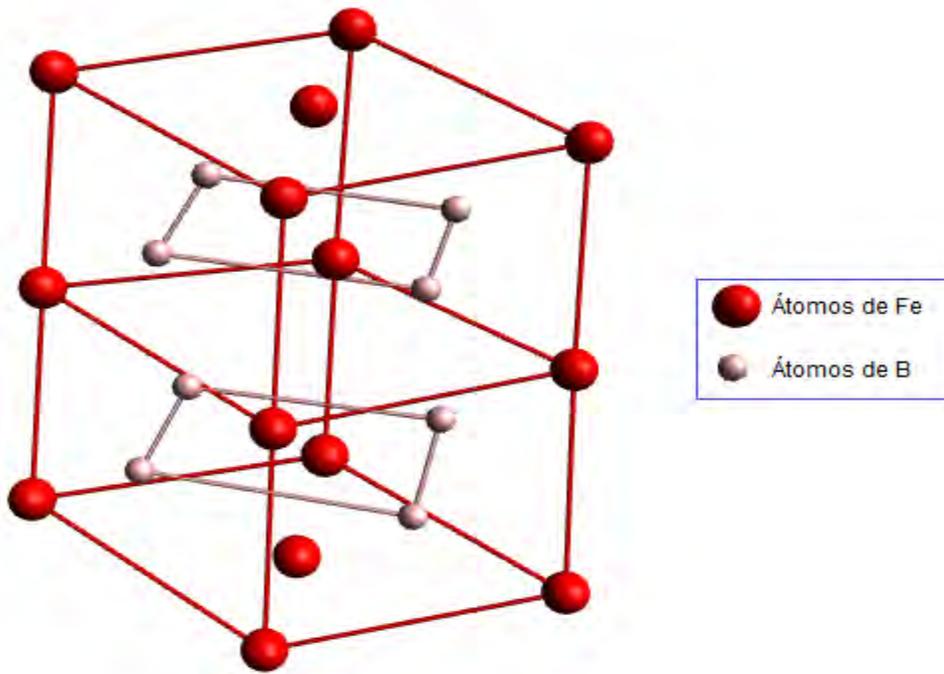


Figura 3.18. Estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo de la fase Fe_2B , donde $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y $a = b(\neq c)$, con $a = 0.5109\text{nm}$ y $c = 0.4249\text{nm}$.

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

$$d_{hkl} = \left[\frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{1/2}. \quad (3.25)$$

3.3.4 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 (3.19). (Ortiz Domínguez, 2013; Ramírez Sandoval, 2006; Tapia Quintero, 2010; Villa Velázquez, 2009).

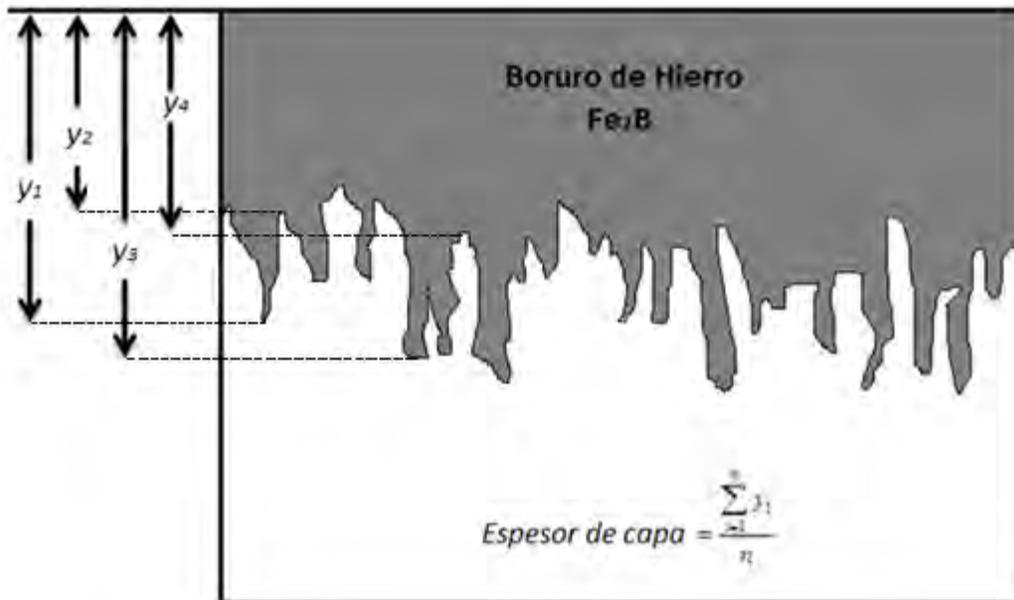


Figura 3.19. Medición de capas boruradas.

Primeramente, la medición de los espesores se realizó haciendo uso del software MSQ Plus 6.5, donde fue necesario digitalizar las microfotografías obtenidas de las probetas 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.

3.4 Resultados y discusiones

Después del proceso de borurización en polvo (empaquetamiento en caja), en la superficie de los aceros AISI P20 se formó una sola fase borurada (Fe_2B), la cual presenta una morfología aserrada (ver Figura (3.20)).

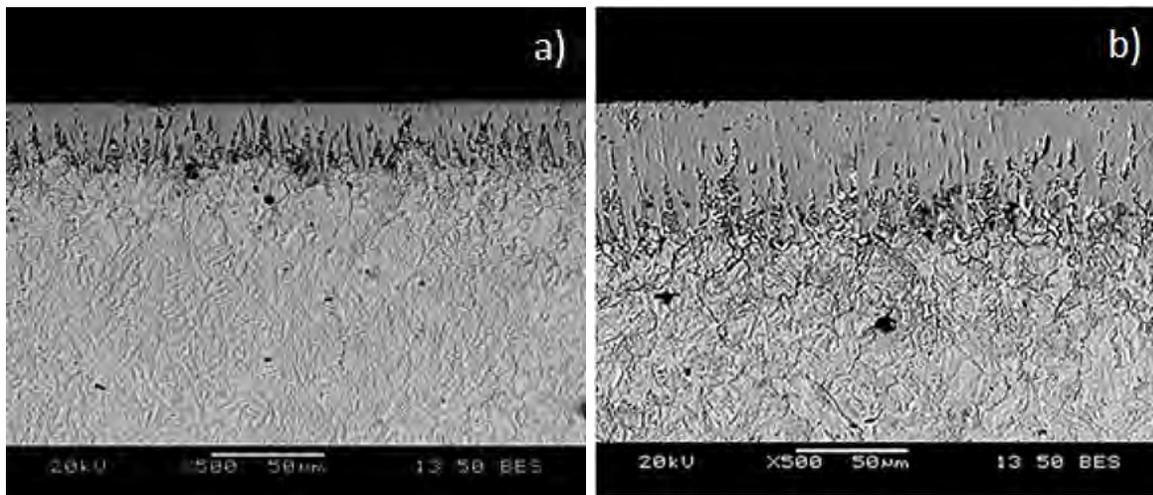


Figura 3.20. Morfología aserrada de la capa Fe_2B formada en la superficie del acero AISI P20 a una temperatura de 1123 K, a) 2h de tiempo de tratamiento; y b) con 8h de tratamiento.

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 1123K y un tiempo de tratamiento de 15h usando diferentes potenciales de polvo B_4C , los potenciales utilizados fueron: bajo, intermedio y alto respectivamente. Asimismo, las mezclas utilizadas de carburo de boro se presentan en la Tabla (3.2).

Tabla 3.2. 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 químico²⁷ 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.

3.4.1 Etapas de crecimiento de los boruros de hierro (etapa 1 de crecimiento)

Etapa 1: Cuando el sustrato se mantiene en contacto con un potencial de boro bajo (ver Tabla (3.2)), la reacción de las partículas de carburo de boro y el sustrato reaccionan lentamente. En las figuras (3.21 (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 acirculares 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 (3.21 (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

²⁷ Potencial químico. Medida de la tendencia de la materia al cambio.

consecuencia átomos de boro activado fueron suministrados sólo en las zonas de contacto entre la superficie del metal y las partículas de B_4C .

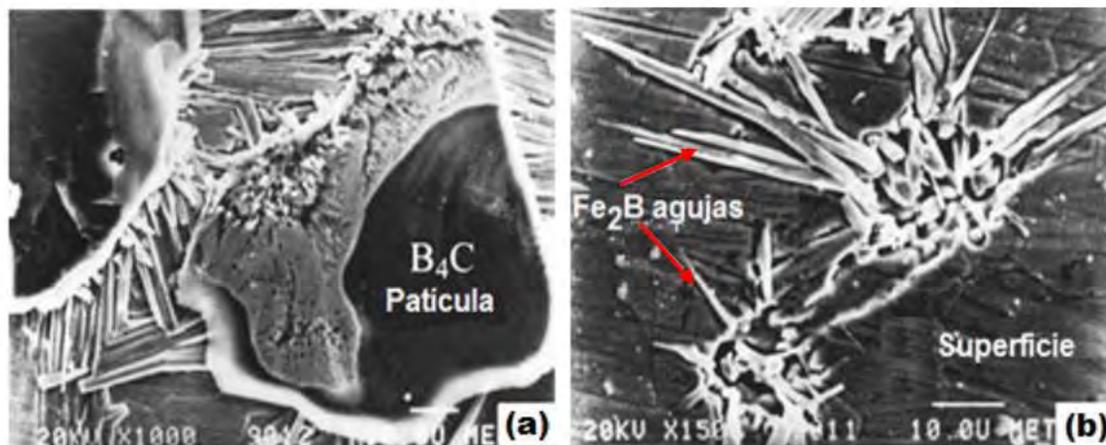


Figura 3.21. Muestra de hierro con un tiempo de tratamiento de 1h a la temperatura de 1123 K en contacto con potencial químico de boro bajo (ver Tabla (3.2)): (a) imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido usando un análisis puntual para determinar los cristales de B_4C (áreas oscuras) en la superficie del substrato 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.

(ii) los cristales Fe_2B preferentemente crecen a lo largo de la dirección cristalográfica [001] (ver Figura (3.22), 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 ($\sim 16\%$) asociado con la transformación de Fe en Fe_2B .

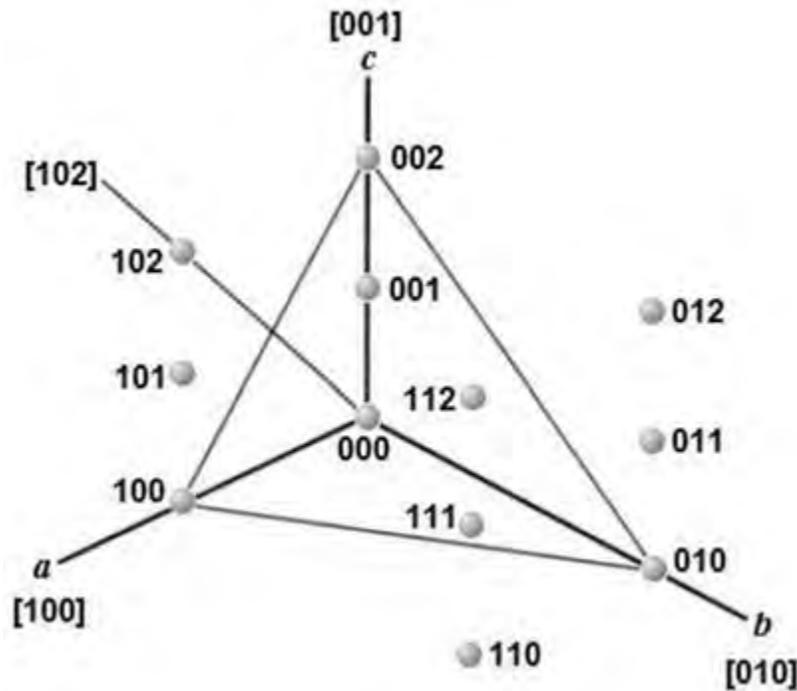


Figura 3.22. Direcciones y planos cristalográficos.

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 (3.23 (a), (b) y (c)).

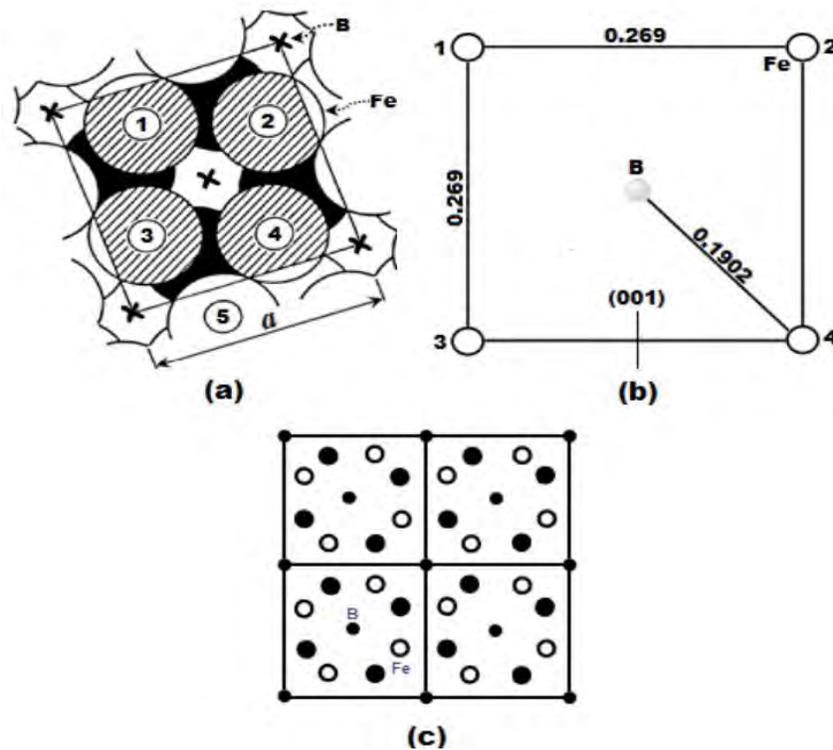


Figura 3.23. Proyección de los átomos de hierro Fe sobre el plano perpendicular (001) en el cual un salto atómico de B lleva a cabo en la fase Fe_2B . Los puntos centrales de los átomos eclosionados están en un plano a una distancia de $3c/4$ por encima del plano de proyección; los puntos centrales de 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 $1/4c$; ○ = átomo de Fe $3/4c$; ● = 3 átomos de B en $0, 1/2, 1c$.

Cuando un átomo de B salta a la fase Fe_2B a lo largo de la dirección cristalográfica [001] cubre una distancia de $c/2=0.212$ 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 (3.24). 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.

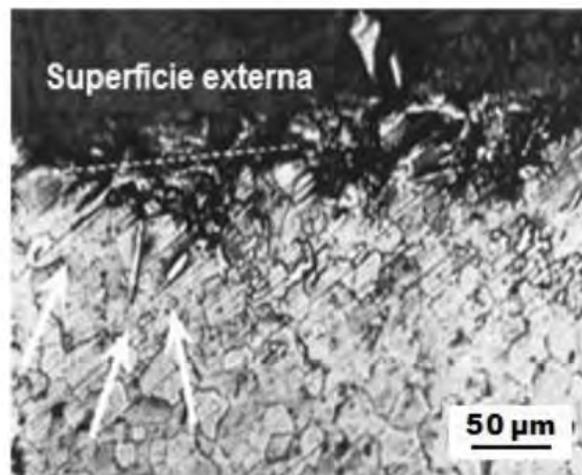


Figura 3.24. Metalografía de una sección transversal de una muestra de hierro puro donde se puede apreciar cavidades en la superficie debido al crecimiento de cristales Fe_2B dentro del sustrato (Gómez, 2012).

En los patrones de difracción de rayos X obtenidos para una muestra de hierro a la temperatura de 1123 K con 15h de tratamiento se encontró: (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 (3.25) se presenta la representación esquemática de las diferentes etapas de crecimiento de los cristales Fe_2B : en la etapa 1, los cristales tipo Fe_2B pueden crecer en diferentes zonas de la misma capa con sus ejes paralelos [001] a la superficie externa, asumiendo orientaciones las cuales pueden cambiar como consecuencia de diferencias locales en el procesos de acomodación en el metal subyacente.

3.4.2 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 llevado a cabo por [C. Martini et. al.](#), en capas de 15 a 50 μm , la única fase presente a la misma temperatura utilizando un potencial químico intermedio es la fase Fe_2B . Los patrones reportados muestran que existe una orientación preferencial (002) cuya fuerza aumenta a medida que la profundidad del análisis se incrementa. En particular, el crecimiento de los boruros cerca de la interfase Fe_2B /sustrato sólo muestra el pico de difracción (002) de Fe_2B .

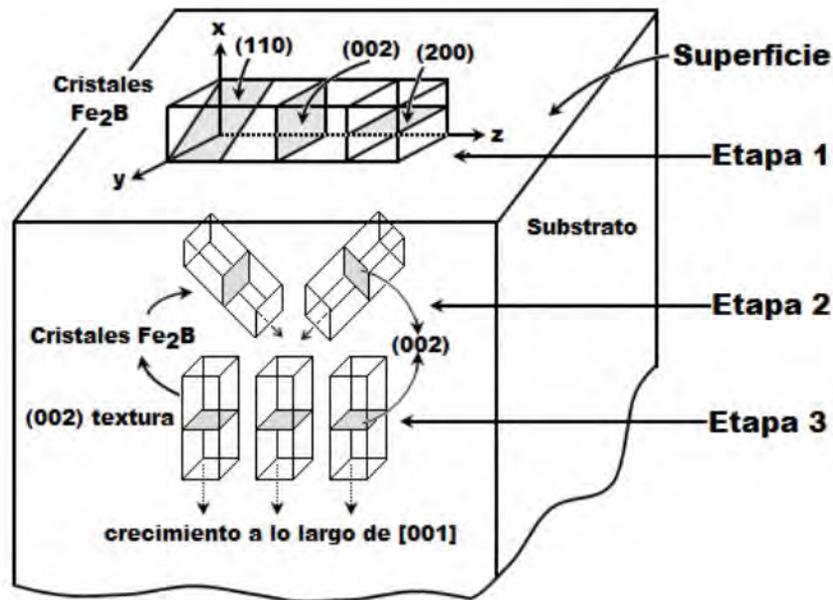


Figura 3.25. Representación esquemática de las etapas del crecimiento termoquímico de los cristales Fe_2B : etapa 1, crecimiento sobre la superficie del material; etapa 2, crecimiento en el interior del material; etapa 3, el crecimiento profundo conduce a una fuerte orientación preferencial (002).

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 (3.26 (a))), mientras que otros cristales sólo pueden crecer después de cambiar de dirección en la superficie del sustrato (ver Figura (3.26 (b))). En esta etapa, esquematizado en la Figura (3.25), (etapa 2), un número cada vez mayor de cristales se ven obligados a crecer dentro del material, es decir, a la dirección

[001], eje de fácil crecimiento no paralelo a la superficie del material. Por otra parte, el crecimiento de las agujas de los boruros dentro del sustrato se ven favorecidos por el hecho de que la cantidad de boro consumido por el crecimiento de los cristales en la superficie del sustrato disminuye y, en consecuencia, más boro puede difundirse hacia las puntas de las agujas de crecimiento.

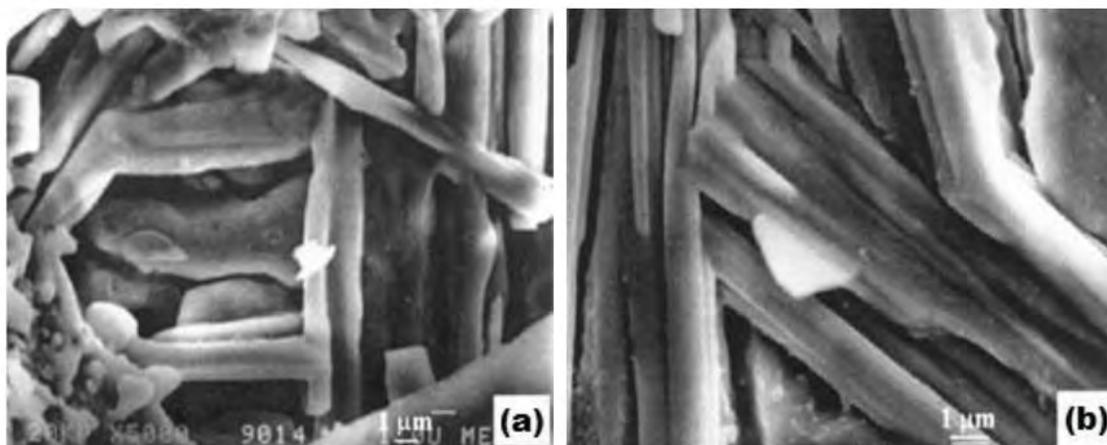


Figura 3.26. Micrografías con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de cristales Fe_2B creciendo en la superficie del metal, donde (a) detenido, o (b) forzado a cambiar de dirección como consecuencia de estar en contacto con cristales adyacentes.

3.4.3 Establecimiento de una fuerte textura Fe_2B en (002) (etapa 3 de crecimiento)

Durante la etapa 2 de crecimiento varios cristales Fe_2B creciendo a lo largo de diferentes direcciones 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 (3.25), 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 (3.3) se muestran los espesores obtenidos de la medición de la capa borurada Fe₂B para el proceso de borurización en polvo de acuerdo a los diferentes parámetros del tratamiento de borurización.

Tabla 3.3. Espesores de capa obtenidos experimentalmente.

Espesores de capa (μm)				
Temperatura	2h	4h	6h	8h
1123 K	27.5618	42.4695	53.3634	62.3831
1148 K	33.5668	51.7224	64.9899	75.9748
1173 K	42.8823	66.0764	83.0258	97.0592
1198 K	51.4033	79.2063	99.5238	116.346
1223 K	64.5453	99.4562	124.970	146.090

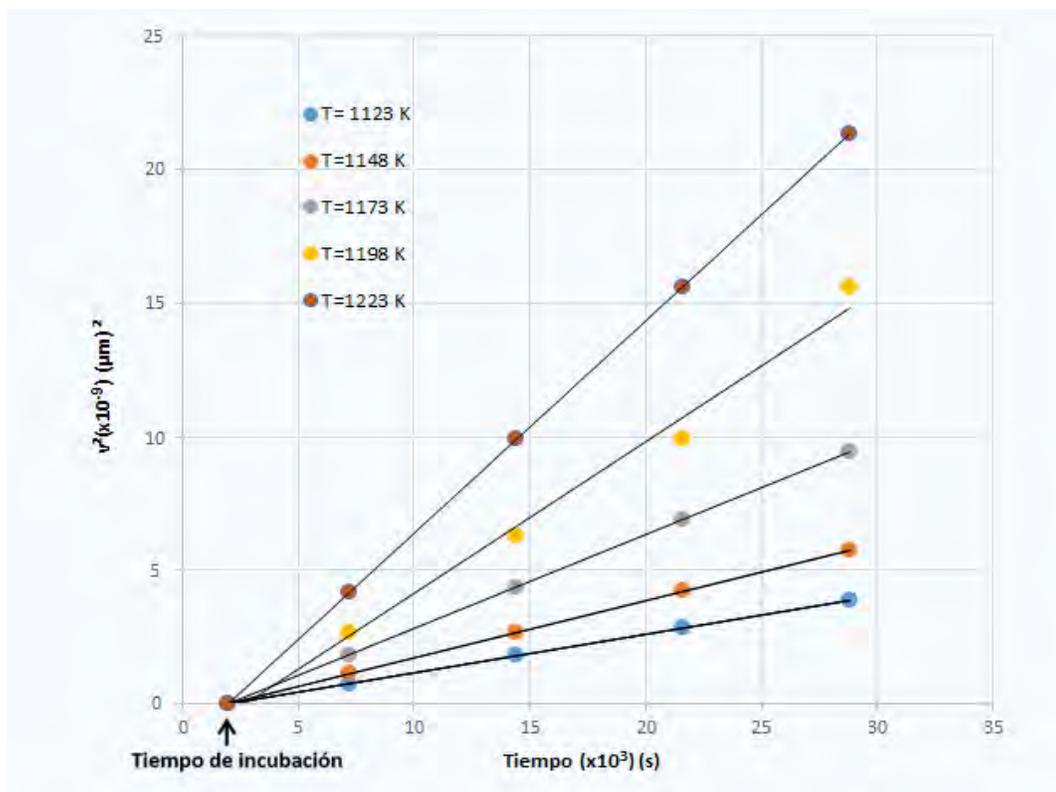


Figura 3.27. El cuadrado de los espesores (v^2) como función del tiempo de tratamiento (t).

De acuerdo al modelo matemático presentado en este Capítulo, ver Ecuación (3.20), se graficó el espesor al cuadrado contra la temperatura de tratamiento como se muestra en la Figura (3.27). En la Tabla (3.4) se muestran los valores numéricos de las pendientes los cuales se obtienen por cada línea recta de la Figura (3.27), así mismo, es posible calcular el valor de ε^2 representado en la Ecuación (3.19) a partir de los valores conocidos como $C_{up}^{Fe_2B}$, $C_{low}^{Fe_2B}$ y C_0 .

Tabla 3.4. Pendientes ($4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$), obtenidas de la Figura (3.27).

Temperatura	Capa	ε^2	$4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$ (m^2s^{-1})
1123 K	Fe ₂ B	1.66x10 ⁻³	1.45 x10 ⁻¹³
1148 K			2.15x10 ⁻¹³
1173 K			3.51x10 ⁻¹³
1198 K			5.04x10 ⁻¹³
1223 K			7.95x10 ⁻¹³

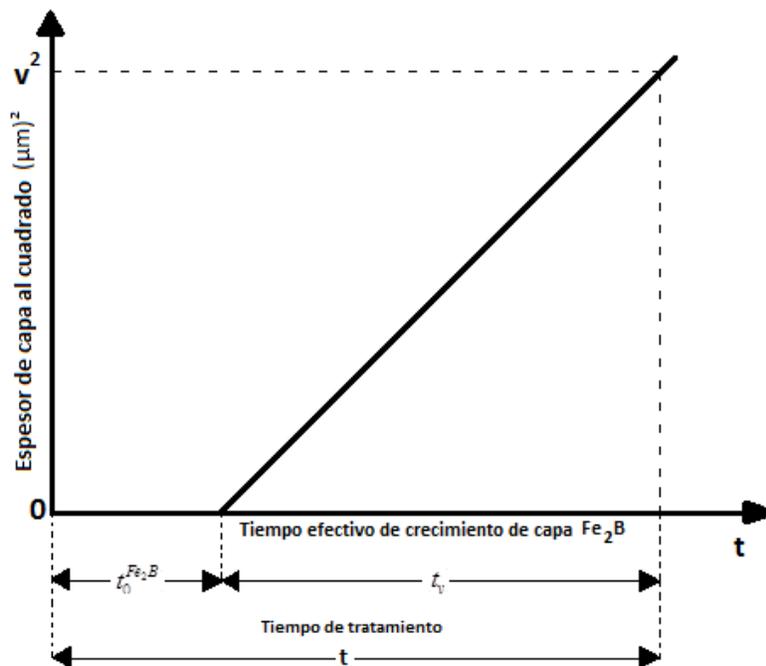


Figura 3.28. Representación del tiempo de tratamiento.

Al momento de iniciar la difusión, los átomos de boro comienzan a incubar ($t_0^{Fe_2B}$) formando núcleos en toda la superficie del material, generando una película base, finalmente esta etapa termina cuando comienzan a aparecer los primeros boruros de hierro (t_v) como se muestra en la Figura (3.28). El tiempo de incubación se puede observar en la intersección en el eje de las abscisas en la Figura (3.27). El tiempo de incubación de los boruros de hierro en el acero AISI P20 para el tratamiento de borurización fue de **1960.89 s**, en el que es posible observar una pequeña capa delgada correspondiente a la fase Fe_2B como se muestra en la Figura (3.29).

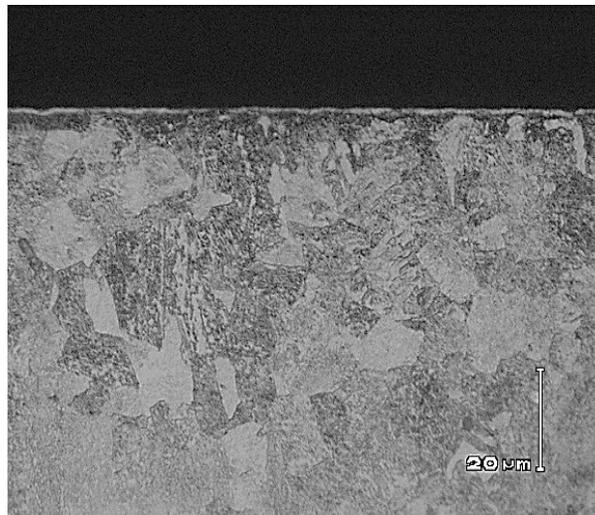


Figura 3.29. Sección transversal de acero AISI P20 con $t_0^{Fe_2B} = 32.6 \text{ min}$

Una vez obtenidos los espesores de capa y las pendientes es posible obtener los coeficientes de difusión respectivos a cada temperatura como se muestra en la Tabla (3.5).

Tabla 3.5. Coeficientes de difusión (D_{Fe_2B}).

Temperatura	D_{Fe_2B}
1123 K	2.18×10^{-11}
1148 K	3.23×10^{-11}
1173 K	5.28×10^{-11}
1198 K	7.59×10^{-11}
1223 K	1.19×10^{-10}

Asumiendo un comportamiento tipo Arrhenius de los coeficientes de difusión tomados de la Tabla (3.5), la energía de activación Q_{Fe_2B} es la cantidad necesaria de energía para penetrar la superficie del acero AISI P20. La energía de activación calculada fue de $193.99 \text{ kJmol}^{-1}$ y se obtiene a partir de la pendiente del gráfico representado en la Figura (3.30). El coeficiente de difusión vía relación de Arrhenius se puede expresar con la Ecuación (3.26).

$$D_{Fe_2B} = 0.022512 \exp\left(-\frac{193.99 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right) \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}. \quad (3.26)$$

De la Ecuación (3.26), R es la constante universal de los gases ($= 8.314 \text{ J/molK}$), y T representa la temperatura absoluta (K). El valor de la energía de activación²⁸ Q_{Fe_2B} indica la energía necesaria para estimular la difusión de boro a lo largo de la dirección cristalográfica [001] en la fase Fe_2B .

²⁸Un átomo que se difunde debe escurrirse entre los átomos circundantes para ocupar su nueva posición. El átomo que se difunde, debe atravesar una barrera de energía potencial (energía de activación).

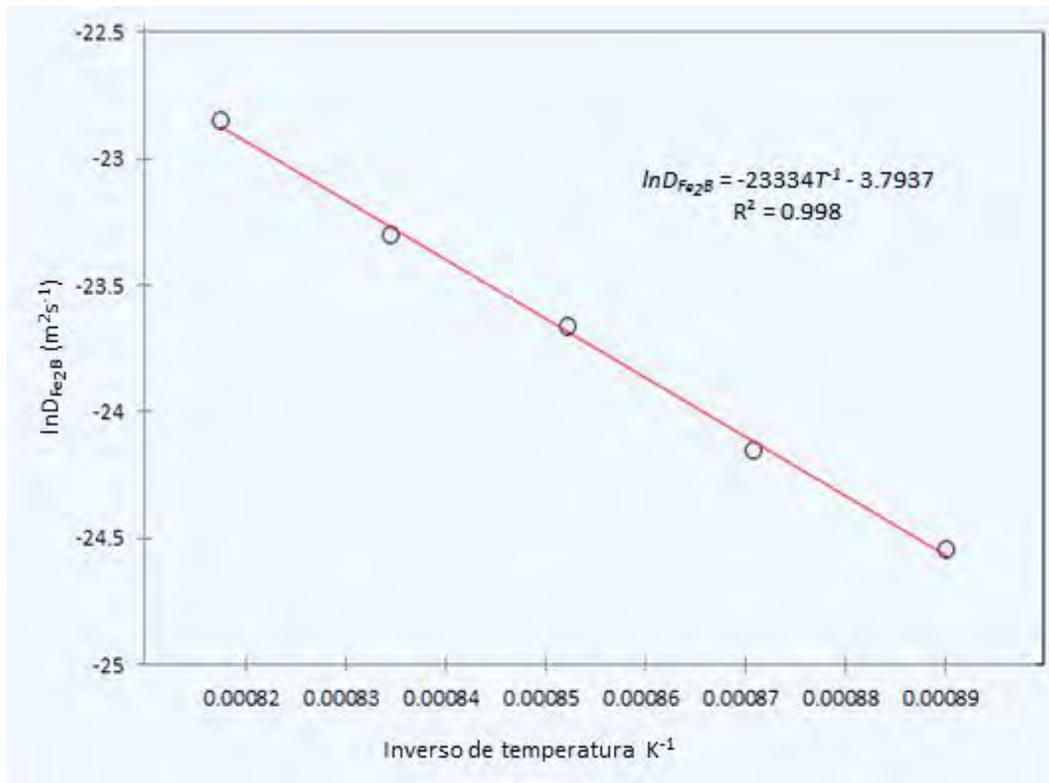


Figura 3.30. Las pendientes del gráfico de $\ln D_{Fe_2B}$ vs $1/T$ determinan la energía de activación Q_{Fe_2B} .

Continuando con el modelo de difusión, es posible estimar los espesores de capa con la técnica de borurización en polvo por medio de la Ecuación (3.27).

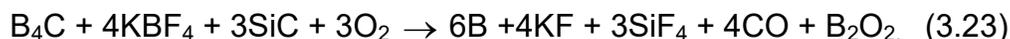
$$v_{Fe_2B} = 2\varepsilon_{Fe_2B} D_0^{1/2} e^{-\left(\frac{Q}{RT}\right)} t^{1/2}. \quad (3.27)$$

El modelo de difusión que se presenta en este Capítulo, puede ser utilizado para estimar el espesor de capa borurada en diferentes aleaciones ferrosas. Los espesores aconsejables varían dependiendo de la aplicación. En el caso de dispositivos para el desprendimiento de viruta y herramientas se recomienda un espesor aproximado de 15 a 20 μm . Para aplicaciones sometidas a la extrusión de

plásticos es aconsejable utilizar espesores de 50 a 250 μm .

3.5 Conclusiones

La cinética de crecimiento de las capas Fe_2B formadas en la superficie del acero AISI P20 fue estimada para el proceso de borurización en polvo usando un modelo de difusión. El modelo considera la influencia del tiempo de incubación, tiempo y temperatura de tratamiento. La ley de crecimiento de las capas boruradas (ley de crecimiento parabólico) ha sido derivada puramente de consideraciones matemáticas a partir de la ecuación de balance de masa que a su vez se relaciona con las leyes fundamentales de Fick. Se determinó que la energía de activación para el crecimiento de una sola fase (Fe_2B) de alrededor de 193 kJmol^{-1} con la técnica de borurización de polvo, la energía de activación ($Q_{\text{Fe}_2\text{B}}$) es una constante que identifica a cada sustrato. Por un lado se tiene que en el proceso de borurización de polvo, la reacción química a causa de las temperaturas de tratamiento, pueden ser de dos formas (ver Ecuaciones (3.22) y (3.23)):



La tasa de suministro de átomos de boro es de 8 a 6, que también depende del control del oxígeno (O_2). Finalmente, el modelo de difusión desarrollado, permite que pueda ser utilizado para estimar los espesores de capas boruradas en diferentes aceros borurados para un conjunto de condiciones experimentales. Lo que permite facilitar la optimización y automatización del proceso de borurización de polvo (empaquetamiento en caja).

Bibliografía

C. I. Villa Velázquez Mendoza, *Estudio del agrietamiento tipo palmqvist y evaluación de esfuerzos residuales en aceros borurados AISI 1018*. Tesis de Doctorado, Instituto Politécnico Nacional, México, 2009.

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

C. M. Brakman, A. W. J. Gommers, and E. J. Mittemeijer, Bonding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics, *J. Mater. Res.*, 4 (1989) 1354–1370.

C. Martini, G. Palombarini, and M. Carbuicchio, Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron, *J. Mater. Sci.* 39 (2004), 933-937.

Cortes Fabio H., Yepes Martínez P. N., Valencia Albeiro H., (2006). *Fundamentos de Cristalografía*. Colombia, Ediciones Elizcom.

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

Ehrenberg. (2013), *Acero SISA P20 AISI P20 Tool Steel*, México DF: Aceros SISA. Recuperado de: <http://sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20P20.pdf>.

F. Guzmán Ornelas, *Análisis de Aceros por Microscopia Óptica*. Tesis de Ingeniería, Instituto Politécnico Nacional, México, 2013.

G. Ramírez Sandoval, *Caracterización de grietas auto-afines en capas borurizadas para aceros estructurales AISI 1045*. Tesis de Maestría, SEPI-ESIME Zacatenco,

Instituto Politécnico Nacional, México, 2006.

G. Vandér Voort, (1999), *Metallography Principles and Practice*, Ohio, EU, ASTM International Materials.

Lajtín Y., Arzamásov B. (1987). *Tratamiento químico-térmico de los metales*. Moscú, Rusia, Mir.

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

M. Keddam, S.M. Chentouf, A diffusion model for describing the bilayer growth (FeB/Fe₂B) during the iron powder-pack boriding. *Applied Surface Science*, 252 (2005), 393-399.

M. Ortiz Domínguez, *Contribución de la modelación matemática en el tratamiento termoquímico de borurización*. Tesis de Doctorado, SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México, 2013.

O. A. Bravo Bárcenas, *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, 2011.

Tapia Quintero, *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, 2010.

Uslu., H. Comert., M. Ipek., O. Ozdemir., y C. Bindal. (2005). Evaluation of borides forme don 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

CAPITULO IV

DESARROLLO DE UNA SOLUCIÓN EXACTA PARA EL ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE LA FASE Fe₂B

El tratamiento termoquímico de borurización en polvo tiene muchas ventajas, principalmente el alto grado de endurecimiento en aceros a partir de la saturación superficial de átomos de boro (Lajtín, Arzamánov, 1987). El espesor de la capa de boro generada (Fe₂B), se estudia en base a la resolución de la segunda ley de Fick ($\partial C^{Fe_2B}(x,t) / \partial t = D_{Fe_2B} \partial^2 C^{Fe_2B}(x,t) / \partial x^2$) a partir de un modelo exacto tomando en consideración el tiempo. En el presente capítulo se expone la estimación del crecimiento de la capa de boro (Fe₂B) en el acero AISI P20, asumiendo la ley de crecimiento parabólico para el crecimiento de la capa (Bravo Bárcenas, 2011; Campos, Ortiz, Keddám, López, Carmona, Elías, 2009), posteriormente, realizando un balance de masa en la interface de crecimiento (Fe₂B/substrato), finalmente, obteniendo un coeficiente de difusión (D_{Fe_2B}) para el boro, el cual es independiente del gradiente de concentración y del tiempo (Crank, 1975; Shewmon, 1989; Mehrer, 2007; Campos, 2006).

4.1 Introducción

La borurización es un tratamiento termoquímico que brinda diferentes cualidades a los aceros, una de ellas, es extender la vida útil de diferentes piezas con aplicación en el sector industrial, por ejemplo herramientas de corte, engranes y dispositivos de máquinas (Sánchez, Campos, Bautista, 2006; Paul Shewmon, 1989). Hoy en día, existen diferentes métodos de saturación de boro, por ejemplo; polvo, pasta, métodos gaseosos, sales fundidas etc. La selección del método de saturación es acorde a la aplicación de la pieza, dimensiones y espesor de capa (Solá, 1991; Walter Fichtl, 1981). La capa Fe_2B puede presentar diferentes morfologías de acuerdo al tipo de acero al que se aplicó el tratamiento de borurización, en el caso del acero AISI P20 su morfología es semi acerrada en comparación con el hierro puro ARMCO²⁹ que muestra una morfología plana (Fernández de Castro, 1999; Ozdemir, Usta, Bindal, Usicik, 2006).

La morfología de la fase Fe_2B presentada en los aceros se debe a la cantidad de elementos de aleación existentes dentro de éstos (Matuchska, 1980; Fernández de Castro, 1999). Para estimar el crecimiento de esa fase es necesario resolver la ecuación de la segunda Ley de Fick. En la siguiente sección se presenta un modelo matemático exacto (no estacionario) con dependencia en el tiempo para estimar el crecimiento de la capa Fe_2B formada superficialmente en el acero AISI P20.

4.2 Modelo de difusión

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

²⁹ARMCO. Hierro de mayor pureza 99.8%.

matemático se considera la influencia del tiempo (modelo no estacionario), dónde se conocen los valores de concentración $C_{up}^{Fe_2B}$, $C_{low}^{Fe_2B}$ y C_0 .

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

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

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

En la Figura (4.1) se muestra el diagrama de crecimiento de la capa Fe_2B en consideración del tiempo (t). El tratamiento inicia en ($t=0$), posteriormente, transcurre un tiempo en el cual ocurre la incubación de los boruros formando así una capa delgada a lo largo de toda la superficie, ese tiempo transcurrido se denomina tiempo de incubación ($t_0^{Fe_2B}$). Una vez finalizado el periodo de incubación, inicia el crecimiento de la capa Fe_2B con una concentración inicial superior $C_{up}^{Fe_2B}$ y en un tiempo (t_0) en la superficie del sustrato. Conforme avanza el crecimiento de la capa Fe_2B se obtiene mayor profundidad de capa el cual se denomina con la letra (v), asimismo, la concentración va disminuyendo desde $C_{up}^{Fe_2B}$ hasta llegar a una concentración inferior $C_{low}^{Fe_2B}$ en un tiempo denominado (t). Para determinar los coeficientes de difusión (D_{Fe_2B}) es necesario conocer las condiciones iniciales y las condiciones de frontera que se manejan en el perfil de crecimiento de la capa Fe_2B de manera exacta (modelo no estacionario) las cuales se presentan a continuación.

$$C_{Fe_2B} = (x = v_0 = 0, x = t_0) = C_{up}^{Fe_2B}, \quad (4.4)$$

$$C_{Fe_2B} = (x = v = t) = C_{low}^{Fe_2B}. \quad (4.5)$$

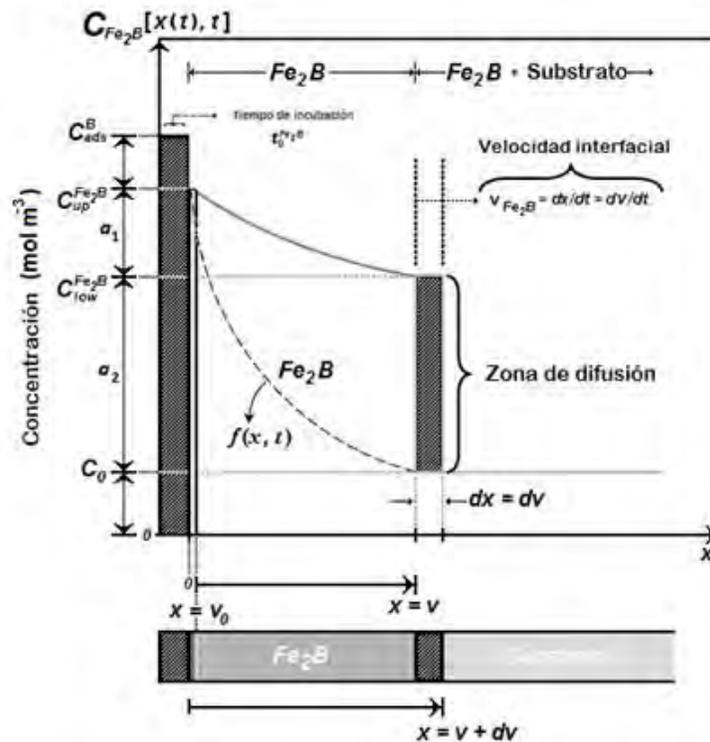


Figura 4.1. Perfil de crecimiento de la capa Fe_2B .

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. La manera de hacer esta predicción es resolviendo la segunda ley de Fick la cual es una ecuación diferencial no lineal de segundo orden como se muestra a continuación.

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t)}{\partial t} = D_{Fe_2B} \frac{\partial^2 C_{Fe_2B}(x, t)}{\partial x^2}. \quad (4.6)$$

La Ecuación (4.6) es nombrada Segunda ley de Fick, para su resolución es necesario introducir la variable de similaridad de Boltzman (η) para transformarla a una ecuación diferencial ordinaria en términos de (η). Primeramente se hace una

transformación de parciales a deltas.

$$\frac{\Delta C_{Fe_2B}(x,t)}{\Delta t} = D_{Fe_2B} \frac{\Delta C_{Fe_2B}(x,t)}{(\Delta x)^2}. \quad (4.7)$$

Seguido a esto, se define el valor de los deltas $(\Delta x, \Delta t)$ para poder obtener (η) en términos de (x, t) .

$$\eta(x,t) = \frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}. \quad (4.8)$$

Una vez obtenida nuestra variable de similaridad de Boltzman (η) (ver Ecuación (4.8)). El siguiente paso es resolver la Ecuación (4.6) transformándola a partir de la regla de la cadena.

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial x} = \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta}. \quad (4.9)$$

La derivada temporal de la Ecuación (4.5) se transforma en la siguiente ecuación:

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

Otra forma de interpretar la Ecuación (4.10) es la siguiente:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial t} = \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\eta}{2t} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta}. \quad (4.11)$$

El siguiente paso es utilizar la regla de la cadena para transformar el lado derecho de la Ecuación (4.6) en términos de (η) .

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

Donde el valor de $\frac{\partial \eta}{\partial x}$ es el siguiente:

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}}. \quad (4.13)$$

Sustituyendo la Ecuación (4.12) en (4.11) queda lo siguiente:

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

Posteriormente, la Ecuación (4.11) y la Ecuación (4.14) se combinan para dar lugar a una ecuación diferencial ordinaria.

$$-2\eta \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} = \frac{d^2 C_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta^2}. \quad (4.15)$$

Para resolver la Ecuación (4.15) es necesario agregar una nueva variable (w) la cual se define de la siguiente manera:

$$w \equiv \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta}. \quad (4.16)$$

Para reducir el orden de la Ecuación (4.15) es necesario sustituir la Ecuación (4.16) en la Ecuación (4.15).

$$-2\eta w = \frac{dw}{d\eta}. \quad (4.17)$$

Posteriormente, en la Ecuación (4.17) se aplica una separación de variables y se integra.

$$\int \frac{dw}{w} = -2 \int \eta d\eta. \quad (4.18)$$

La solución de la Ecuación (4.18) queda de la siguiente manera:

$$\ln w = -\eta^2 + \ln a. \quad (4.19)$$

Encontrando el valor de w en la Ecuación (4.19)

$$w = a \exp(-\eta^2). \quad (4.20)$$

Sustituyendo la Ecuación (4.16) en la Ecuación (4.20) se produce:

$$\frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} = a \exp(-\eta^2). \quad (4.21)$$

Separando variables en la Ecuación (4.21) y posteriormente se integra de acuerdo a la siguiente forma. Los límites de integración deben corresponderse entre sí, tanto para (η) como para la concentración (C_{Fe_2B}) .

$$\int_A^{C_{Fe_2B}(\eta)} dC_{Fe_2B}(\eta) = a \int_0^\eta \exp(-\eta^2) d\eta. \quad (4.22)$$

Se multiplica el lado derecho de la Ecuación (4.22) por $(\sqrt{\pi}/2)(2/\sqrt{\pi})$ y se obtiene lo siguiente:

$$\int_A^{C_{Fe_2B}(\eta)} dC_{Fe_2B}(\eta) = a \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \int_0^\eta \exp(-\eta^2) d\eta. \quad (4.23)$$

Partiendo de la siguiente definición:

$$\operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_{Fe_2B}t}} \right) = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}} \exp(-\eta^2) d\eta. \quad (4.24)$$

Se sustituye la Ecuación (4.24) en la Ecuación (4.23), se obtiene lo siguiente:

$$C_{Fe_2B}(x, t) = A + B \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \right). \quad (4.25)$$

El valor de B en la Ecuación (4.25) es $B = a\sqrt{\pi}/2$. La Ecuación anteriormente mencionada representa el perfil de concentración de la capa Fe_2B , además de ser la solución de la segunda Ley de Fick. Posteriormente, se sustituye la primera condición de frontera de la Ecuación (4.4) para determinar la constante A en la Ecuación (4.25).

$$A = C_{up}^{Fe_2B}. \quad (4.26)$$

Sustituyendo el valor de la Ecuación (4.26) en la Ecuación (4.25) se obtiene lo siguiente:

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

Para determinar la constante B se debe sustituir la segunda condición de frontera de la Ecuación (4.5) en la Ecuación (4.27).

$$B = \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf} \left(\frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \right)}. \quad (4.28)$$

Conociendo los valores de las constantes A y B Ecuaciones (4.26) y (4.28), se sustituyen en la Ecuación (4.25) y se determina el perfil de concentración de la fase Fe_2B .

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

La Ecuación (4.29) comprueba la relación entre concentración, posición y tiempo. 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)

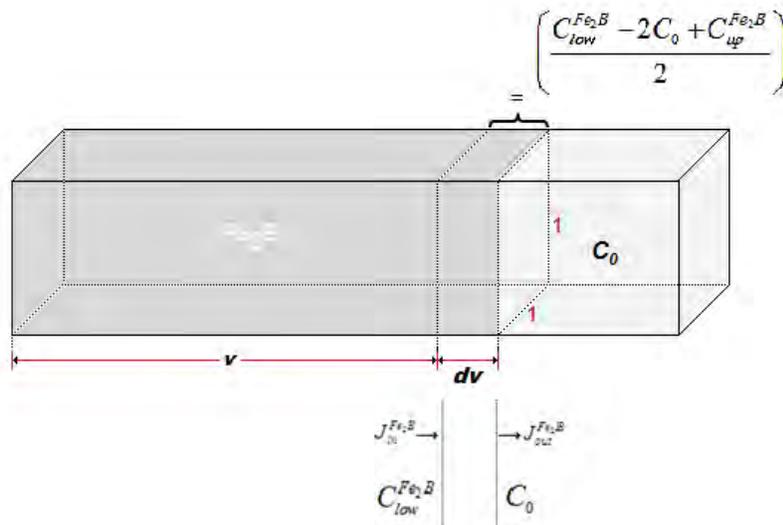


Figura 4.2. Balance de masa de la fase Fe_2B .

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

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} = J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v,t} - J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv,t+dt} \quad (4.30)$$

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

$$J_{in}^{Fe_2B} (x = v, t = t) = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=v, t=t}, \quad (4.31)$$

$$J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv, t+dt} = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t)}{\partial x}. \quad (4.32)$$

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 sustrato por lo cual el flujo de salida es igual a cero ($J_{out}^{Fe_2B}|_{x=v+dv,t+dt} = 0$). Sustituyendo la Ecuación (4.29) en la Ecuación (4.31), se produce:

$$J_{in}^{Fe_2B}|_{x=v,t} = D_{Fe_2B} \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right)} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \exp\left(-\frac{v^2}{4D_{Fe_2B}t}\right). \quad (4.33)$$

Combinando las Ecuaciones (4.30) y (4.33) se obtiene lo siguiente:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2}\right) \frac{dv}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right)} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \exp\left(-\frac{v^2}{4D_{Fe_2B}t}\right). \quad (4.34)$$

Al obtener la Ecuación (4.34), el siguiente paso es asumir que el crecimiento de los boruros se comporta de acuerdo a la Ley de Crecimiento Parabólico que se muestra a continuación:

$$v = 2\varepsilon_{Fe_2B} D_{Fe_2B}^{1/2} t^{1/2}. \quad (4.35)$$

Al sustituir la Ecuación (4.35) en el lado derecho de la Ecuación (4.34) obtenemos:

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

Al reducir términos en la Ecuación (4.36) se muestra:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} = D_{Fe_2B}^{1/2} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\text{erf}(\varepsilon_{Fe_2B})} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi t}} \right) \exp(-\varepsilon_{Fe_2B}^2). \quad (4.37)$$

Sustituyendo la Ecuación (4.35) en el lado izquierdo de la Ecuación (4.37).

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

Reduciendo los términos de la Ecuación (4.38) se obtiene:

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

Para encontrar el valor de ε_{Fe_2B} es necesario utilizar un método numérico, al encontrar el valor mencionado, se debe elevar al cuadrado de acuerdo a lo que nos indica la Ley de Crecimiento Parabólico (Ecuación (4.35)) para poder graficar el espesor de capa Fe_2B contra el tiempo (v^2 vs t) y de este modo encontrar un coeficiente de difusión (D_{Fe_2B}) generalizado a partir de un comportamiento tipo Arrhenius.

4.3 Resultados y discusiones

Una vez terminado el proceso de borurización en polvo, en la superficie del acero AISI P20, se formó una sola fase borurada (Fe_2B), con morfología aserrada (ver Figura (3.21)), la cual es una característica en los hierros puros, aceros de baja aleación y aceros de bajo carbono (Fernández de Castro, 1999). Durante el

proceso de borurización en la superficie del acero, la nucleación de los boruros de hierro se da de manera preferencial en la dirección cristalográfica [001], y estos aparecen de manera aleatoria formando una película base en toda la superficie, finalizando con la coalescencia de los núcleos de boruro de hierro hasta formar la fase Fe₂B.

4.3.1 Determinación del coeficiente de difusión del boro en la fase Fe₂B

Para encontrar el valor del parámetro de crecimiento ε^2 de la fase Fe₂B se debe resolver la Ecuación (4.38) usando el método de Newton-Raphson. Este método se basa en la observación de que la recta tangente es una buena aproximación local a la gráfica de una función. Sea $(x_0, f(x_0))$ un punto en la gráfica de la f . La recta tangente está dada por la función f . La recta tangente está dada por la Ecuación (4.40) de la siguiente manera:

$$y - f(x_0) = f'(x_0)(x - x_0). \quad (4.40)$$

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

$$x = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}. \quad (4.41)$$

En general, una aproximación dada x_n a un cero de una función $f(x)$, la línea tangente al punto $(x_0, f(x_0))$ que corta al eje x en el punto $(x_n, 0)$, se escribe como:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}. \quad (4.42)$$

Así mismo, se asume que las expresiones $C_{up}^{Fe_2B}$, $C_{low}^{Fe_2B}$ y C_0 no dependen de la temperatura y tienen un valor conocido, mostrado en las Ecuaciones (4.1), (4.2) y (4.3). El valor obtenido de la Ecuación (4.39) empleando en método de Newton-Raphson es:

$$\varepsilon^2 = 1.6676 \times 10^{-3}. \quad (4.43)$$

Posteriormente, en la Tabla (4.1) se muestran los espesores de capa obtenidos experimentalmente a partir de la medición con el software MSQ Plus 6.5.

Tabla 4.1. Espesores de capa obtenidos experimentalmente.

Espesores de capa				
(μm)				
Temperatura	2h	4h	6h	8h
1123 K	27.5618	42.4695	53.3634	62.3831
1148 K	33.5668	51.7224	64.9899	75.9748
1173 K	42.8823	66.0764	83.0258	97.0592
1198 K	51.4033	79.2063	99.5238	116.346
1223 K	64.5453	99.4562	124.970	146.090

Una vez obtenidos los espesores de capa, es posible graficar el espesor de capa al cuadrado contra el tiempo (v^2 vs t), como se muestra en la Figura (4.3).

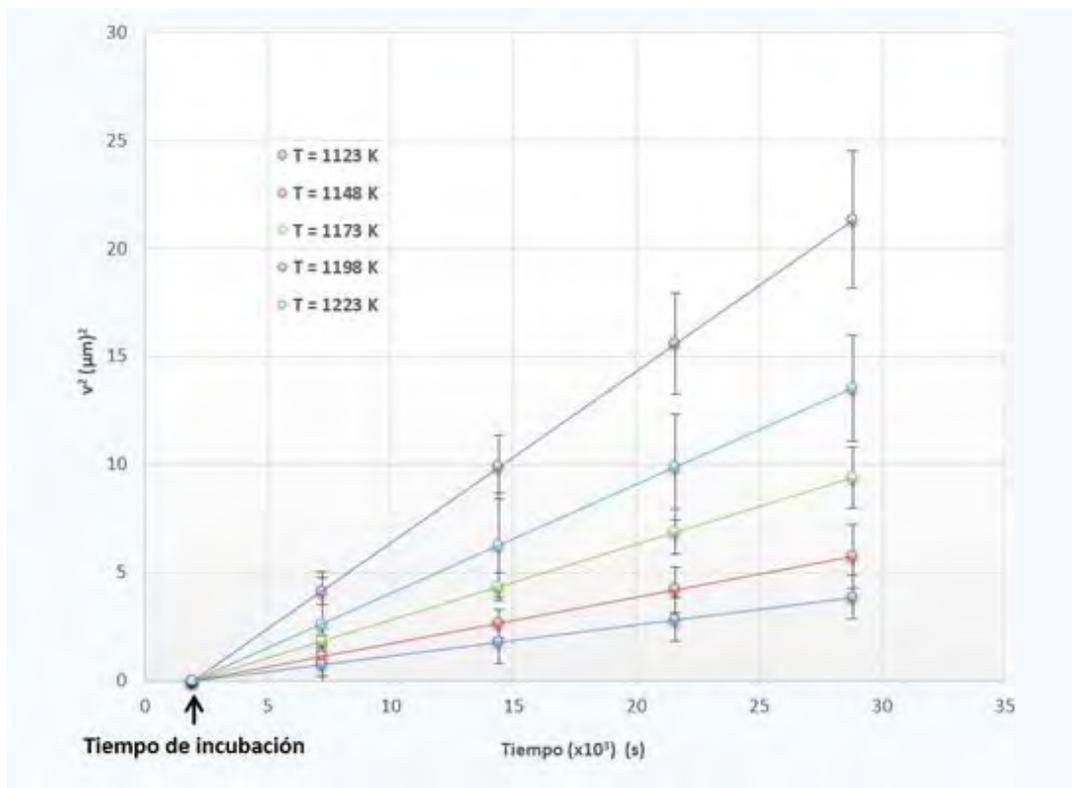


Figura 4.3. El cuadrado de los espesores (v^2) como función del tiempo de tratamiento (t).

En la Figura (4.3) se representan los tiempos de tratamiento y los espesores de capa obtenidos de la Tabla (4.1), el siguiente paso es obtener los valores de las pendientes correspondientes a cada temperatura como se muestra en la Tabla (4.2).

Tabla 4.2 Determinación numérica de las pendientes ($4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$).

Temperatura	Tipo de Capa	ε^2	$4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$ (m^2s^{-1})
1123 K	Fe ₂ B	1.66x10 ⁻³	1.45 x10 ⁻¹³
1148 K			2.15 x10 ⁻¹³
1173 K			3.51 x10 ⁻¹³
1198 K			5.04 x10 ⁻¹³
1223 K			7.95 x10 ⁻¹³

Una vez obtenidos los valores respectivos de cada pendiente es posible obtener el coeficiente de difusión específico por cada temperatura, como se muestra en la Tabla (4.3).

Tabla 4.3. Coeficientes de difusión del boro.

Temperatura	D_{Fe_2B}
1123	2.07482×10^{-11}
1148	3.07741×10^{-11}
1173	5.02249×10^{-11}
1198	7.21683×10^{-11}
1223	1.13786×10^{-11}

Asumiendo un comportamiento tipo Arrhenius, (ver Ecuación (2.49)), de los coeficientes de difusión presentados en la Tabla (4.3). La energía de activación (Q_{Fe_2B}) para la difusión del boro en el acero AISI P20 es obtenida a partir de las pendientes de los gráficos que se presentan en la Figura (4.4). La energía de activación del boro es 194.3 kJmol^{-1} . Finalmente, el coeficiente de difusión vía relación de Arrhenius se expresa de la siguiente manera:

$$D_{Fe_2B} = 0.022174 \exp\left(\frac{-194.3 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right) \cdot (m^2 s^{-1}) \quad (4.44)$$

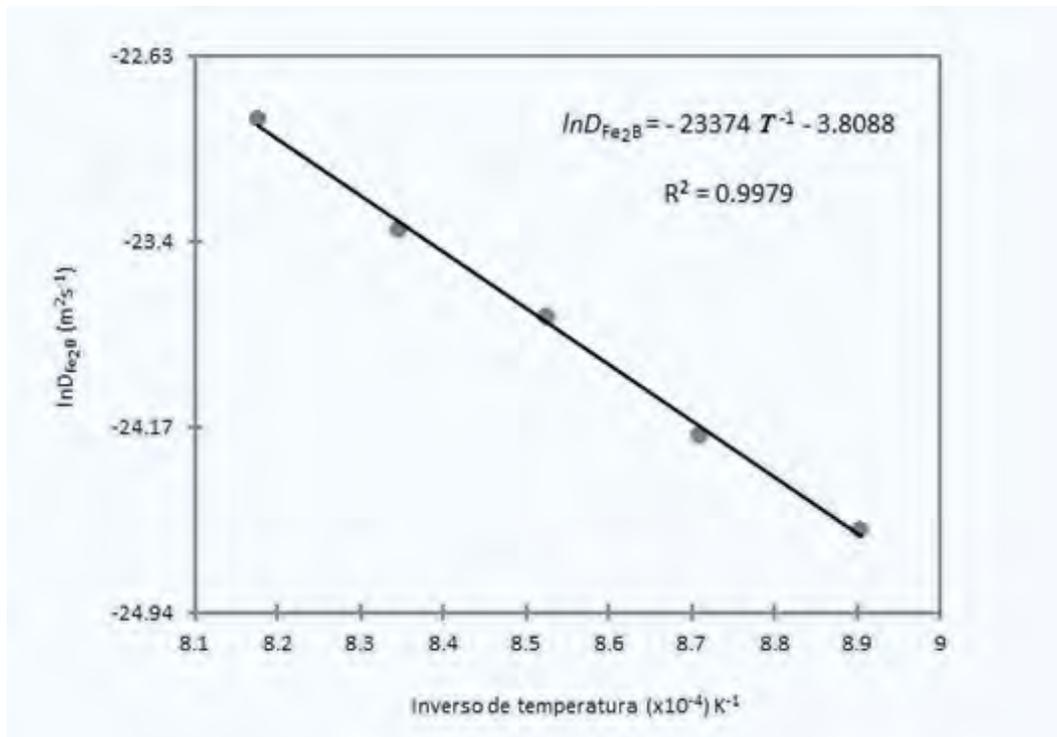


Figura 4.4. Gráfico de $\ln D_{Fe_2B}$ vs $1/T$.

De la Ecuación (4.44), R es la constante universal de los gases ($= 8.314 \text{ J/molK}$), y T representa la temperatura absoluta (K). El valor de la energía de activación³⁰ Q_{Fe_2B} indica la energía necesaria para estimular la difusión de boro a lo largo de la dirección cristalográfica [001] en la fase Fe_2B . Los átomos de boro se difunden a lo largo del límite de grano, debido a que no todos los átomos de hierro están enlazados con otros átomos y, por lo tanto, existe una energía de límite de grano o interfacial similar a la energía superficial, es decir, la superficie externa constituye uno de los límites más evidentes, se considera un imperfección puesto que representa el límite de la estructura cristalina, donde termina. Los átomos superficiales no están enlazados con el máximo de vecinos más próximos y, por tanto están en un estado energético superior que los átomos de hierro de las posiciones interiores. La magnitud de esta energía es función del grado de

³⁰ Un átomo que se difunde debe escurrirse entre los átomos circundantes para ocupar su nueva posición. El átomo que se difunde, debe atravesar una barrera de energía potencial (energía de activación).

desorientación, siendo mayor cuanto más elevado es el ángulo del límite. Los límites de grano son, químicamente, más reactivos que los propios granos como consecuencia de la energía de este límite. Por tal razón, los átomos de boro se segregan preferentemente a lo largo de los límites de grano debido a su superior estado energético. El átomo de boro que se difunde, debe atravesar una barrera de energía potencial (energía de activación Q_{Fe_2B}), la cual indica la energía necesaria para estimular la difusión de boro a lo largo de la dirección cristalográfica [001] en la fase Fe_2B . El calor proporciona esta energía para forzar a un átomo de boro intersticial a que pase entre los átomos circundantes. Lo que se puede apreciar en la Ecuación (4.44), es que se obtiene el mismo valor de energía de activación para el acero borurado AISI P20, cuando se emplea un perfil de concentración de boro lineal (ver Ecuación (3.26)³¹ del Capítulo III) y la solución exacta (función de error)³², el hecho de que se encuentre el mismo valor de energía de activación en ambos modelos para el proceso de borurización de polvo, tiene que ver con lo siguiente:

Si se hace un análisis de los términos que intervienen en la Ecuación (4.34): La función error $erf(\varepsilon_{Fe_2B})$ puede ser definida de diversas maneras equivalentes entre sí, como una serie infinita. En particular puede ser definida como una serie de potencias:

$$erf(\varepsilon_{Fe_2B}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\varepsilon_{Fe_2B} - \frac{1}{3}(\varepsilon_{Fe_2B})^3 + \frac{1}{10}(\varepsilon_{Fe_2B})^5 - \frac{1}{42}(\varepsilon_{Fe_2B})^7 \dots \right). \quad (4.40)$$

De acuerdo con el valor de ε presentado en la Tabla (4.2), sólo contribuye el primer término de la serie en la Ecuación (4.40), de tal manera que:

³¹ $Q_{Fe_2B} = 193.99 \text{ kJmol}^{-1}$ (perfil lineal ver Ecuación (3.26) del Capítulo III).

³² $Q_{Fe_2B} = 194.3 \text{ kJmol}^{-1}$ (solución exacta ver Ecuación (4.44) del Capítulo IV).

$$\operatorname{erf}\left(\varepsilon_{Fe_2B}\right)=\frac{2}{\sqrt{\pi}} \varepsilon_{Fe_2B} \cdot \quad (4.41)$$

Del mismo modo para la función exponencial $\exp\left(-\varepsilon_{Fe_2B}^2\right)$, se tiene:

$$\exp\left(-\varepsilon_{Fe_2B}^2\right)=1-\varepsilon_{Fe_2B}^2+\frac{1}{2}\left(-\varepsilon_{Fe_2B}^2\right)^2+\frac{1}{6}\left(-\varepsilon_{Fe_2B}^2\right)^3+\dots, \quad (4.42)$$

y se puede aproximar a:

$$\exp\left(-\varepsilon_{Fe_2B}^2\right) \approx 1, \quad (4.43)$$

Con las aproximaciones hechas en las Ecuaciones (4.41) y (4.43), la Ecuación (4.39) se puede escribir de la siguiente manera:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B}-2C_0+C_{up}^{Fe_2B}}{2}\right) \varepsilon_{Fe_2B}=\left(\frac{C_{up}^{Fe_2B}-C_{low}^{Fe_2B}}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \varepsilon_{Fe_2B}}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\right), \quad (4.44)$$

$$\varepsilon_{Fe_2B}^2=\left(\frac{C_{up}^{Fe_2B}-C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B}-2C_0+C_{up}^{Fe_2B}}\right). \quad (4.45)$$

La Ecuación (4.45) es exactamente igual a la expresión determinada en la Ecuación (3.19) ($\varepsilon^2=C_{up}^{Fe_2B}-C_{low}^{Fe_2B} / C_{low}^{Fe_2B}-2C_0+C_{up}^{Fe_2B}$).

4.4 Conclusiones

La cinética de crecimiento de las capas Fe₂B formadas en la superficie del acero AISI P20 fue estimada para el proceso de borurización en polvo, asumiendo que el

crecimiento de las capas obedece la ley de crecimiento parabólico. El modelo considera la solución fundamental de la segunda ley de Fick, así como la influencia del tiempo de incubación, tiempo y temperatura de tratamiento. Se determinó que la energía de activación para el crecimiento de una sola fase (Fe_2B) en el acero AISI P20 es de alrededor de 194.3 kJmol^{-1} con la técnica de borurización de polvo, si bien la energía de activación es una constante que identifica a cada substrato, se tiene una ligera discrepancia con lo determinado en el Capítulo 3 (ver Ecuación (3.26)). El hecho de que se emplee el perfil lineal (ver Ecuación (3.10)) y la función error (ver Ecuación (4.29)) como perfiles de concentración, no influye en el valor de la energía de activación. Tomando en cuenta las aproximaciones hechas en las Ecuaciones (4.41) y (4.43), se observa que Ecuación (3.10) es equivalente a la Ecuación (4.29). Asumir un perfil lineal de concentración es una buena aproximación, debido a la suave caída de la concentración de boro a lo largo de la fase Fe_2B . Asimismo, los valores de la energía de activación para ambos modelos son consistentes con el valor obtenido en el Capítulo III (ver Ecuación (3.26)) y Capítulo IV (ver Ecuación (4.44)) respectivamente.

Bibliografía

- H. Mehrer, Diffusion in Solids-Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled. Processes, Springer Series in Solid.State Sciences, 2007.
- I. Campos Silva, Tratamientos térmicos de la A a la Z. Ed. Trillas (2006). Pag. 204-209.
- I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, M. Keddani, N. López-Perrusquia, A. Carmona-Vargas, M. Elías-Espinosa, Kinetics of the formation of Fe_2B layers in gray cast iron: Effects of boron concentration and boride incubation time, Applied Surface Science 255 (2009) 9290-9295.

J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edition, Oxford University Press, 1975.

Lajtín Y, Arzamásov B. (1987), *Tratamiento químico-térmico de los metales*. Moscú, Rusia, Mir.

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

M. Ortiz Domínguez, *Contribución de la modelación matemática en el tratamiento termoquímico de borurización*. Tesis de Doctorado, SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México, 2013.

Matuchska A Gv, (1980), "Boriding", Carl Haser Verlag, München.

O. A. Bravo Bárcenas, *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, 2011.

Ozcan Ozdemir, Metin Usta, Cuma Bindal, A. Hikmet Usicik, Hard iron boride (Fe_2B) on 99.97wt% pure iron, *Vacuum* 80 (2006) 1391-1395.

P. Shewmon, *Diffusion in Solids*, 2nd edition, The Minerals, Metals and Materials Society, 1989.

Paul Shewmon. *Diffusion in solids*. Jhon Wiley & Sons Inc. Segunda Edición (1989) Pag. 36-39

Sánchez, Ma. E., Campos, I., Bautista, O. (2006), *Tratamientos térmicos de la A a la Z*. DF, México, Trillas.

Solá, P. (1991), *Tratamientos térmicos de los metales*, España, Marcombo

Boixareu Editores.

Walter Fichtl, Boronizing and its Practical Applications, Materials in engineering, vol 2, December 1981.

CAPITULO V

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS CAPAS BORURADAS Fe₂B

Los materiales metálicos presentan diferentes características respecto a sus propiedades, por lo tanto es necesario un análisis imprescindible para la utilización de estos. Principalmente, los metales poseen propiedades como dureza, resistencia mecánica, estabilidad térmica, entre otras. Sin embargo la fragilidad limita las propiedades del material y la utilización de algunos aceros en específico ([Askeland, Donald, Phulé, Pradeep, 2004](#)). Una propiedad que caracteriza la fragilidad es la tenacidad a la fractura la cual describe la facilidad con la que se propaga una grieta o defecto en un material. En el presente capítulo se presenta la estimación de la tenacidad a la fractura del acero borurado AISI P20 en donde se hace uso de las ecuaciones propuestas por Evans y Niihara ([Evans, Charles, 1976](#); [Niihara, Morena, Hasselman, 1982](#)), donde la técnica es la medición de grietas producidas por microindentaciones Vickers en función de la carga aplicada para la evaluación de la tenacidad a la fractura.

5.1 Introducción

Con el paso de los años, la utilización de diversos materiales en el diseño ingenieril ha generado una gran cantidad de problemas debido a las fallas presentes en los materiales. Anteriormente, los principales problemas derivaban del conformado de los materiales, con el paso del tiempo, los problemas eran tanto de producción de materiales como de conformación. Actualmente, con el desarrollo del conocimiento en el procesado de materiales, hubo un auge en el uso de metales en las estructuras. La evolución en el diseño de estructuras se dio

desde las civilizaciones antiguas con la finalidad de seleccionar un mejor material con el fin de disminuir las probabilidades de fractura. Hoy en día, las fracturas en los materiales es el principal problema al que se enfrentan los ingenieros en la selección de estos. Los primeros experimentos en fractura se deben a Leonardo Da Vinci. Leonardo proporcionó varias reglas que establecían los indicios de causa a la fractura, además midió la resistencia de los alambres de hierro que fabricaba su propia trefiladora³³ y encontró que la resistencia variaba de forma inversa a la longitud de los alambres. Este resultado mostró que los defectos del material gobernaban la resistencia de los alambres. Aunque los resultados anteriormente mencionados eran cualitativos, Griffith estableció la conexión entre la fractura y el tamaño de los defectos (McEvily, 2002; Arana, González, 2002), de acuerdo con la teoría de Griffith una grieta se hace inestable por el cambio de energía tensional y por lo tanto supera la energía superficial del material produciendo la grieta.

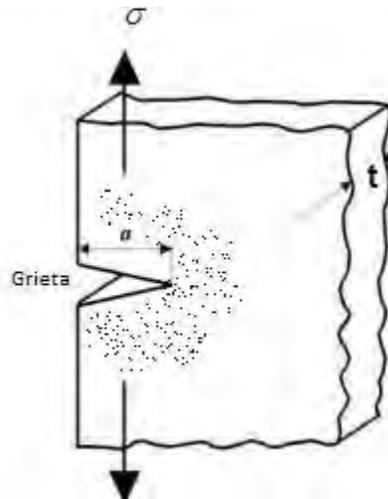


Figura 5.1 Introducción de grieta en bloque de material.

Griffith estableció un modelo para materiales muy frágiles como el vidrio o materiales cerámicos, pero no pudo aplicar su teoría a los metales, ya que teniendo en cuenta que el trabajo de fractura proviene exclusivamente de la

³⁰Trefiladora, máquina utilizada para elaborar alambres.

energía superficial del material. La modificación de la teoría de Griffith tuvo que esperar más de 20 años para poder ser aplicada en los metales.

En la Figura (5.1) se muestra un bloque de material el cual fue sometido a una carga de tensión (P) de tal modo que se produjo una grieta con una longitud (a). Se puede considerar que el material situado en la región punteada se relaja (quedando sin tensión) hasta perder toda su energía de deformación. El cambio de energía es:

$$\frac{U_r}{V} = -\frac{\sigma^2}{2E}. \quad (5.1)$$

En la Ecuación (5.1), (U_r) representa la energía de deformación por cada unidad de volumen (V), sigma (σ) representa el esfuerzo aplicado y (E) es el módulo de Young del material. El signo negativo se considera a partir de que al generar una grieta se libera energía.

Basándose en la Figura (5.1), el volumen de la zona punteada es:

$$V = \frac{\pi a^2 t}{2}, \quad (5.2)$$

Sustituyendo la Ecuación (5.2) en la Ecuación (5.1), se obtiene:

$$U_r = -\frac{\sigma^2 \pi a^2 t}{2(2E)}, \quad (5.3)$$

Posteriormente, se sabe que la energía de deformación se encuentra en función del tamaño de la grieta (a), por lo tanto $U_r(a) = U_r$, quedando de la siguiente manera:

$$\frac{dU_r(a)}{da} = \left(\frac{\sigma^2}{2E} \right) \left(\frac{2\pi at}{2} \right), \quad (5.4)$$

La Ecuación (5.4) se resuelve por variables separables e integrando de ambos lados obteniendo un nuevo término denominado condición crítica al comienzo de la fractura (G_c).

$$G_c = \frac{\pi\sigma^2 a}{2E}, \quad (5.5)$$

El cálculo matemático de las tensiones y deformaciones, indican que la estimación de la energía de deformación en función del tamaño de grieta es demasiado baja, por lo que: $2G_c' = G_c$

$$2G_c' = G_c = \frac{\pi\sigma^2 a}{E}, \quad (5.6)$$

Simplificando.

$$G_c' E = \pi\sigma^2 a, \quad (5.7)$$

Aplicando raíz cuadrada en ambos lados, se obtiene:

$$\sigma\sqrt{\pi a} = \sqrt{GE}, \quad (5.8)$$

Finalmente, \sqrt{GE} se conoce como Tenacidad a la Fractura K_{IC} .

$$K_{IC} = \sigma\sqrt{\pi a}. \quad (5.9)$$

5.2 Adherencia de capa superficial

Las pruebas de adherencia se realizan a partir de un indentador Rockwell-C para la evaluación cualitativa de recubrimientos en base a la norma VDI 3198, la cual se desarrolló en Alemania y fue estandarizada en el año de 1991. Este tipo de

pruebas son de gran utilidad para la estandarización en calidad durante el proceso de fabricación (Vidakis, Antoniadis, Bilalis, 2003). Este tipo de ensayo inicia con un indentador Rockwell-C aplicando una fuerza de 150 Kg causando un daño en la zona adyacente a la huella realizada por un indentador cónico de diamante con ángulo a 120° (VDI 3198). Posteriormente, se observa la huella en un microscopio óptico y se realiza una comparación en la calidad de adherencia conforme la siguiente figura.

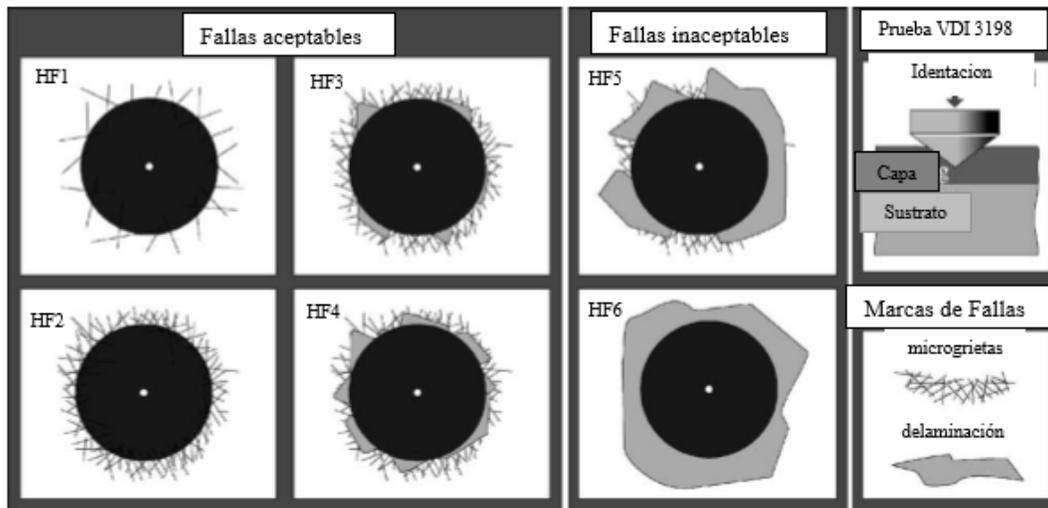


Figura 5.2. Principio de indentación del ensayo VDI 3198.

En la Figura (5.2) se muestran diferentes fallas encontradas en las superficies de las capas. En términos generales las fallas aceptables se encuentran dentro de HF1 a HF4 y se definen con adhesión suficiente. Las fallas inaceptables se clasifican como HF5 y HF6 y se definen como adhesión insuficiente

5.3 Ensayo de rayado

El ensayo de rayado tiene como principal objetivo determinar la dureza de un material a partir de un rayado o abrasión debido a la fricción de un objeto punzante

(Wredenberg, Fredrik, 2009). Este tipo de ensayo fue originado en Alemania en el año de 1820 y su uso está basado en la norma ASTM G171-03 (ASTM G171-03) que actualmente se aplica a diversos materiales.

La prueba de rayado (Scratch test) determina la fuerza de adhesión y los mecanismos de falla de recubrimientos cerámicos sobre el metal base. Estos ensayos son comúnmente utilizados para determinar la resistencia al desgaste y protección contra la corrosión. La prueba consiste en producir un daño a través de un rayado controlado sobre el recubrimiento. Un indentador de diamante con un radio de 200 μm produce un surco con una fuerza normal progresiva y una velocidad controlada. La carga crítica ocurre cuando hay un daño reconocible sobre el recubrimiento (ver Figura (5.3)). La fuerza que se opone al movimiento del indentador es la fuerza tangencial y también es llamada la fuerza de fricción o fuerza de arrastre y ésta incrementa cuando aumenta la fuerza normal (Gómez, 2012).

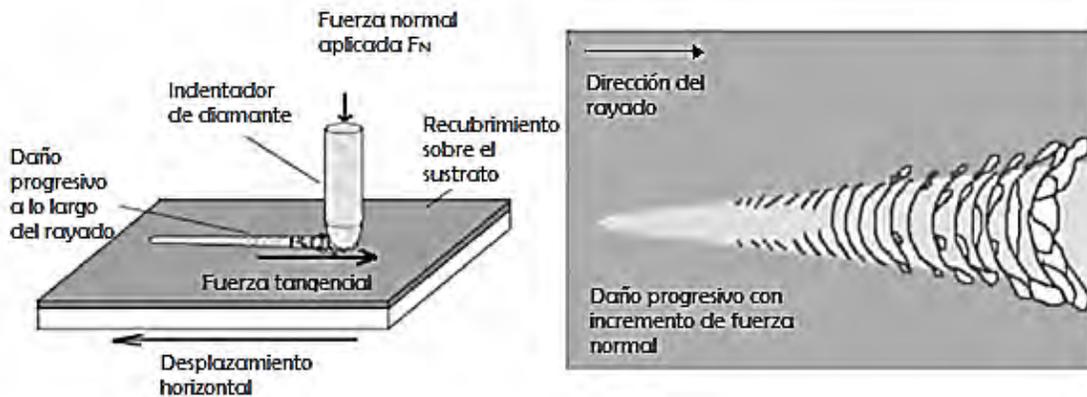


Figura 5.3. Esquema de la prueba de rayado

El daño provocado sobre el recubrimiento puede ser evaluado a través de un microscopio óptico o microscopio electrónico de barrido (MEB). (Bull, 1997) esquematiza la dureza del recubrimiento contra la dureza del sustrato y propone una clasificación en donde define cuatro categorías sobre el daño provocado por el rayado (ver Figura (5.4)).

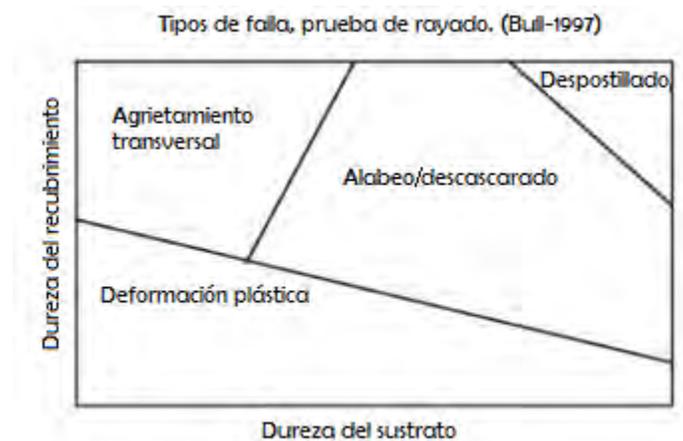
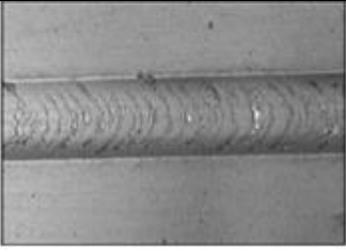
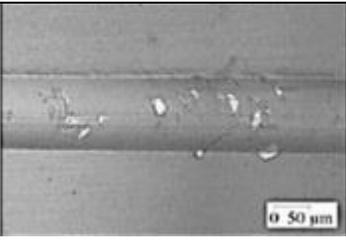
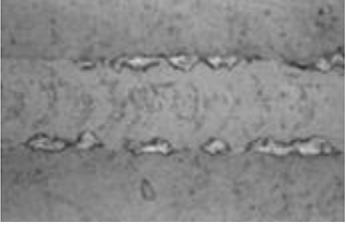
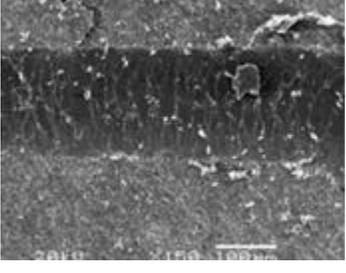
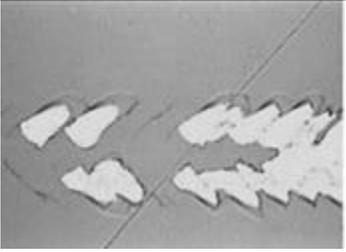


Figura 5.4. Régimen de mecanismos de falla en el ensayo de rayado como una función de la dureza del sustrato y del recubrimiento.

Estos sistemas de mecanismos los podemos observar en la Tabla (5.1), puede existir la combinación de varios mecanismos sobre la capa de una sola muestra. En la Figura (5.5) se muestra el equipo utilizado para la prueba de rayado, el cual consta de un indentador de diamante y una celda de carga la cual puede soportar 150 N de carga máxima.

Tabla 5.1 Algunos mecanismos de falla en diferentes muestras (Bull, 1997).

Grietas con alabeo		PVD DCL Acero M42 66HRc	$L_c = 54 \text{ N}$
Descascarado con alabeo		PVD DCL Acero M42 66HRc	$L_c = 57 \text{ N}$
Descascarado ligero		PVD Tin Acero M2 64HRc	$L_c = 10 \text{ N}$
Agrietamiento tensil transversal		Borurado Hierro ARMCO	$L_c = 45 \text{ N}$
Despostillado		PACVD DCL Acero M2 64HRc	$L_c = 29 \text{ N}$

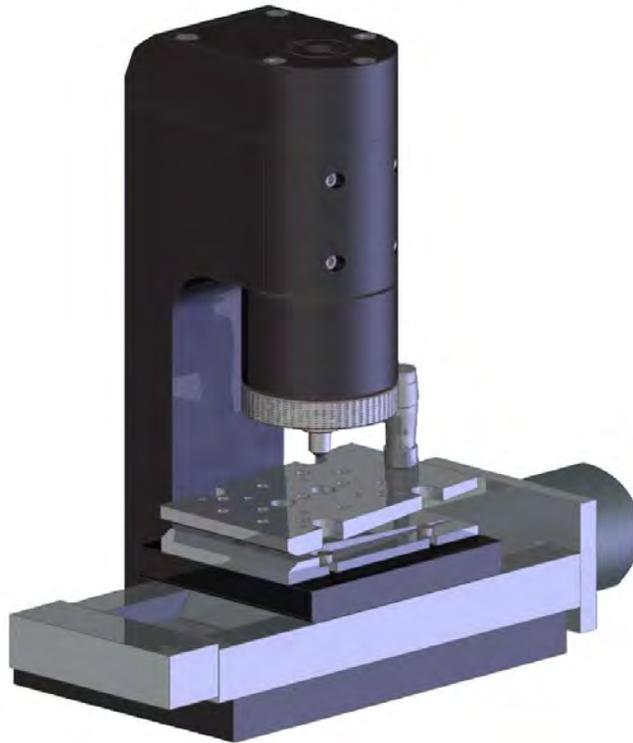


Figura 5.5. Equipo empleado en el ensayo de rayado.

5.4 Ensayo de desgaste

Los ensayos de desgaste se utilizan con el fin de analizar y reducir los altos costos presentados por desgaste en diferentes materiales. El método de Pin on Disc es uno entre varios ensayos existentes para determinar los parámetros de desgaste. Para la prueba de desgaste es necesario un pin en forma de esfera cuyo tamaño es reducido y es fabricado de tungsteno, el cual es posicionado perpendicularmente al disco circular ([ASTM G 99-90](#)). La máquina de pruebas causa que el disco gire entre sí a determinadas revoluciones y a un cierto radio; como consecuencia de ello, se forma un camino de desgaste en el disco. La probeta en forma de pin se presiona sobre el disco con una carga específica y dicha probeta, se encuentra sujeta a un dispositivo posicionador de contrapesos ([Sarkar, 2005](#)). Este método puede aplicarse a una gran variedad de materiales. El único requisito es que las probetas se encuentren dentro de las dimensiones

específicas de acuerdo al aprisionador de disco y en el caso de probetas con tratamientos térmicos, las muestras deben limpiarse con una lija de granulometría del número 1500.

El desgaste, la fricción y la lubricación son tópicos importantes en tribología. Esta ciencia estudia las superficies que están en contacto y movimiento, la cual nos ayuda a entender de mejor manera los tópicos mencionados. Los estudios tribológicos son importantes para la industria moderna debido al desgaste prematuro de los componentes generados por la fricción, lo que implica mejorar los diseños y las condiciones superficiales de los mismos, alargando su vida útil y mejorando la eficiencia en condiciones de trabajo extremas ([Gómez, 2012](#)). El desgaste se presenta en cualquier componente mientras se encuentre en contacto con otro componente, comúnmente, llega a ocurrir un cambio de forma y una variación dimensional como consecuencia del movimiento relativo entre ellas. Este movimiento puede ser de vaivén ya sea por deslizamiento, rodante o la combinación de ambos.

Podemos decir que las causas más comunes del desgaste son:

- Si existe contacto entre dos metales y hay una ausencia de un lubricante líquido o sólido
- La presencia de partículas abrasivas en el lubricante
- Desgaste químico

Existe una clasificación de los mecanismos más comunes de desgaste ([Batchelor A. W., 2002](#)) los cuales se mencionan brevemente:

Desgaste adhesivo: Cuando hay ausencia de lubricante por algún motivo, habrá contacto inminente entre dos superficies desplazándose una sobre la otra y las crestas o protuberancias que pudieran existir fluyen de manera plástica formando fuertes uniones como si hubiera soldadura en frío.

Desgaste abrasivo: cuando existen partículas sólidas ajenas al medio lubricante pueden provocar el desprendimiento del material formando surcos o rayaduras, estas partículas también pueden provenir por residuos del mismo desgaste.

Desgaste por corrosión: se generará a partir de la presencia de elementos químicos, o inclusive por humedad, generando la formación de una capa de óxido, degradando el material seguidos de los mecanismos de desgaste ya mencionados y provocando una pérdida total del material.

Existen otros mecanismos de desgaste que para fines de la presente tesis están fuera del alcance, como el desgaste erosivo y desgaste por fatiga. Existen diversas pruebas así como diferentes tipos de equipos para la medición del desgaste por ejemplo: pin en cilindro (pin on disc), pin o esfera en superficie (pin or sphere on flat), pin en cilindro (pin on cylinder), desgaste de arandela (thrust washers), pin en cepillo (pin into bushing) y cuatro esferas (López, 2011).

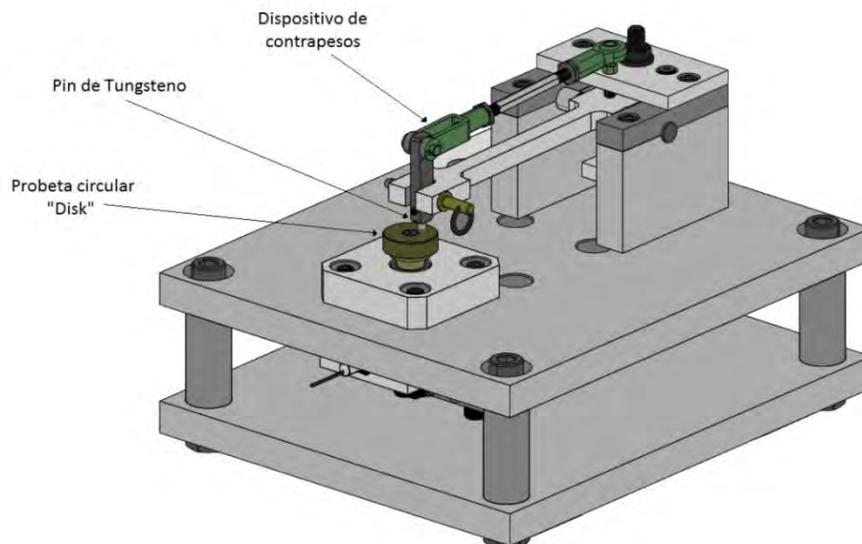


Figura 5.6. Ensayo de Pin on disc.

La norma ([ASTM G-99](#)) describe el procedimiento para determinar el desgaste de materiales mediante el deslizamiento usando un equipo pin en disco. El objetivo de la prueba es determinar el coeficiente de fricción y posteriormente con el microscopio electrónico de barrido identificar el mecanismo de desgaste. La Figura (5.6) esquematiza la prueba en donde se observa un plato en donde se coloca la muestra con una velocidad rotatoria controlada y un pin o indentador sobre la muestra.

5.5 Ensayo de microdureza Vickers

Los ensayos de microdureza también son llamados ensayo de precisión, miden la resistencia de la superficie de un material a la penetración de un objeto duro en una pequeña zona de la muestra ([Hernández Silverio, 2009](#)). Este tipo de ensayo es de los más empleados en la selección y control de calidad de los metales. En la Figura (5.7), se presenta el microdurómetro empleado para realizar las pruebas de dureza en las capas boruradas.

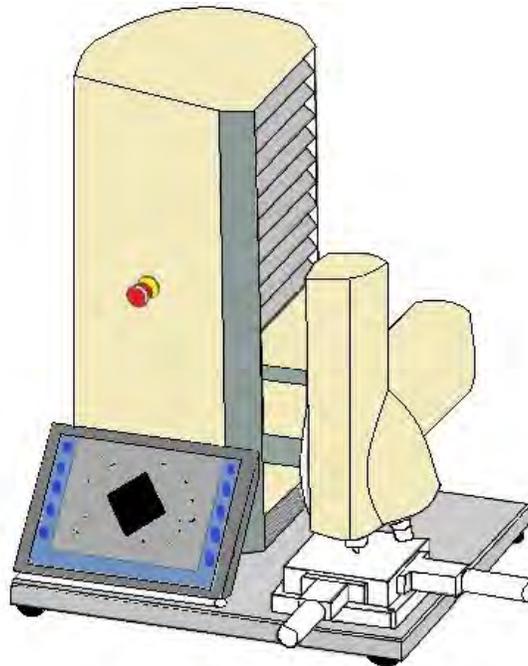


Figura 5.7. Microdurómetro Vickers, empleado para las pruebas de dureza en las capas boruradas.

El ensayo no es simple, debido a la preparación metalográfica de las muestras y se caracteriza como una prueba no destructiva y útil para evaluar las propiedades de los diferentes componentes micro estructurales del material (Calle, Edison, 2009). En los ensayos de microdureza Vickers (HV), se utiliza un microdurómetro el cual emplea un penetrador en forma de pirámide de base cuadrada (ASTM C 1327-99). Tal penetrador es aplicado perpendicularmente en la superficie bajo la acción de una carga (P), esta carga es mantenida durante veinte segundos, posteriormente se retira el penetrador y se miden las diagonales de la huella, entre más pequeña sea la impresión de la huella, más duro es el material. Finalmente, el instrumento de medición entrega un valor de microdureza a partir del tamaño de la diagonal, a mayor longitud de la diagonal menor es la microdureza.

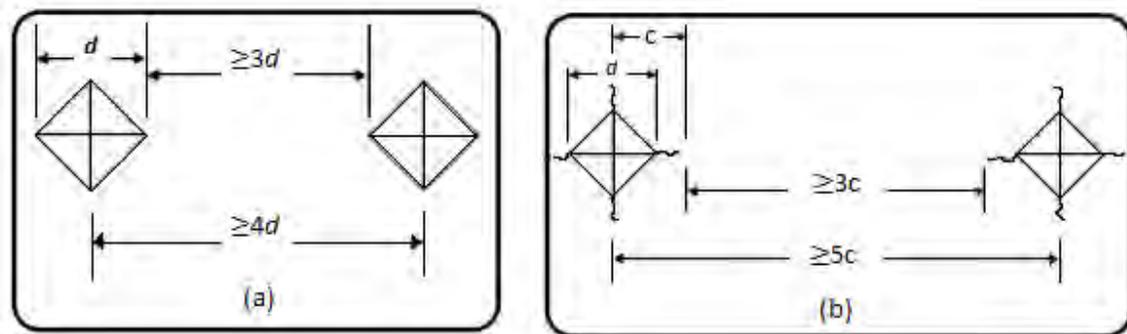


Figura 5.8. Representación del espaciado mínimo entre microindentaciones.

Debe existir un mínimo espaciado entre los centros de cada microindentación, de acuerdo a la norma ASTM C 1327-99, la distancia debe ser mayor o igual a cuatro veces la longitud de la diagonal d como se muestra en la Figura (5.8) (a) y en el caso de existir un agrietamiento en los vértices de la huella el mínimo espaciado entre los centros de la huella debe ser mayor o igual a cinco veces

la longitud de la grieta media desde el centro de la microindentación como lo muestra la Figura (5.8) (b) (ASTM C 1327-99).

$$HV = \frac{1.854P}{d^2}. \quad (5.10)$$

En la Ecuación (5.10) se representa la operación matemática interna realizada por el microdurómetro. La microdureza Vickers se distingue con el término *HV* (Hardness Vickers), la carga es la letra *P* (N) y *D* (mm) es la longitud de la diagonal.

5.6 Tenacidad a la fractura por microindentación Vickers en la capa superficial Fe₂B

Existe una gran variedad de resultados de tenacidad a la fractura obtenidos por microindentación Vickers, por lo que han sido propuestas numerosas ecuaciones para evaluar la tenacidad a la fractura K_{IC} (Velázquez Mendoza, 2009; Campos, Rosas, Figueroa, Villa Velázquez, Meneses, Guevara, 2008; Lawn, Fuller, 1975; Niihara, Morena, Hasselman, 1982; Niihara, Morena, Hasselman, 1982; Anstis, Chantikul, Lawn, Marshall, 1981; Lawn, Swain, 1975; Evans, 1979). La complejidad de los métodos utilizados radica en la selección y medición de las grietas. La tenacidad a la fractura se calcula de acuerdo a la longitud de las grietas superficiales generadas por la microindentación y así encontrar un factor de intensidad de esfuerzos del material.

Las ventajas de la técnica por microindentación Vickers son;

1. Es usada en muestras pequeñas de material.
2. El indentador Vickers es fabricado de diamante y de uso común en máquinas universales de pruebas de dureza.

3. La preparación del espécimen es relativamente simple, las muestras deben estar totalmente planas y pulidas en acabado espejo.
4. La longitud de la grieta en ocasiones es posible medirla con un microscopio óptico.

La extensión radial de la grieta se da por los esfuerzos generados debajo de la microindentación, este fenómeno fue reconocido en el año de 1957 por S. Palmqvist (Perrusquia López, 2008; Lanford, 1982) como un indicativo de la tenacidad a la fractura. El estudio de la tenacidad a la fractura ha generado una gran cantidad de modelos divididos en dos grupos, grietas tipo radial-medio y Palmqvist (ver Figura (5.9)). Los modelos basados en las grietas radial-medio se aplican en materiales dúctiles formando grietas no sólo en la superficie sino en dirección normal al plano de indentación formando un perfil de agrietamiento radial en el material. Los modelos basados en grietas tipo Palmqvist, son empleados en materiales cerámicos frágiles, por ejemplo; fases obtenidas mediante tratamientos termoquímicos como la nitruración, cementación o borurización. El perfil de agrietamiento en este tipo de modelos no es radial debido a la diferencia de concentraciones de esfuerzos tanto en la fase como en el sustrato (Rangel, De la Torre, 2008; Tanaka, 1989).

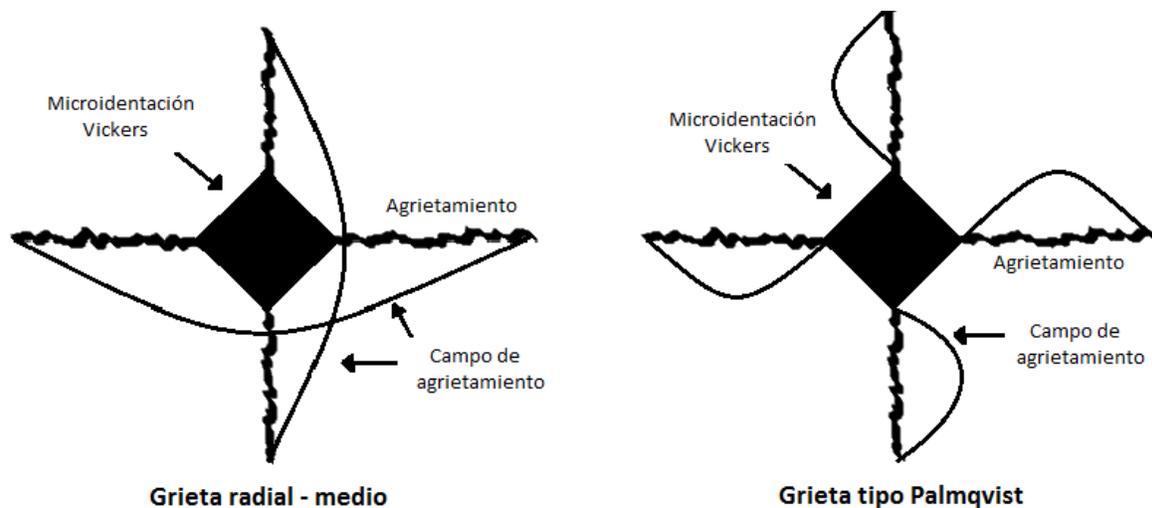


Figura 5.9. Representación esquemática de los dos grupos de agrietamiento.

De acuerdo con la Figura (5.9), las grietas de tipo radial-medio consisten en la formación de dos grietas semicirculares y el modelo de grieta tipo Palmqvist forma cuatro grietas semi-elípticas. Sin embargo la identificación del tipo de grieta no es sencilla por la complejidad de estas. Otro factor a considerar es la recuperación elástica que se observa en la microindentación en materiales metálicos como cerámicos, por lo cual existen variaciones en la obtención de datos tanto para dureza como para obtener la tenacidad a la fractura.

5.6.1 Modelo matemático para evaluar la tenacidad a la fractura en el régimen de agrietamiento tipo Palmqvist

El método de indentación que se deriva comúnmente de los ensayos de dureza consiste en relacionar las longitudes de las grietas mostradas en la Figura (5.10) que crecen en los vértices de la huella cuando se aplica una carga P .

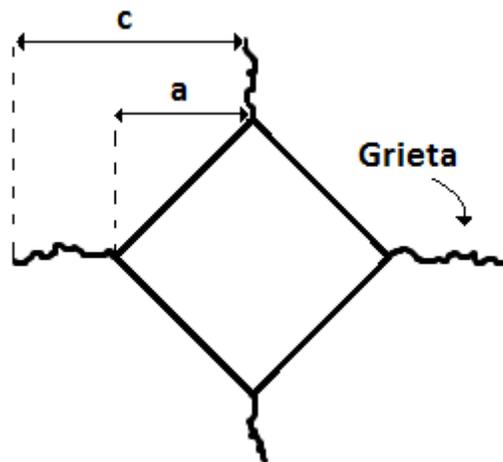


Figura 5.10. Huella de indentación Vickers.

Para calcular la tenacidad a la fractura K_{IC} por el método de microindentación Vickers se han propuesto diferentes fórmulas tanto empíricas como experimentales. Una de las fórmulas más utilizadas empíricamente es la Ecuación

(5.11) propuesta por Evans (Evans, Charles, 1976) y una de las formulas experimentales más utilizadas propuestas por Niihara (Niihara, Morena, Hasselman, 1982) es la Ecuación (5.12).

$$K_{IC} = 0.16(c/a)^{-1.5}(Ha^{1/2}). \quad (5.11)$$

$$K_{IC} = 0.0298H\sqrt{a}(E/H)^{1/2}(c/a)^{-1.38}. \quad (5.12)$$

En dónde c representa la longitud media de las grietas (micras), la letra a muestra la longitud media de la mitad de la diagonal (micras), la letra H es la microdureza en Vickers y la letra E se utiliza para denominar el módulo de Young. Una vez realizado el proceso de microindentación, las probetas se observan en un microscopio óptico metalográfico con el fin de medir y capturar las longitudes de las grietas generadas en los vértices de la impresión piramidal como se muestra en la Figura (5.10).

5.7 Análisis de resultados

5.7.1 Adherencia superficial

El daño de la capa superficial Fe_2B obtenido en la superficie del acero borurado AISI P20 se comparó de acuerdo al patrón obtenido por la norma VDI 3198 como se muestra en la Figura (5.2).

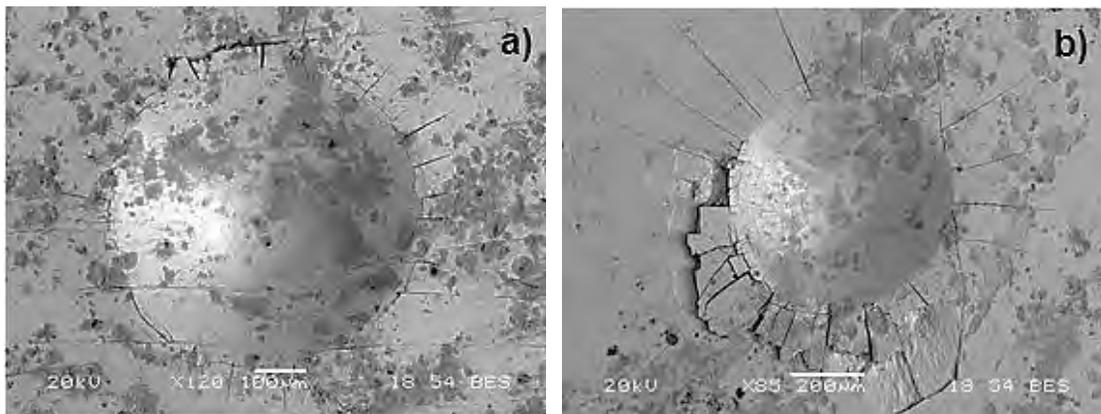
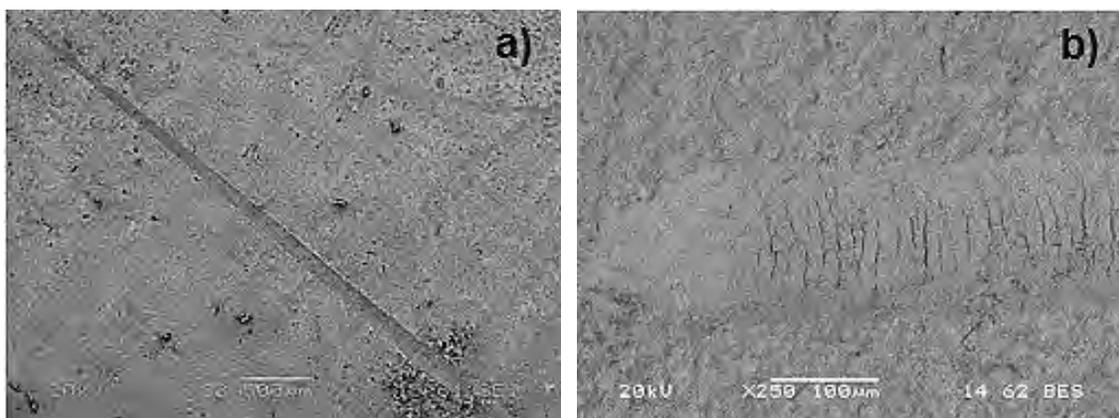


Figura 5.11. Ensayo de adhesión sobre el acero borurado AISI P20.

En la Figura (5.11) se muestran los cráteres obtenidos por el ensayo de adherencia superficial sobre las probetas boruradas a 1123 K durante 2 (a) y 8 horas (b). Los cráteres presentados por la técnica de microscopía electrónica de barrido en la Figura (5.11), muestran grietas radiales en el perímetro de los cráteres de indentación, sin embargo existe la presencia de escamas resultantes de la delaminación. De acuerdo a la normativa presentada, la calidad de adherencia de capa de boruro se encuentra en el estándar HF3.

5.7.2. Desgaste Scratch

Los ensayos de rayado fueron desarrollados con un equipo marca LG Motion Ltd. del laboratorio de materiales del ITESM-CEM, el cual se muestra en la Figura (5.5). En la Figura (5.12) (a), (b) y (c) se muestran las imágenes obtenidas a partir de la técnica de microscopía electrónica de barrido sobre las superficies del acero borurado AISI P20 a una temperatura de 1123 K con un tiempo de exposición de 4h. En la Figura (5.12) (a), se observa el rasguño generado a lo largo de la superficie borurada por el indentador. En la Figura (5.12) (b) y (c), se generaron grietas curvilíneas que se propagan en profundidad a lo largo del rasguño, este tipo de grietas son características de una fractura hertziana en sólidos quebradizos y presentan una forma semi-cónica. Estas grietas comienzan debido a defectos cercanos a la superficie de contacto que es lugar donde se desarrollan grandes esfuerzos.



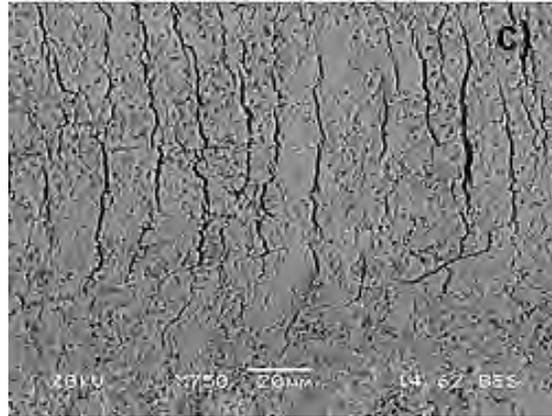
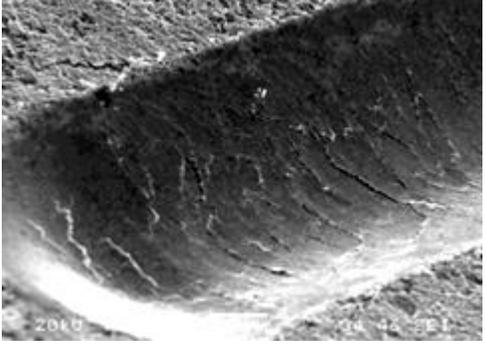


Figura 5.12. Ensayo scratch sobre el acero borurado AISI P20.

La Tabla (5.2) muestra acercamientos de las pruebas con la carga crítica de la muestra en base a la Tabla (5.1).

Tabla 5.2. Muestra un marco de la probeta a la cual se le aplicó la prueba de rayado.

Muestra tipo	Figura	Terminología	L_c
<p>T = 1123 K con t = 4h</p>		<p>Gross Spallation/Ductile Tensile Cracking</p>	<p>$L_c = 15 \text{ N}$</p>

<p>T = 1123 K con t = 4h</p>		<p>Buckle Spallation/cracks</p>	<p>$L_c = 15 \text{ N}$</p>
----------------------------------	---	-------------------------------------	--

5.7.3 Desgaste Pin on Disc

Se utilizó un equipo de punta de disco de la marca CSM tribometer para realizar pruebas de desgaste. Este tipo de ensayos se utilizan para determinar el coeficiente de fricción presente entre el desgaste de un indentador tipo bola (10mm de diámetro) fabricado de carburo de tungsteno y la fase borurada.

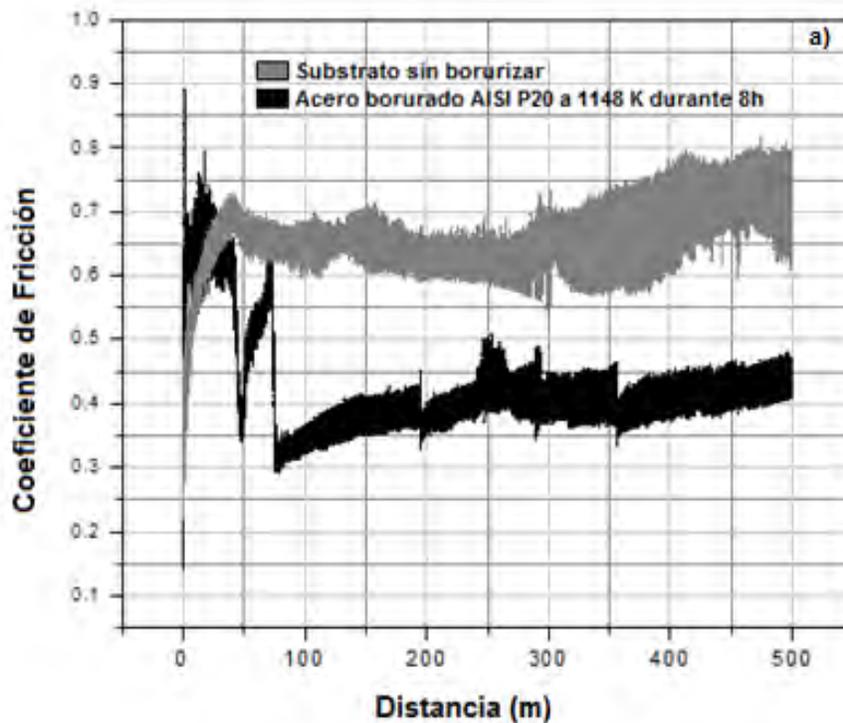


Figura 5.13. Variación del coeficiente de fricción contra la distancia.

Las pruebas de Pin on Disc presentan ventajas al poder variar las condiciones ambientales (temperatura, lubricante y humedad) logrando una simulación lo más apegada a la realidad. En la Figura (5.13) (a), se muestra la variación del coeficiente de fricción de la superficie borurada a una temperatura de 1148 K durante un tiempo de exposición de 8h en condiciones deslizantes secas con los siguientes parámetros: radio: 9 mm, velocidad lineal: 0.14 m/s, carga: 5 N y distancia recorrida: 500 m.

En la Figura (5.13) (a), la probeta borurada muestra un coeficiente de fricción inferior a la muestra sin tratamiento, el coeficiente de fricción promedio para la muestra borurada se encuentra en 0.424, mientras que para la probeta sin borurar se encuentra en 0.661. En la Figura (5.13) (b), se presenta la comparación de los coeficientes de fricción de las mismas probetas, ambas variando los parámetros siguientes: radio: 11mm, velocidad lineal: 0.14 m/s, carga: 5 N y distancia recorrida: 1000 m.

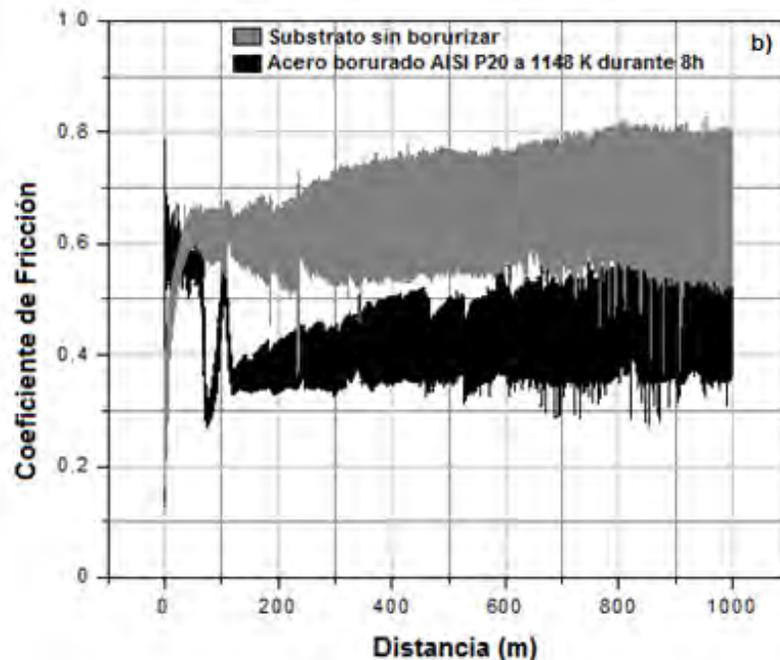


Figura 5.13. Variación del coeficiente de fricción contra la distancia.

En la Figura (5.13) (b), se observa que el coeficiente de fricción promedio encontrado en la muestra borurada se ubica en 0.429 mientras que para la probeta sin tratamiento el valor promedio es de 0.654. Los datos revelados nos indican como el coeficiente de fricción disminuye con el aumento de la dureza del material, en otras palabras, entre mayor sea la dureza de una pieza, el desgaste de esta será menor.

5.7.4 Microdureza Vickers

En la Figura (5.14) se muestra un perfil de microindentaciones en el cual se aprecia el cambio de área de microindentación en función de la profundidad de la huella en la superficie.

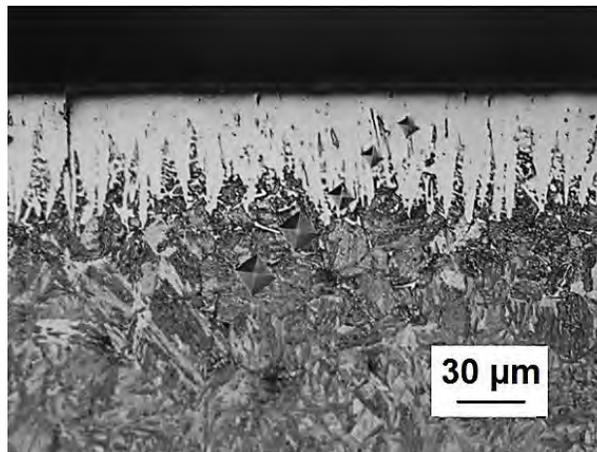


Figura 5.14. Perfil de microindentación Vickers ($T = 1148 \text{ K}$, $t = 6\text{h}$).

En las probetas con las menores temperaturas y tiempos de exposición bajos ($T = 1123$ y 1148 K en tiempos de tratamiento de 2h), es notable que la huella de la microindentación no cabe en su totalidad, como se muestra en la Figura (5.15).

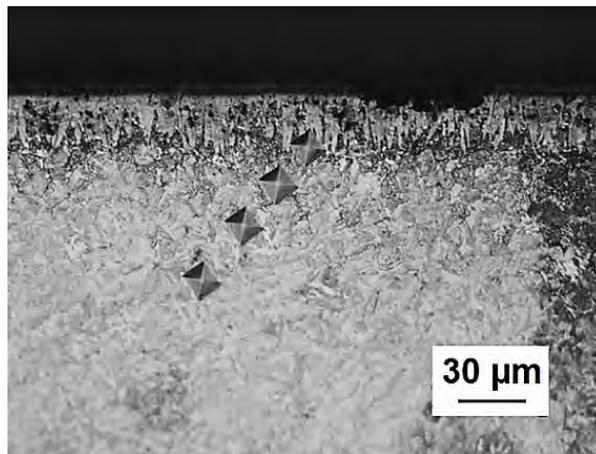


Figura 5.15. Perfil de microindentación ($T = 1123 \text{ K}$, $t = 2\text{h}$).

Al término de las microindentaciones sobre la capa Fe_2B , se produce una impresión de forma piramidal (ver Figura (5.10)), dónde el microdurómetro se encarga de medir las diagonales para poder generar un valor de dureza, estas diagonales no son iguales entre ellas debido a que es un material anisotrópico y no es monolítico. Otra manera de observar la variación de la dureza (HV) conforme la profundidad de capa generada en la superficie del acero AISI P20, es graficando la dureza contra la distancia desde la superficie hacia su interior con una carga constante, como se muestra en la Figura (5.16).

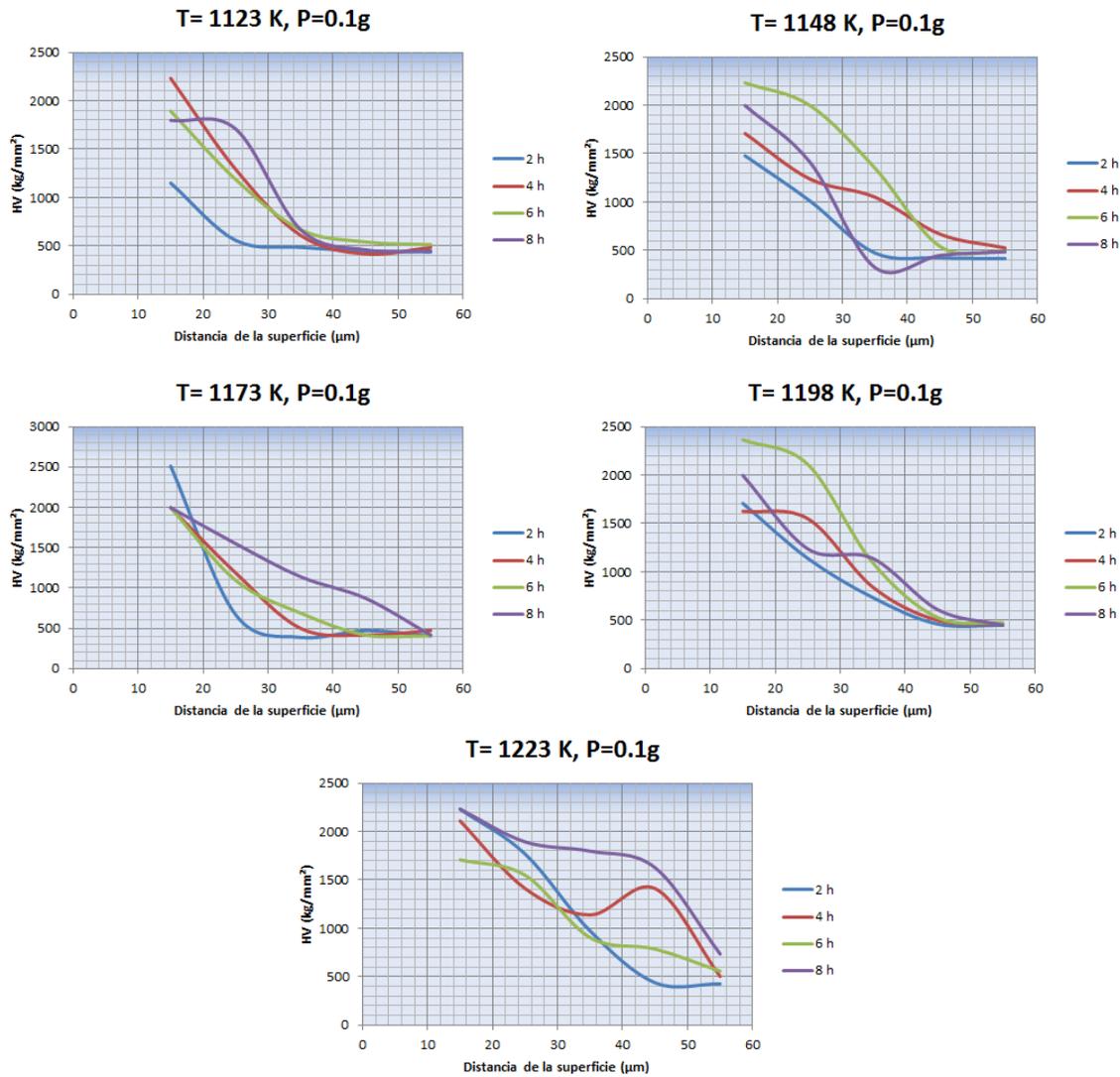


Figura 5.16. Perfiles de microdurezas Vickers.

En la Figura (5.16) se muestra como la dureza disminuye conforme aumenta la distancia desde la superficie debido a la existencia de un gradiente de dureza en la fase Fe_2B , donde su máximo se encuentra en la superficie (2511 HV) hasta llegar a la interface $Fe_2B/AISI-P20$, el cual varía de acuerdo a los elementos aleantes desplazados obteniéndose valores entre 400 a 500 HV. Durante el transcurso del proceso de microindentación, las huellas obtenidas en la capa Fe_2B presentan una dirección de propagación comenzada en los vértices de la huella, como se muestra en la Figura (5.17).

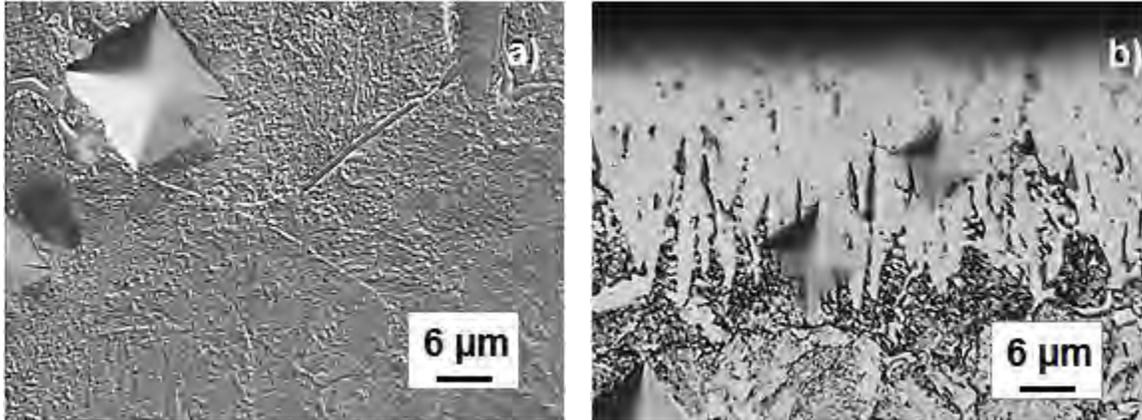
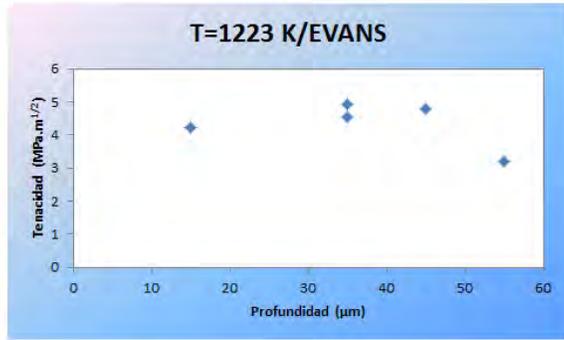
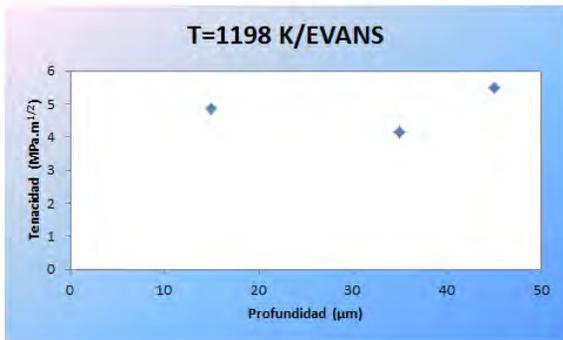
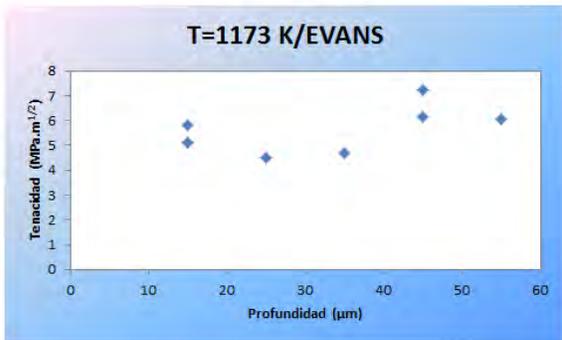
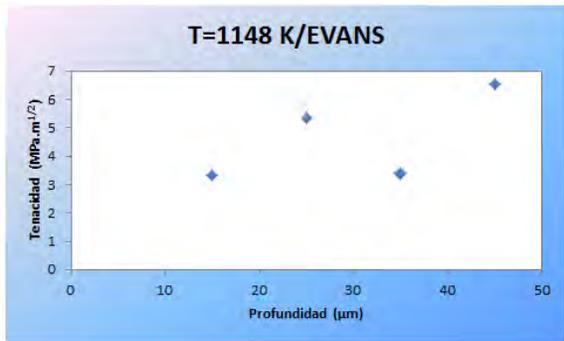
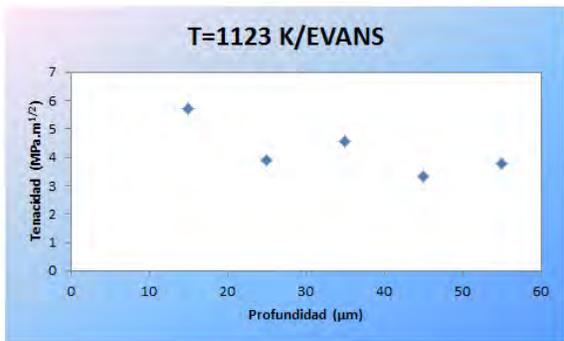


Figura 5.17. Dirección de la propagación de grietas generadas por microindentación Vickers.

En la Figura (5.17) se muestra el agrietamiento generado por microindentación tipo Vickers, en el inciso a) presentado a una temperatura de 1173 K con tiempo de 6h y en el inciso b) a una temperatura de 1148 K con tiempo de 2h. Ambos tipos de agrietamiento presentan el mismo tipo de propagación y esta se detiene dentro de la capa.

5.7.5 Tenacidad a la fractura

En la Figura (5.18), se muestran las gráficas obtenidas a partir de dos matemáticos para la evaluación de la tenacidad a la fractura (Evans y Niihara), dónde se representa la tenacidad a la fractura contra la profundidad de capa



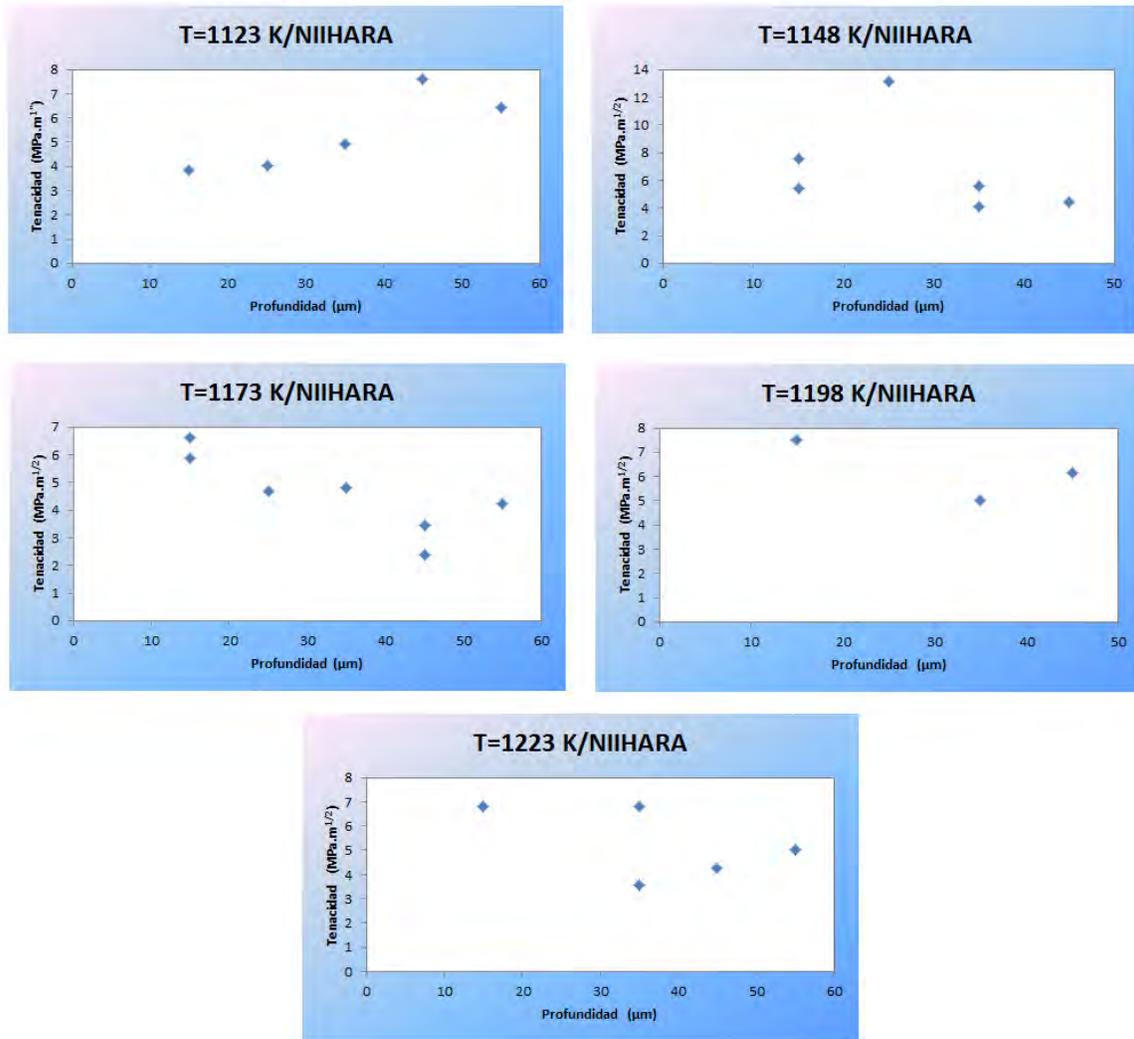


Figura 5.18. Modelos de tenacidad a la fractura por microindentación Vickers.

La mayoría de las grietas generadas por la microindentación en la superficie del acero AISI P20 presentan agrietamiento en dos vértices de la huella debido a la influencia de los esfuerzos residuales. Se utilizaron dos modelos para la evaluación de la tenacidad a la fractura (Niihara y Evans) donde los resultados varían respecto al promedio en cada método, utilizando el método de Niihara se obtuvo un promedio de $5.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y para Evans se obtuvo $4.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Los valores obtenidos de tenacidad a la fractura junto con los valores de dureza nos muestran como la tenacidad a la fractura en la fase Fe_2B tiene valores muy bajos

por lo que la facilidad de propagación de las grietas es mucho mayor, por lo tanto la cantidad de energía que absorbe la fase antes de la fractura es mínima.

5.8 Conclusiones

En el presente capítulo, se describieron las diversas técnicas de caracterización tribológica y mecánica así como el uso de los equipos. En general, la aplicación y el desarrollo de todas y cada una de ellas, fue en base a normas internacionales estandarizadas. De igual manera podemos decir que los equipos utilizados están calibrados y cuentan con certificados de calidad. El conocimiento de las diferentes técnicas y métodos utilizados para la caracterización de las capas producidas sobre el acero AISI P20, permite entender la morfología de las mismas así como su crecimiento preferencial, su composición química y su resistencia mecánica.

Bibliografía

A. G. Evans, Fracture Toughness: the role of indentation techniques. In fracture Mechanics Applied to Brittle Materials. Philadelphia PA. (1979) 112.

A.G. Evans., E.A. Charles, Fracture Toughness Determination by Indentation, Journal of the American Ceramic Society. 59 (1976) 371-372.

Arthur J. McEvily. (2002), *Metal Failures: Mechanisms, Analysis & Prevention*. New York, United States of America, John Wiley & Sons Inc.

Askeland, Donald, Phulé, Pradeep. Ciencia e ingeniería de los materiales. Thomson. Cuarta Edición. México 2004.

ASTM C 1327-99, Standard Test Method for Fracture Toughness at Room Temperature of Advanced Ceramics, Annual Book of ASTM Standards, 1999, 14-02.

ASTM G 99-90, Standard Test Method For Wear Testing with a Pin on Disk Apparatus, Annual Book of ASTM Standards, 1999, 11-09.

ASTM G171-03, Standard Test Method For Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus, Annual Book of ASTM Standards, 2009, 12-06.

B. R. Lawn, E. Fuller. Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture, *Journal of Materials Science* 10 (1975) 2016-2024.

B.R. Lawn, M. V. Swain, Micro fracture beneath points indentation in brittle solid, *Journal of Materials Science*. 10 (1975) 113.

Batchelor, A. W. (2002). *Materials degradation and its control by surface engineering*. London: Imperial Collegepress.

Bull S. J. Berasetegui E., (2006). "An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by Scratch testing".

C. I. Villa Velázquez Mendoza, *Estudio del agrietamiento tipo palmqvist y evaluación de esfuerzos residuales en aceros borurados AISI 1018*. Tesis de Doctorado, Instituto Politécnico Nacional, México, 2009.

Calle Gabriel, Henao Edison. (2009), *Dureza Vickers*, México DF: Recuperado de: <http://www.utp.edu.co/~gcalle/DUREZAVICKERS.pdf>.

E. R. Rangel, S. D. De la Torre, *Determinación de la tenacidad a la fractura mediante indentación Vickers*, *Ingenierías*, 2008, 39, p.52-58.

G.R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall. A critical evaluation of

indentation techniques for measuring fracture toughness. Direct crack measurements. *Journal of the American Ceramic Society*. 64 (1981), 533-538.

Gómez Vargas O. A. (2012). "Formación y caracterización de capas multicomponenciales base boro-nitrógeno producidas sobre la superficie de un hierro puro" Tesis de Maestría. SEPI.ESIME, Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México, 2012.

I. Campos, R. Rosas, U. Figueroa, C. Villa Velázquez, A. Meneses, A. Guevara, Fracture toughness evaluation using Palmqvist crack models on AISI 1045 borided Steel, *Materials Science and Engineering A488* (2008) 562-568.

J. L. Arana, J. J. González, *Mecánica de Fractura*. Argitalpen Zerbitzua. Segunda Edición. España 2002.

J. Lanford, "Indentation micro-fracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by indentation method", *Journal of Materials Science Letters*. (1982) 439.

K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman, Evaluation of K_{Ic} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low-Crack-To-Indentation Ratios, *J. Mater. Sci Lett.*, 1982, 1, p. 13-16.

K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack to indent ratios. *Journal of Materials Science Letters* 1 (1982) 13-16.

K. Tanaka. "Elastic-Plastic indentation and indentation fracture toughness: the inclusion corel model". *Journal of Materials Science*, 22 (1989) 1501.

López Tapia L. "Estudio tribológico de un acero 4140 sujeto a tratamientos

termoquímicos de borurado, nitrurado y boronitrurado”. Tesis de Maestría. SEPI.ESIME, Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México, 2011.

M. Hernández Silverio, *Caracterización de tres aceros especiales de bajo carbono tipo TEP bajo la norma ASTM A-424 tipo 1 empleados para el proceso de porcelanizado*. Tesis de Maestría, SEPI.ESIME, Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México, 2009.

N. Perrusquia López, *Evaluación de la tenacidad a la fractura por microindentación en aceros borurizados AISI 4140*. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México, 2008.

Sarkar A.D.,(2005), *Desgaste de metales*, México DF., Ed. Limusa

Verein Deutscher Ingenieure Normen VDI 3198, Düsseldorf: VDI-Verlag; 1991, p. 1-8.

Vidakis N., Antoniadis A., Bilalis N; The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control of layered compounds. *J. Mater Process Technol* 2003; 143-144: 481-5.

Wredenberg, Fredrik; PL. Larsson (2009). *Scratch testing of metals and polymers: Experiments and numeric*, *Wear* 266,1-2:76.

CAPITULO VI

ESFUERZOS RESIDUALES

En este capítulo se muestra la influencia de los esfuerzos residuales en la capa Fe_2B . Estos esfuerzos son tensiones encontradas a lo largo de la fase y no únicamente en aceros borurados, sino se encuentran en todo tipo de materiales, tanto cerámicos como poliméricos.

Existen diversas formas de medir los esfuerzos residuales, tanto formas destructivas (galgas extensiométricas) como no destructivas (difracción de rayos X, difracción de neutrones). Los esfuerzos residuales pueden definirse como aquellas tensiones que quedan en el material en ausencia de cargas externas, el origen de estas tensiones se da por los procesos de fabricación y en las condiciones de servicio que den lugar a deformaciones no uniformes, por ejemplo, en los procesos de conformado, la laminación en frío de un metal, etc. ([Fitzpatrick, Fry, Holdway, Kandil, Shackleton, Suominen; 2005](#))

6.1 Introducción

Los esfuerzos residuales son tensiones encontradas en un material en ausencia de cargas externas, los cuales pueden ser esfuerzos de compresión o de tensión, este tipo de esfuerzos, comúnmente se generan a partir de los procesos de conformado (trefilado, laminación, extrusión, etc.) y además por las condiciones de servicio en las que se encuentren, por ejemplo: influencia por deformaciones térmicas o plásticas ([Byakova, Gorbach, Vlasov, 1986](#)). Los esfuerzos residuales pueden ser benéficos o pueden ser perjudiciales, de tal forma que un material se

puede manipular adecuadamente a partir de un tratamiento térmico (Kolesnikov, Morozov, 1989).

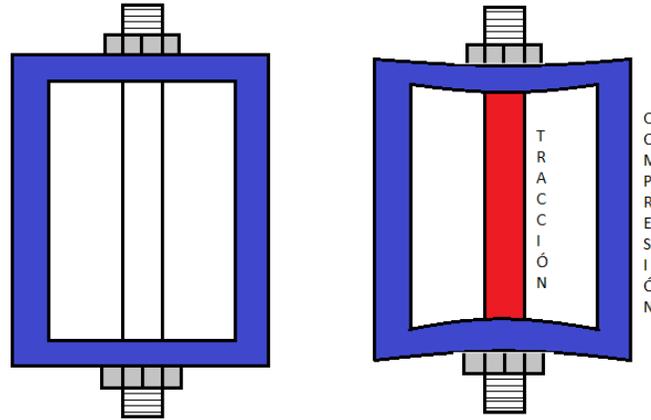


Figura 6.1. Tensiones residuales.

En la Figura (6.1), se tienen dos tuercas en los extremos del marco (azul) las cuales están sujetas a una barra (rojo), al momento de estrujar ambas tuercas, la barra de color rojo queda con esfuerzos de tracción, y el marco con esfuerzos de compresión, por lo tanto, no existe carga externa y se puede formalizar como un ejemplo de esfuerzos residuales internos (Whiters, 2001).

Los esfuerzos residuales también afectan las propiedades de las capas boruradas, por ejemplo; la adherencia sobre el sustrato, la resistencia a la corrosión, la resistencia a la fricción y así mismo, llegan a producir deformaciones en los granos cristalinos de la fase presente en el material, los cuales pueden modificar propiedades como la dureza, límite elástico, tenacidad, etc. (Chiang, Marshall, Evans, 1982).

En el caso de los aceros borurados que presentan la formación de dos fases (FeB y Fe_2B) producto del tratamiento termoquímico de borurización, siempre se generan esfuerzos residuales internos por la diferencia de los coeficientes de dilatación térmica y por la diferencia de estructura cristalina en cada fase

(Perrusquia López, 2008). Por otro lado, en la literatura se encuentra que los esfuerzos residuales encontrados en ambas fases son de tensión y conforme se adentra al sustrato los esfuerzos cambian a compresión (Guz, 1990).

6.2 Ley de Bragg

Para deducir la Ley de Bragg se considera el siguiente esquema (ver Figura (6.2)).

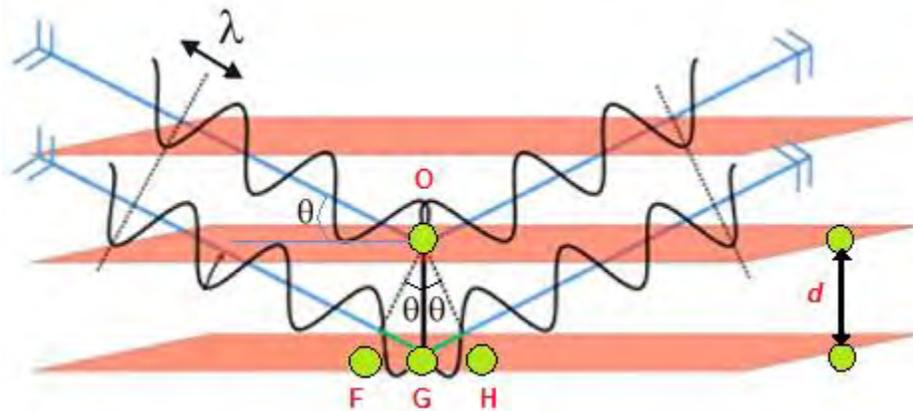


Figura 6.2. Dedución de ley de Bragg.

La probeta de acero AISI P20 está conformada por planos de átomos distanciados a una longitud d . Los átomos se representan por los círculos de color verde, posteriormente dos haces de rayos X de una longitud de onda λ , inciden en fase sobre los planos imaginarios, con un ángulo de incidencia θ , y forman un frente de ondas. Para que exista reflexión cooperativa es necesario que tras la reflexión ambos haces sigan en fase, esto sólo ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda OF y OH es un número entero de veces la longitud de onda n .

Esa condición equivale a la suma de segmentos FG y GH corresponde a un número entero n de veces la longitud de onda λ .

$$FG + GH = n\lambda, \quad (6.1)$$

Posteriormente, en la Ecuación (3.26) se sabe que FG y GH son iguales y trigonómicamente se sabe:

$$\sin \theta = FG / d \therefore FG = d \sin \theta, \quad (6.2)$$

Debido a lo anterior, la Ecuación (3.26) se convierte en la Ley de Bragg.

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (6.3)$$

En la Ecuación (6.3), d es el espaciamiento interplanar, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X y λ es la longitud de onda de los rayos X.

6.3 Análisis de esfuerzos residuales por Difracción de rayos X

La medición de esfuerzos residuales por el método de difracción de rayos X, es un método no destructivo y es aplicable a materiales cristalinos con un tamaño relativamente pequeño o grano fino, el material puede ser metálico o cerámico (Aguirre, 2004). Este método se basa en la ley de Bragg (ver Ecuación (6.3)). La ley de Bragg establece que cuando un haz de rayos X es inducido en un cuerpo cristalino, ese haz será difractado en una dirección determinada según el espaciamiento cristalino de la muestra analizada, generando, un difractograma donde se observa la intensidad (conteos) contra dos veces el ángulo de difracción.

En la medición de esfuerzos residuales por (XRD), la deformación en la red cristalina es medida y es asociada con los esfuerzos residuales, que a su vez son determinados por constantes elásticas que asumen una distorsión linear elástica en el plano cristalino. La medición de los esfuerzos residuales en una cierta área de una probeta, es generada por la interacción de los rayos X con los granos y cristales de la muestra, el número exacto depende del tamaño de grano y de la geometría del haz. Los rayos X penetran a cierta distancia del material (10 a 15 μm) (Brundle, Evans, Wilson; 1992), aunque la medición se considera superficial. (Prevey, Lambda; 1986).

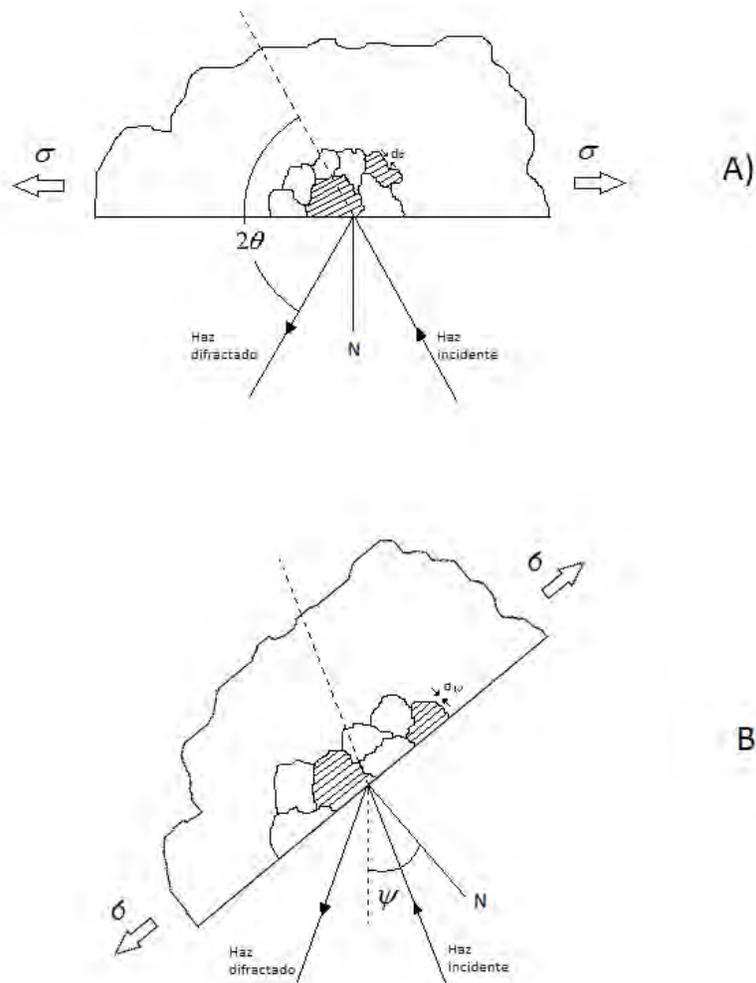


Figura 6.3. Muestra con y sin defectos en su microestructura.

La técnica de XRD, es una técnica de medición indirecta por lo que mide la deformación interpretada como la variación en la distancia interplanar relativa entre planos cristalinos, esta deformación causa cambios en el espaciamiento reticular desde su valor libre de esfuerzos a un nuevo valor que corresponde a la magnitud del esfuerzo aplicado. Un material está libre de esfuerzos cuando el valor de la distancia interplanar es independiente de la orientación de estos planos con respecto a la muestra (deformación $\epsilon=0$) (ver figura (6.3), A)). Sin embargo, en un material tensionado, la deformación será función de la orientación del plano respecto a la tensión σ (ver Figura (6.3), B)) (Mingolo, Ortiz, 2000).

6.4 Metodología para la obtención de esfuerzos residuales

Primeramente, el equipo utilizado para la medición de esfuerzos residuales fue un difractor de la marca Inel modelo EQUINOX 2000. Este equipo tiene la opción de poder detener el giro del porta muestras en el momento que se realiza la inspección de rayos X. Posteriormente, se trazó una línea como referencia en la base del sujetador del porta muestras y por último, con la ayuda de un cronómetro, se midió el tiempo transcurrido en que el porta muestras da tres vueltas, esto con el fin de conocer el ángulo de giro a partir de la velocidad angular.

$$\omega = \frac{\theta}{t}. \quad (6.4)$$

En la Ecuación (6.4), ω representa la velocidad angular, θ el ángulo de giro y t el tiempo de giro.

Las muestras utilizadas fueron fabricadas de acero AISI P20, el cual previamente fue expuesto a un tratamiento termoquímico de borurización. Las dimensiones de estas, son aproximadamente de 5mm por lado y fueron colocadas en un porta muestras fabricado de nylamid, utilizado para la técnica espectroscópica de rayos X.

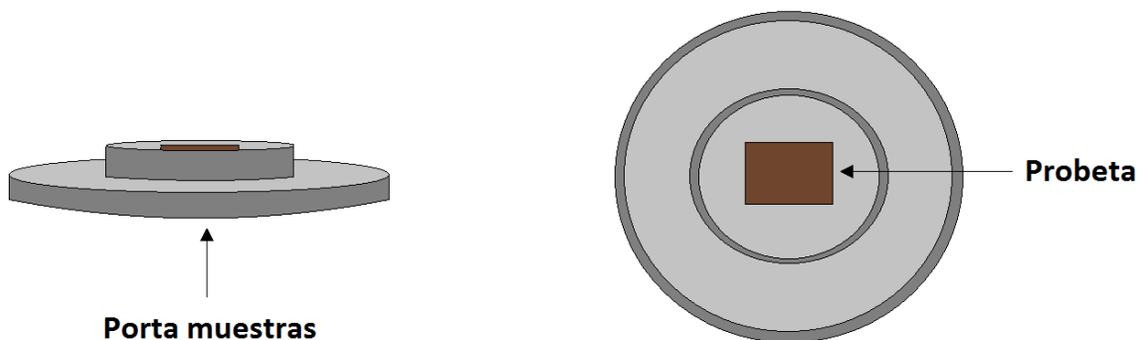


Figura 6.4. Porta muestras para difracción de rayos X.

Posteriormente, se realizaron diez mediciones a diferentes tiempos de giro, esto con el fin de que el haz de rayos X penetre en un volumen determinado de la muestra y exhiba las diferencias en su estructura cristalina.

6.5 Medición de esfuerzos residuales por Difracción de rayos X

6.5.1 Selección de picos

El primer paso para la determinación de esfuerzos residuales por el método de difracción de rayos X es la selección de picos del difractograma. Se sabe que una serie de picos encontrados en el difractograma corresponden a una fase presente (Fe_2B), por lo que es necesario identificar los picos característicos del elemento (Fe) debido a que es quien muestra la variación de los átomos en la red cristalina por acción de los átomos de boro generando esfuerzos residuales en el acero.

6.5.2 Desplazamiento de picos

Una vez determinados los picos principales, el siguiente paso es verificar que los picos no se superpongan con otros y posteriormente observar el ancho y desplazamiento de los picos, este procedimiento se repite varias veces variando el ángulo de giro del porta muestras para poder obtener una comparación de los picos principales tanto en el ancho como el desplazamiento de este. Esto significa que es posible identificar visualmente en el difractograma las deformaciones microscópicas debidas a las alteraciones de las distancias entre los planos cristalinos.

En la Figura (6.5), se muestran las deformaciones ocurridas en una red cristalina y además se presentan las dos variaciones que pueden ocurrir con las líneas de difracción. Cuando existe una deformación macroscópica uniforme en los granos del material, se presenta un cambio en la distancia interplanar por lo que se manifiesta un desplazamiento en el pico de difracción. Cuando existe una

deformación microscópica no uniforme (heterogénea) en los granos del material, existen variaciones locales en la deformación de un grano a otro, por lo que en un cierto volumen de la muestra puede haber granos con una determinada deformación y otros con otra, por lo tanto, existe una contribución de las deformaciones al pico de difracción total, generando, un ensanche en el pico de difracción.

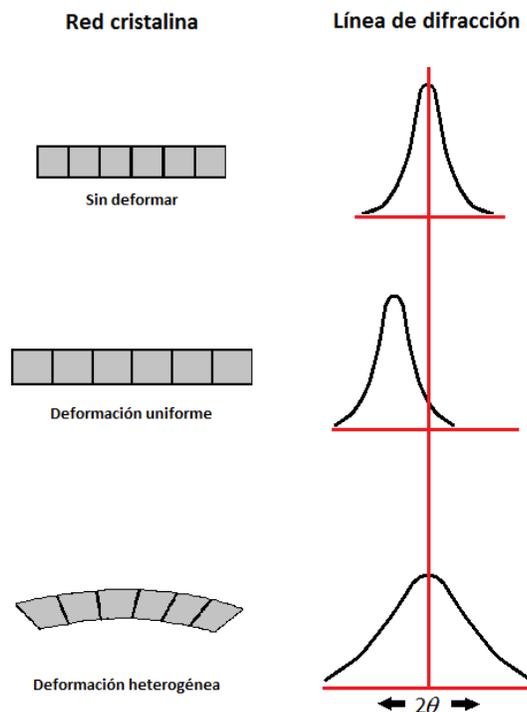


Figura 6.5. Ancho y desplazamiento de picos de difracción.

6.6 Medición de los esfuerzos residuales en el acero AISI P20

Se utilizó una probeta de acero AISI P20 con una temperatura de exposición de 1123 K y un tiempo de exposición de 8h. Al término del tratamiento de borurización esta se monta en dispositivos especiales (ver Figura (6.4)) para su análisis en el difractómetro de rayos X. Al introducir la muestra dentro del equipo de medición, se desactiva la función de giro automático del porta muestras, de tal

modo que nosotros seleccionamos el tiempo de giro con el fin de realizar el estudio en diferentes zonas de la probeta.

El valor de los esfuerzos residuales pueden ser calculado a partir de graficar la distancia interplanar contra $\sin^2\Psi$, posteriormente, conociendo la pendiente de la recta y con el conocimiento de las propiedades elásticas del material. El esfuerzo está dado por:

$$\sigma = \left(\frac{E}{1+\nu} \right) m. \quad (6.5)$$

En la Ecuación (6.5), la letra E es el módulo elástico, ν indica el valor del coeficiente de Poisson y m representa la pendiente de la recta. En la Tabla (6.1) se muestran los valores del módulo elástico y del coeficiente de Poisson respectivos a la fase encontrada en el acero AISI P20. ([Golanski, Marczuk, Wierzchon, 1995](#); [Bancchio, 1994](#)).

Tabla 6.1 Propiedades elásticas.

Fase	E (Pa)	ν
Fe ₂ B	280x10 ⁹	0.2

6.7 Resultados y discusiones

Una vez terminado el proceso de difracción de rayos X se obtuvieron los difractogramas correspondientes por cada tiempo de giro y ángulo obtenido. Los ángulos de giro obtenidos fueron: 10.18°, 27.06°, 37.2°, 46.02°, 54.28°, 80.64°, 92.16°, 103.951, 118.75° y 152.16°. Posteriormente, se identificó la fase Fe₂B, dónde existe una línea de difracción característica del elemento Fe. Así mismo se

observó un desplazamiento de esta, en la Figura (6.6), se muestra la línea de difracción encontrada en 52.3 en el eje de 2θ y la comparación de esta misma con las líneas encontradas a otros ángulos de giro. Asimismo, se presenta una amplificación de las mismas líneas de difracción, con el fin de observar de mejor manera el desplazamiento.

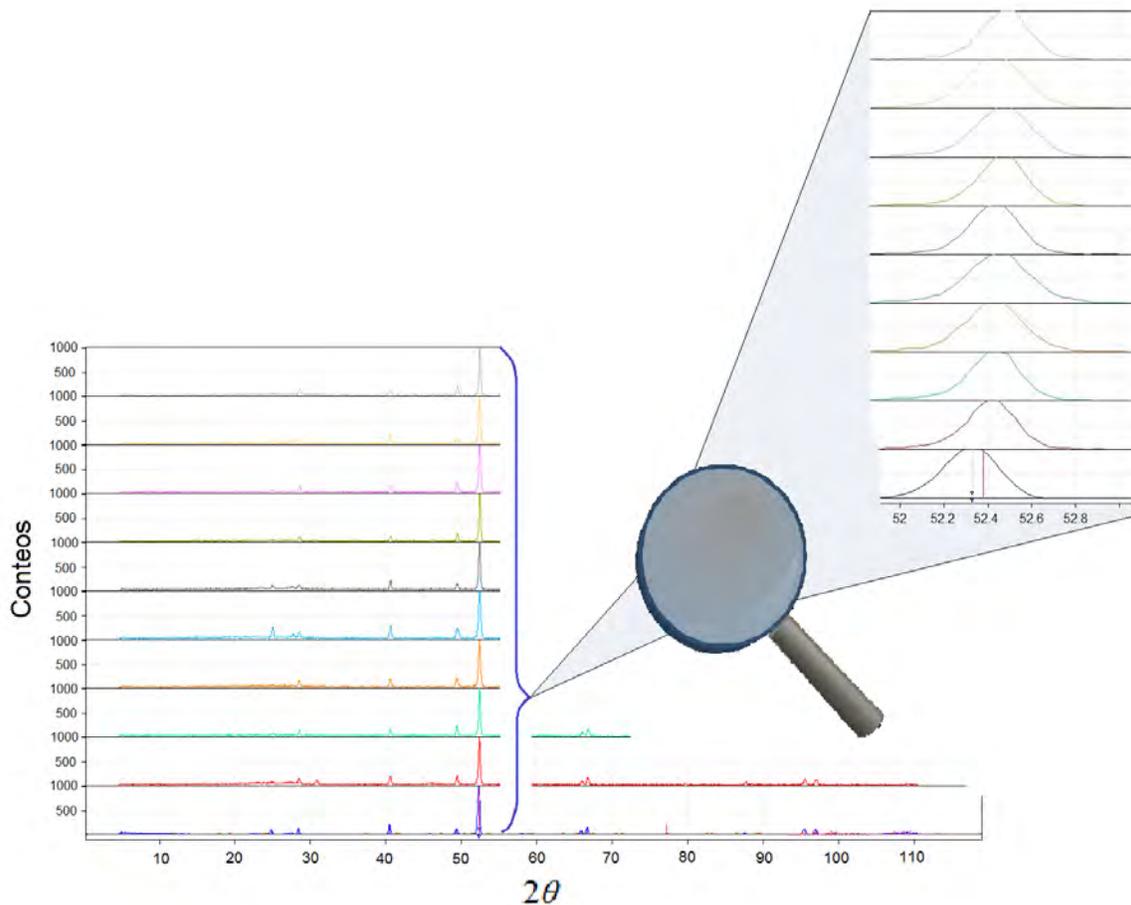


Figura 6.6 Desplazamiento de línea de difracción.

La Figura (6.6) muestra la existencia de deformaciones macroscópicas en los granos del material (acero AISI P20), principalmente por la identificación visual del desplazamiento de los picos, asimismo, este desplazamiento se da por el cambio

de la distancia interplanar. En la Figura (6.7) se muestra el perfil de esfuerzos residuales obtenidos en la probeta borurizada de acero AISI P20 a 1123K con un tiempo de exposición de 8h.

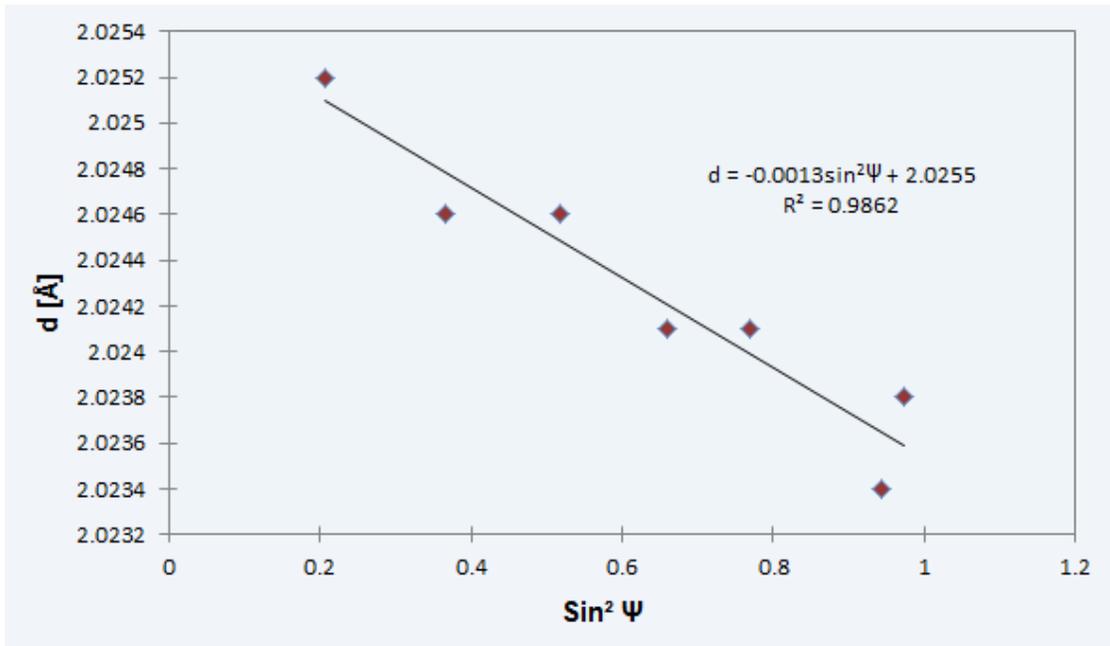


Figura 6.7 Perfil de esfuerzos residuales

Al resolver la Ecuación (6.5) se obtiene el valor de los esfuerzos residuales en la fase Fe_2B del acero borurado AISI P20 como se muestra en la Tabla (6.2).

Tabla 6.2 Esfuerzos residuales.

Fase	Esfuerzos residuales (Pa)
Fe_2B	-303×10^6

6.8 Conclusiones

La difracción de rayos X es uno de los mejores métodos desarrollados para la determinación de esfuerzos residuales. Es una técnica no destructiva. La cual utiliza la distancia entre los planos cristalográficos (distancia interplanar) como

medida de la deformación. Este método sólo puede ser aplicado a materiales cristalinos, poli cristalinos y semi-cristalinos. Cuando el material se encuentra en tensión el espaciamiento interplanar aumenta y cuando se encuentra en compresión el espaciamiento interplanar disminuye. Los resultados obtenidos se encuentran en valores negativos lo cual indica que las tensiones internas se encuentran en compresión, estos esfuerzos provienen de la inclusión de átomos de boro en la red cristalina del hierro formando la fase Fe_2B asimismo a la naturaleza del material, así como a la influencia térmica y son los responsables del crecimiento de grietas en los vértices de las microindentaciones generadas para la medición de dureza como se mostró en el Capítulo V.

Los problemas más comunes en el uso de la técnica de difracción de rayos X se deben a la ubicación del pico de difracción, geometría y tamaño de las piezas a estudiar, asimismo, la geometría tiene que ser plana y sin obstáculos para que el detector de rayos X obtenga la información precisa.

Bibliografía

A.N. Guz'(ed), Nonclassical Problems of Mechanics in 4 vol. Failure of Viscoelastic Bodies with Cracks, Naukova Dumka, Kiev (1990).

A.V. Byakova, V.G. Gorbach, and A.A. Vlasov. "Evaluation of the strength of boride coating on metals and alloys based on fracture criteria," Sverkhverd. Mater., No.3, 51-53 (1986).

D. Golanski, A. Marczuk & T. Wierzchon. Numerical modelling of the residual stresses in borided layers on steel substrate. (sic) J. Mat. Sci. Lett., 14, 14991501 (1995).

Juy Aguirre, "Influencia de las tensiones residuales de mecanizado en las

propiedades mecánicas de Y-TZP”. Tesis de grado. Universidad Politécnica de Cataluña. 2004.

M. Banccio. ASM Engineered Materials Reference Book, 211d ed. (USA, 1994), pp. 301-305.

M.E Fitzpatrick, A. T Fry, P. Holdway, F.A Kandil, J Shackleton and L. Suominen. “Measurement good practice guide N 52. Determinacion of residual stress by X-ray Diffraction – Issue 2”. National Physical Laboratory. 2005.

N. Mingolo, M. Ortiz. “Caracterización de recubrimientos y superficies por difracción de rayos X”. Tercer curso Latinoamericano de procesamiento de materiales por plasma. CNEA, JICA. pp. 251-260. Buenos Aires, 31 de julio- 25 Agosto 2000.

N. Perrusquia López, *Evaluación de la tenacidad a la fractura por microidentación en aceros borurizados AISI 4140*. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México, 2008.

P. Prevey and Lambda Research, “X Ray diffraction residual stress techniques”. Metals Handbook , 10, Metals Park, OH: American Society for metals, pp. 380-392. 1986.

P.J Withers and H. K D. H. Bhadeshia, “Overview Residual stress. Part 1- measurement techniques. and Residual stress Part 2 – Nature and origins”, Materials Science and Technology, Vol 17, pp 358. April 2001.

R. Brundle, C. Evans, S. Wilson. “Encyclopedia of materials characterization. Surfaces, Interfaces, Thin Films”. Ed by Butterworth-Heinemann. 1992.

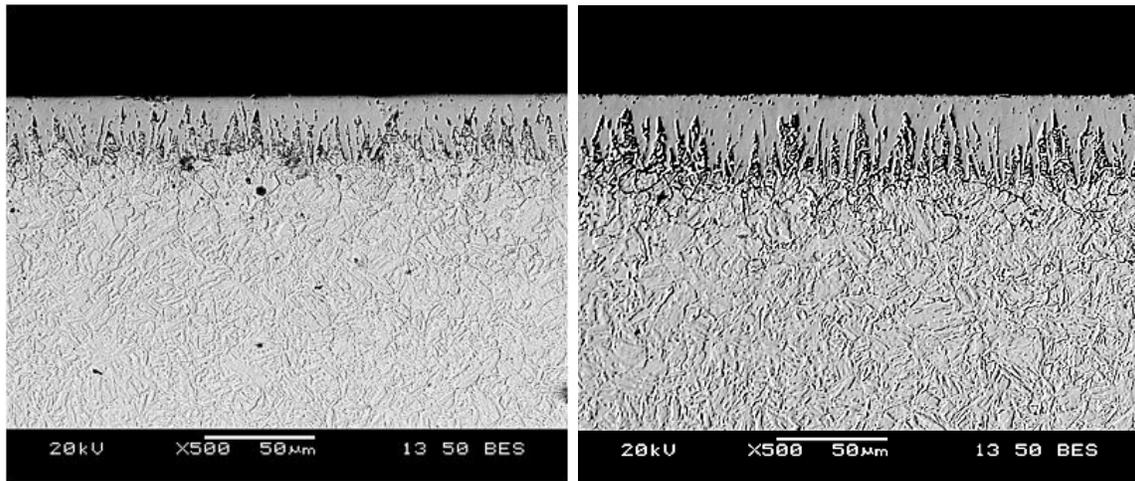
S.S Chiang, D.B Marshall, and A.G. Evans, “The response of solids to

elastic/plastic indentation, 1. Stress and residual stresses”, J.Appl. Phys., 53, No.1, 298-311 (1982).

Yu. V. Kolesnikov and E.M. Morozov, Mechanism of Contact Failure, Nauka, Moscow (1989).

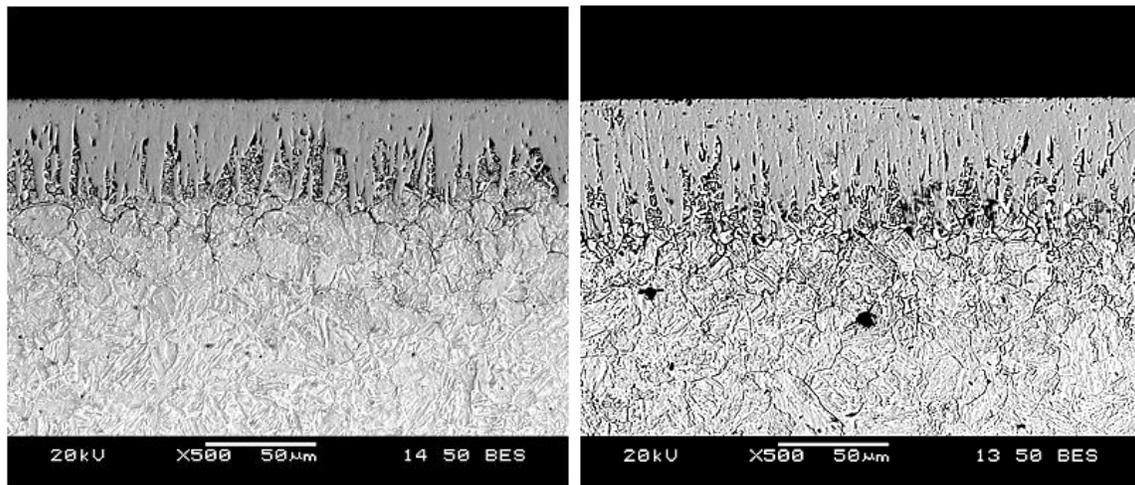
ANEXO I. Fotomicrografías de la fase Fe_2B

Temperatura= 1123 K



2 horas

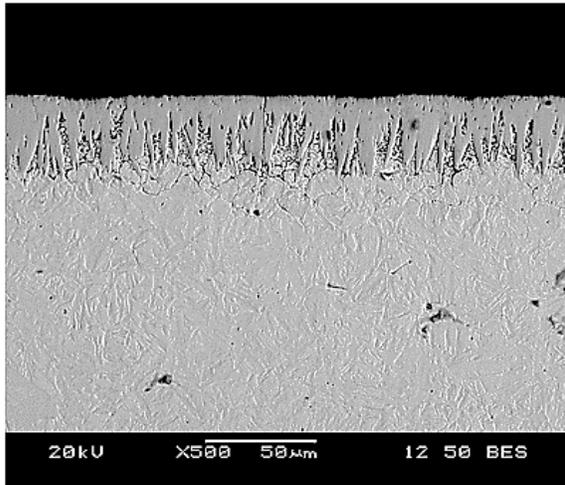
4 horas



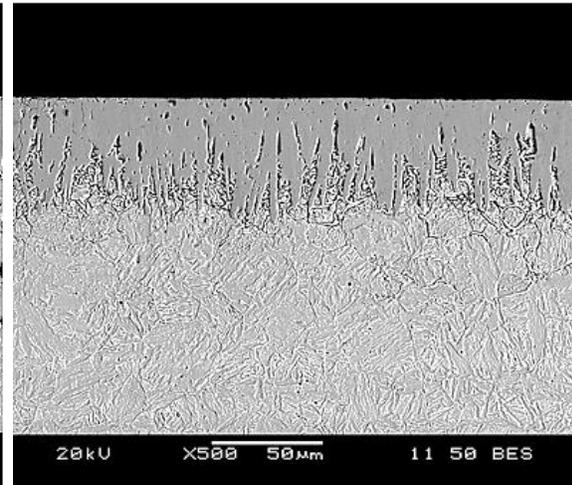
6 horas

8 horas

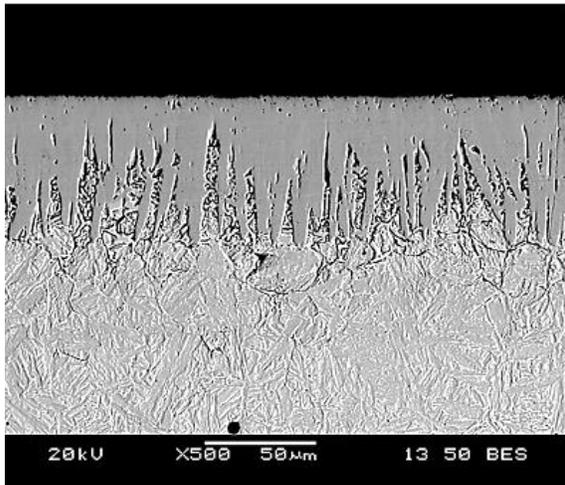
Temperatura= 1148 K



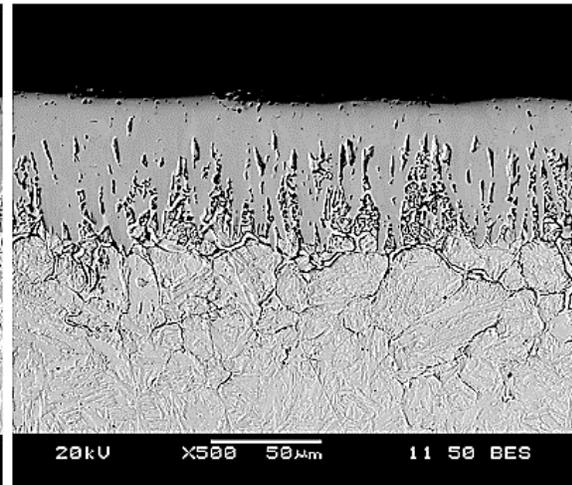
2 horas



4 horas

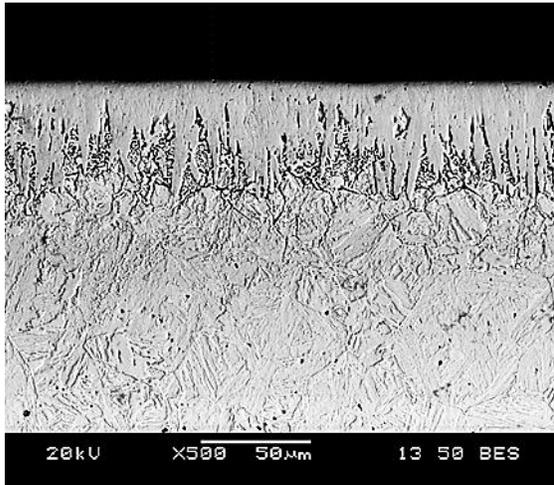


6 horas

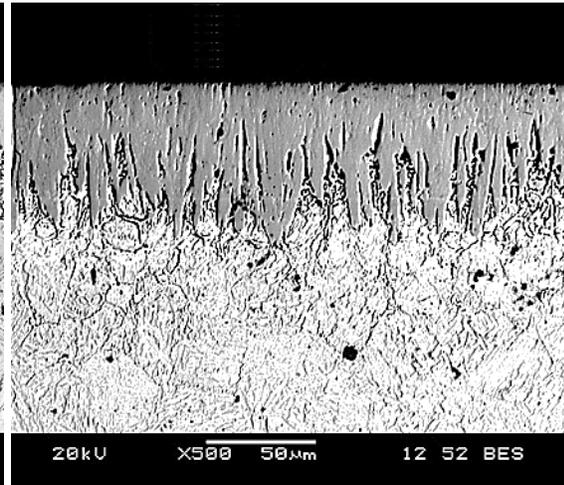


8 horas

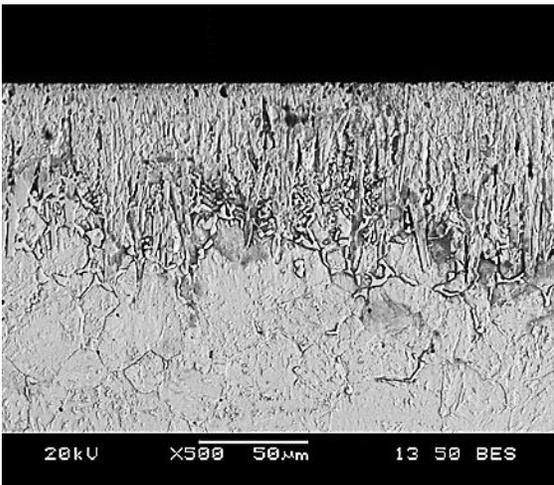
Temperatura= 1173 K



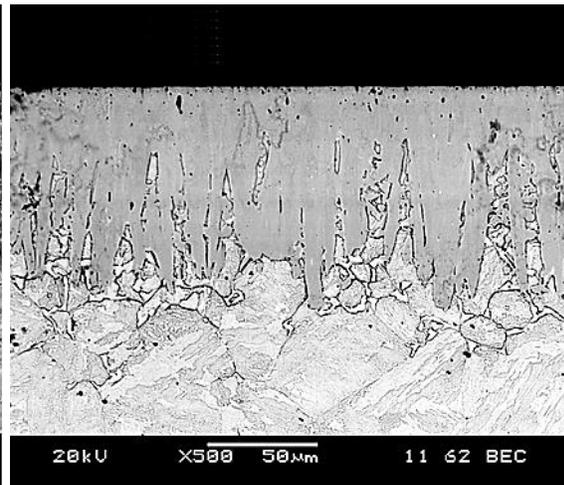
2 horas



4 horas

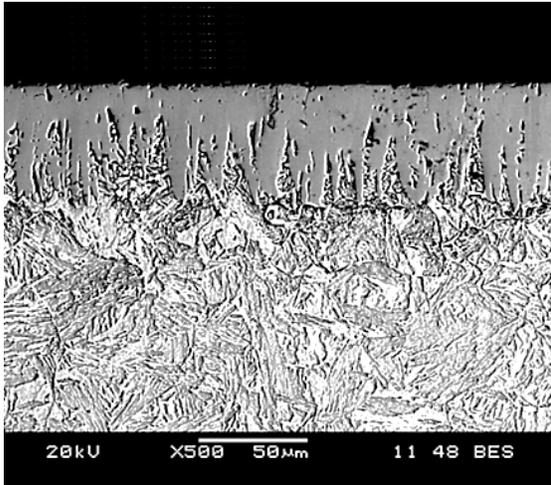


6 horas

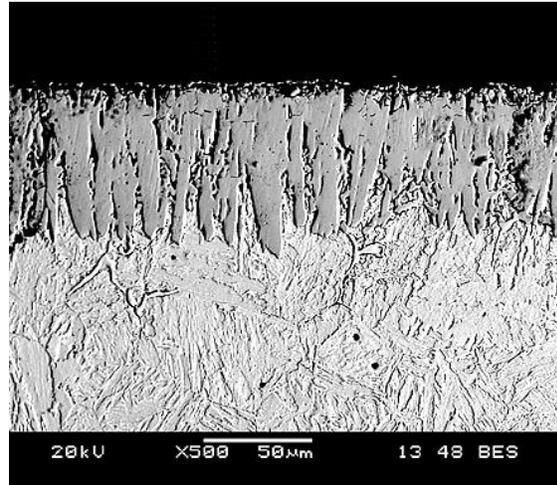


8 horas

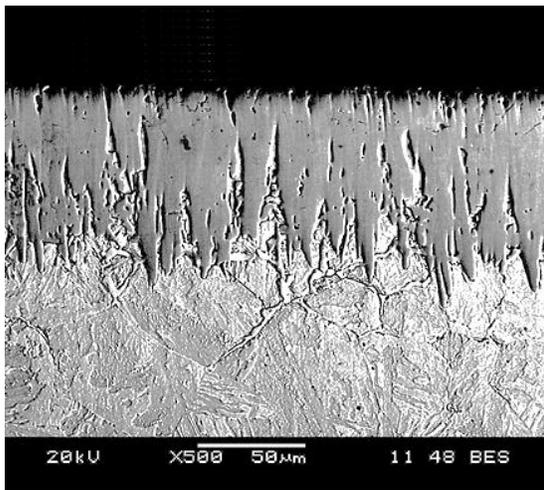
Temperatura= 1198K



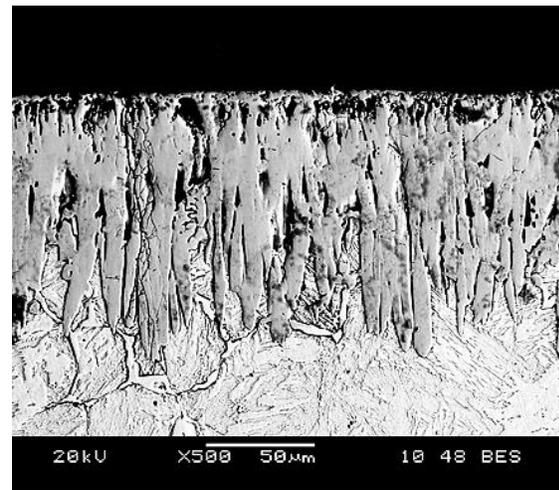
2 horas



4 horas

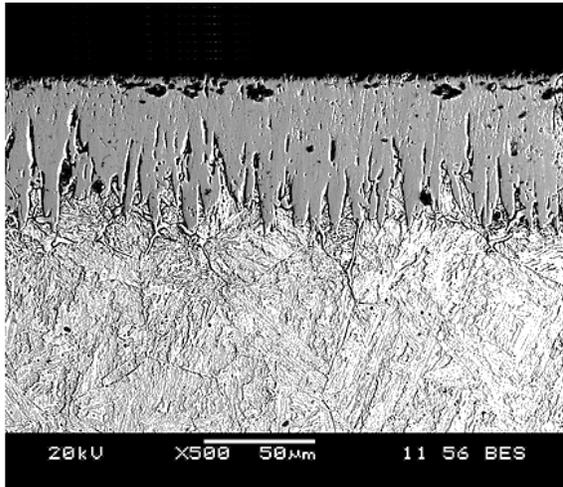


6 horas

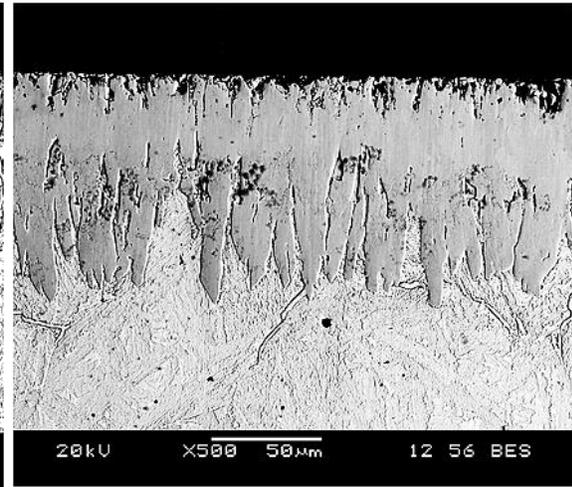


8 horas

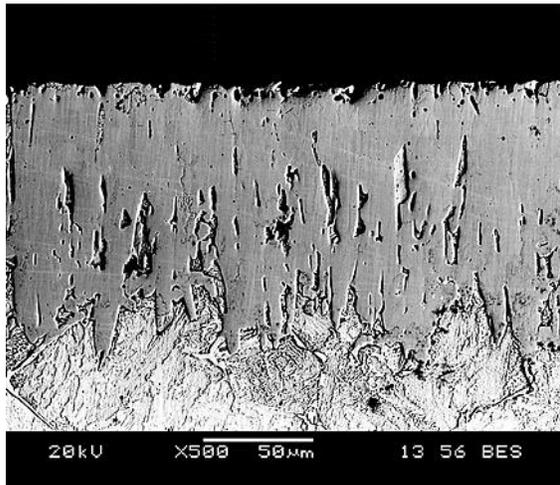
Temperatura= 1223 K



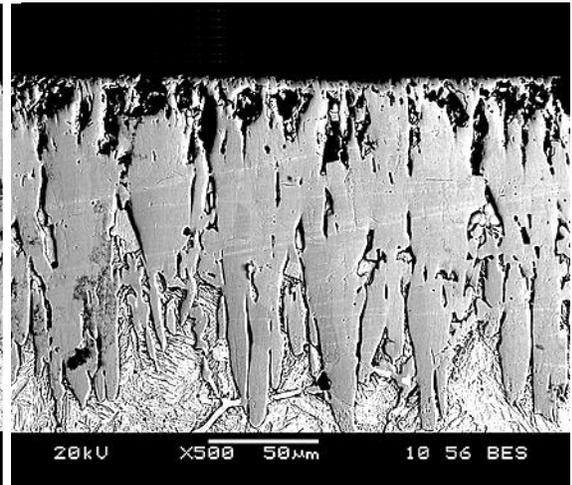
2 horas



4 horas



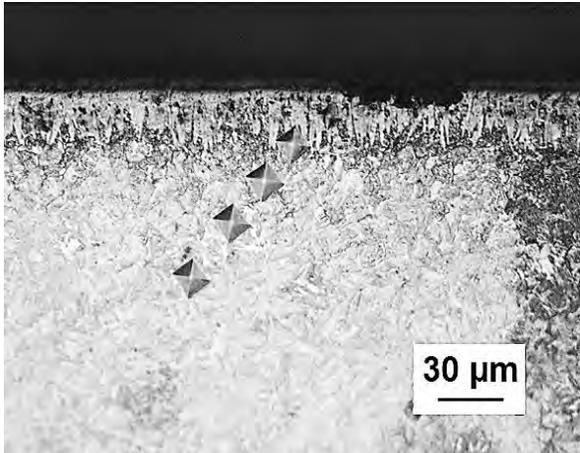
6 horas



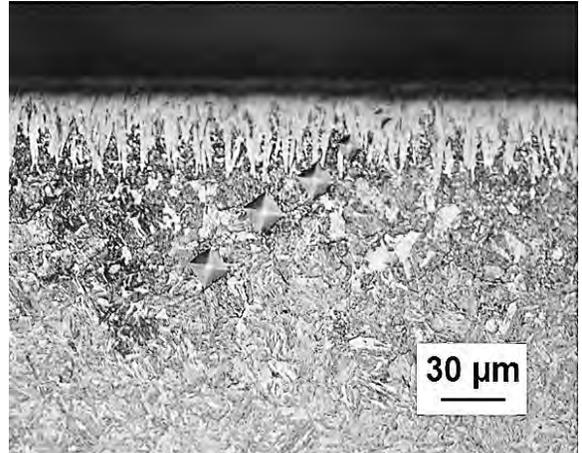
8 horas

ANEXO 2. Perfiles de microdureza Vickers

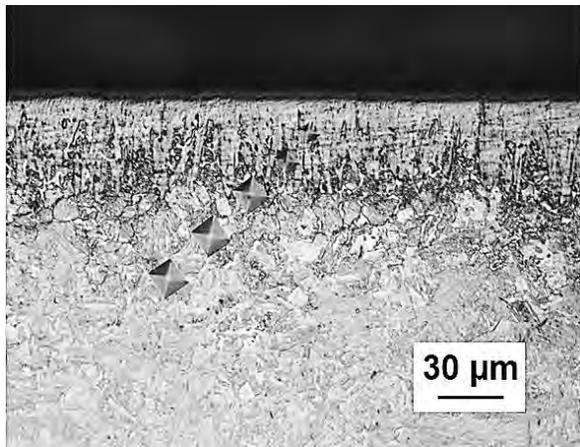
Temperatura= 1123 K



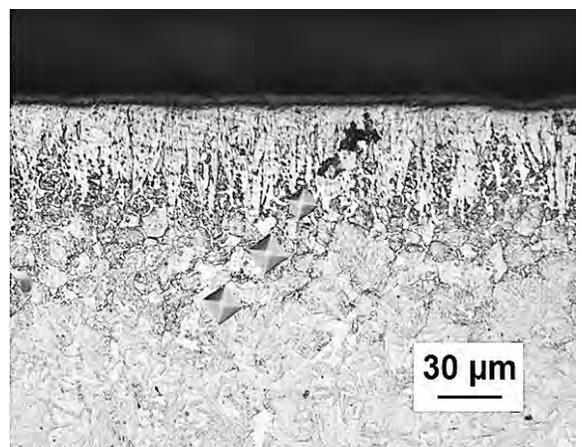
2 horas



4 horas

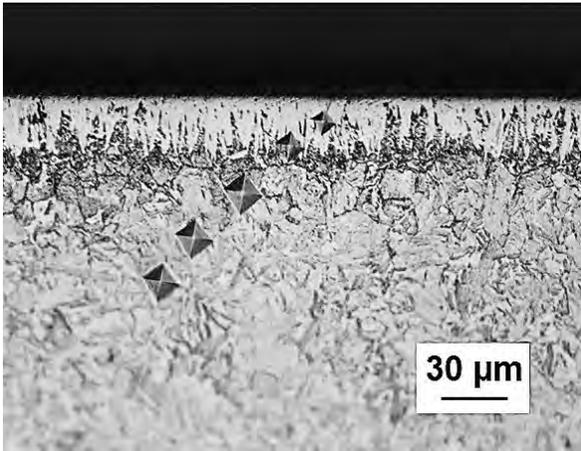


6 horas

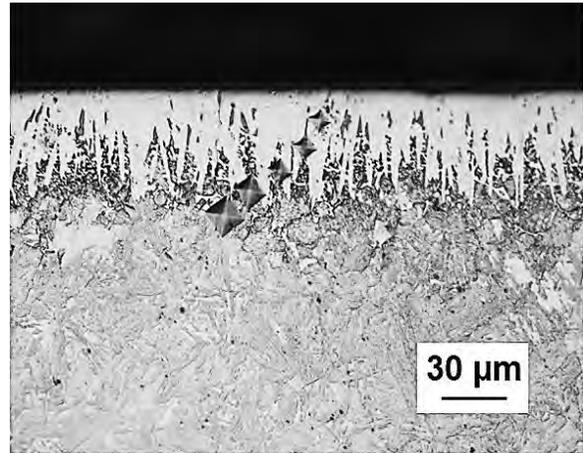


8 horas

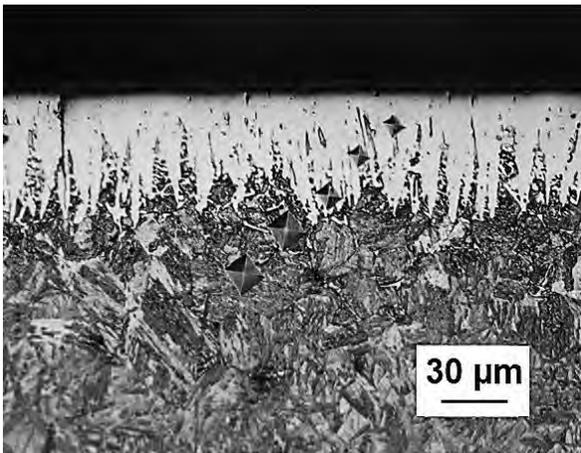
Temperatura= 1148 K



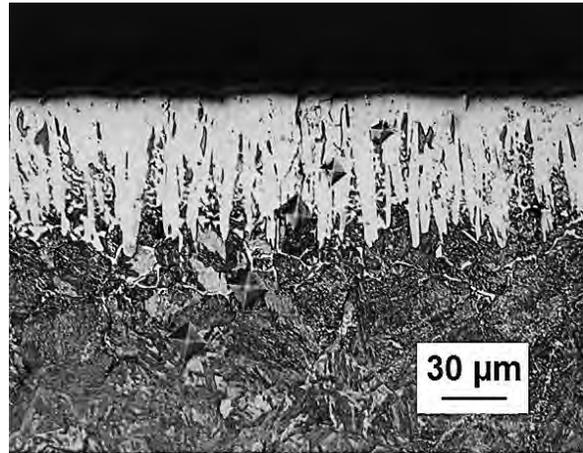
2 horas



4 horas

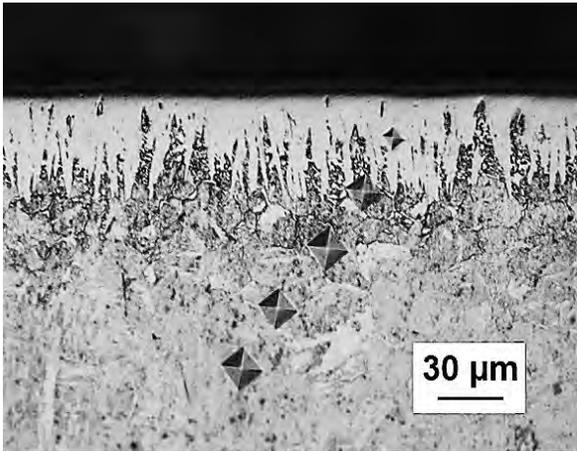


6 horas

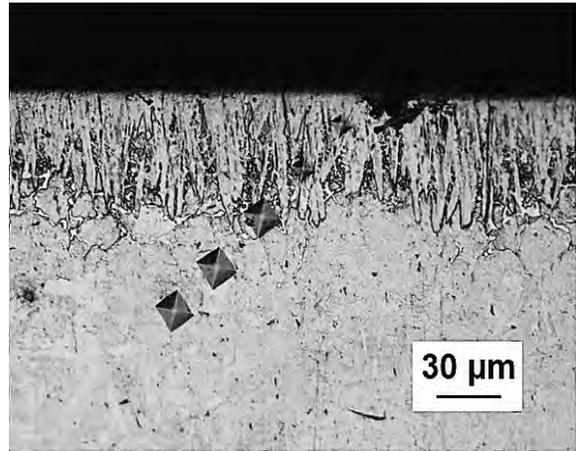


8 horas

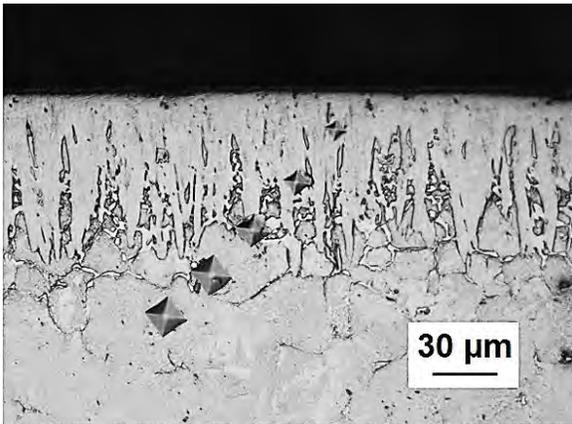
Temperatura= 1173 K



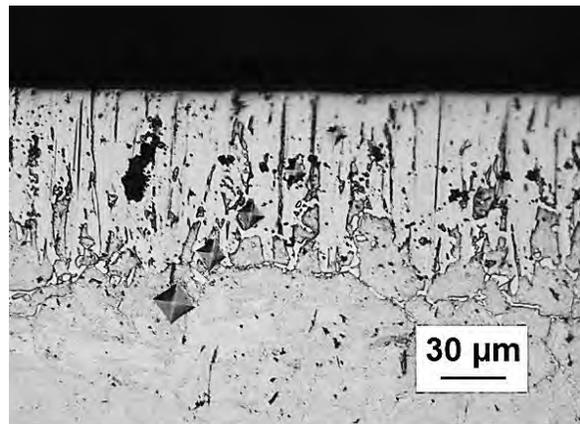
2 horas



4 horas

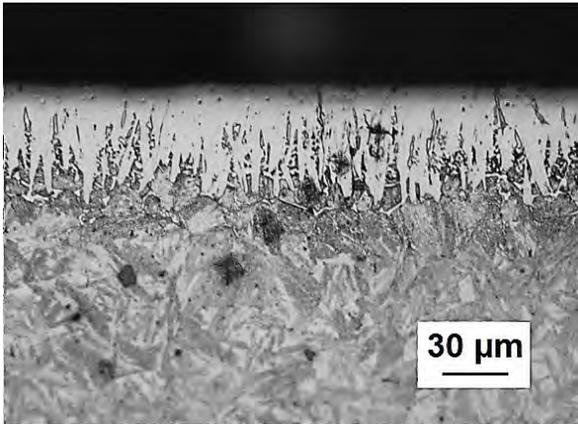


6 horas

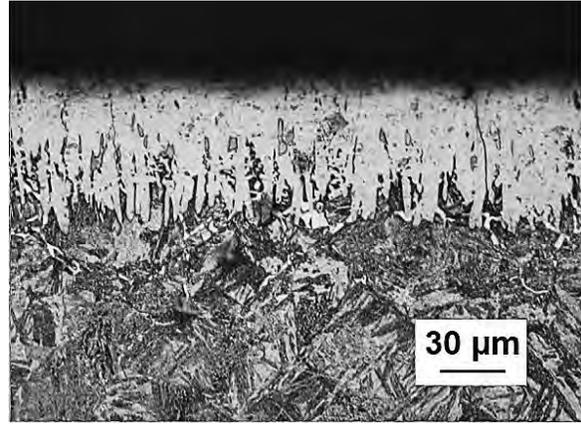


8 horas

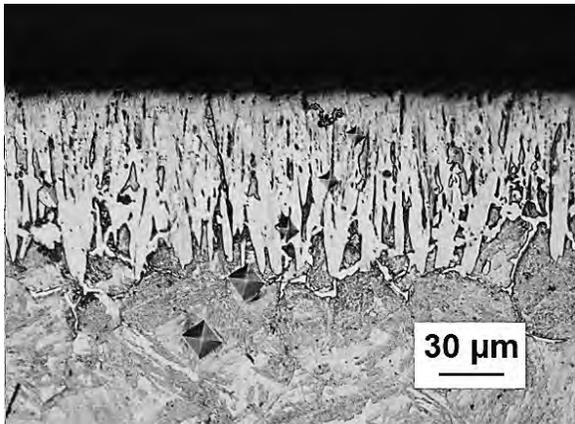
Temperatura= 1198 K



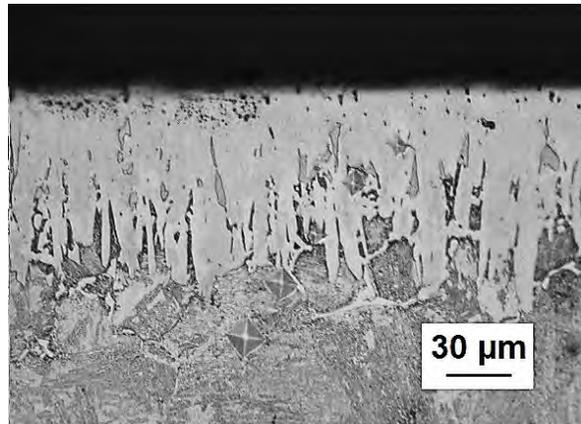
2 horas



4 horas

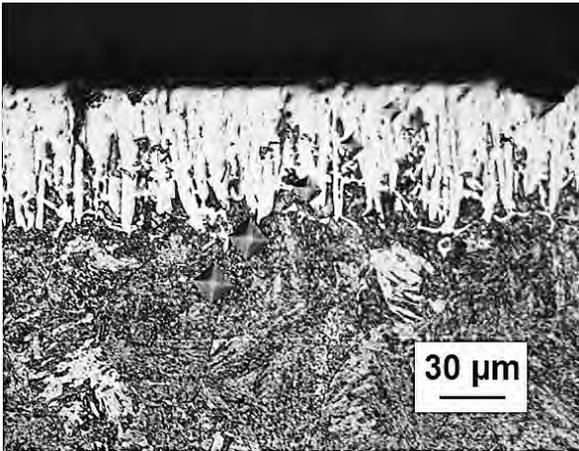


6 horas

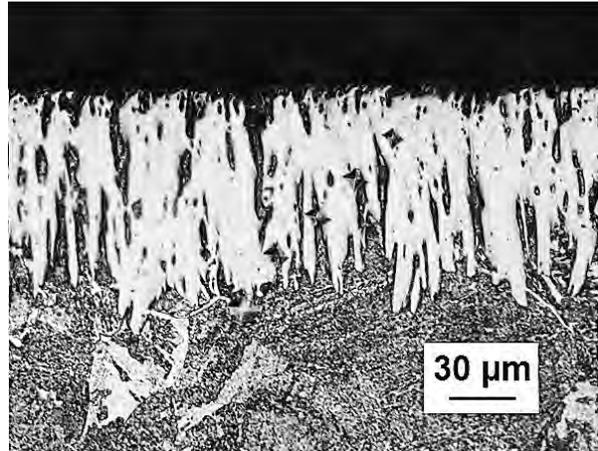


8 horas

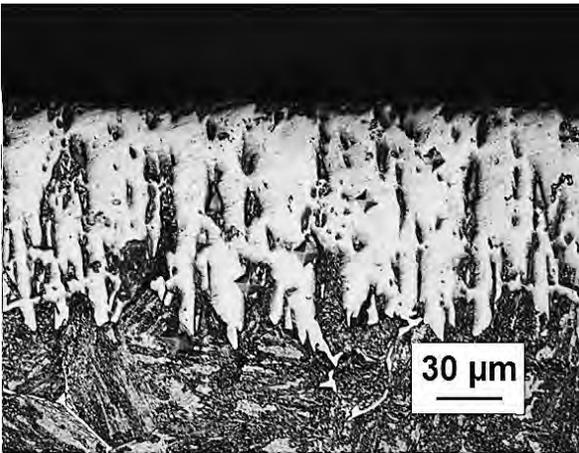
Temperatura= 1223 K



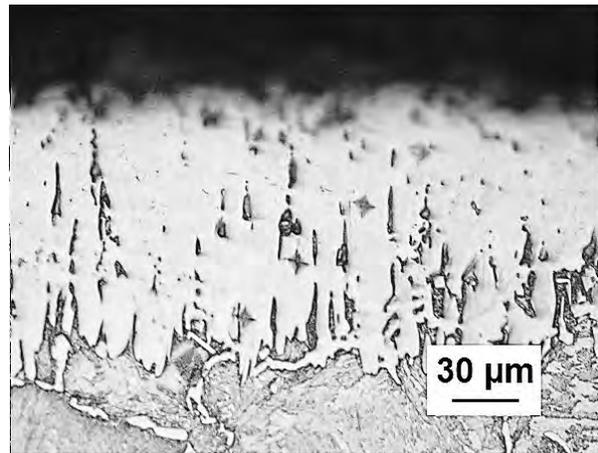
2 horas



4 horas



6 horas



8 horas