



"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

---

---

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TLALNEPANTLA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**"CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE UN ACERO AISI 12L14 ENDURECIDO  
SUPERFICIALMENTE POR DIFUSIÓN DE BORO"**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

**PRESENTA:**

**DIEGO ANTONIO ZAMARRIPA ZEPEDA**

**DIRECTOR: DR. OSCAR ARMANDO GÓMEZ VARGAS  
CO-DIRECTOR: DR. MARTÍN ORTIZ DOMÍNGUEZ**

**TLALNEPANTLA DE BAZ, ESTADO DE MÉXICO, A 25 DE ENERO DEL 2019.**



SEP

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Tlalnepantla

Tlalnepantla de Baz, Edo. de Mex., a **06/diciembre/2018**

OFICIO DEPI 200/12/2018

**C. DIEGO ANTONIO ZAMARRIPA ZEPEDA  
PRESENTE.**

En base a la normatividad de operación de los estudios de posgrado dentro del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica y de acuerdo a la reunión celebrada por el jurado para la revisión de la tesis **"CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE UN ACERO AISI12L14, ENDURECIDO SUPERFICIALMENTE POR DIFUSIÓN DE BORO"** nos permitimos hacer de su conocimiento que el dictamen de dicho jurado es:

**"SE APRUEBA LA TESIS PARA SU IMPRESIÓN"**

Sin más por el momento, quedo de Usted.

**ATENTAMENTE**  
**EXCELENCIA EN EDUCACIÓN TECNOLÓGICA®**  
"POR LA REALIZACIÓN TECNOLÓGICA DE MI PUEBLO"

  
**DR. OSCAR ARMANDO GÓMEZ VARGAS**  
**PRESIDENTE DEL CONSEJO DE LA**  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA.**

**Vo. Bo.**

  
**M.C. MIGUEL ANGEL PAREDES RUEDA**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE**  
**POSGRADO E INVESTIGACIÓN.**

C.c.p.- Dr. Gustavo Flores Hernández-Director.  
Ing. José Raúl Hernández Bautista-Subdirector Académico.  
Interesado.  
Archivo.

OAGV/MAPR/Isr.

  
CAMPUS TLALNEPANTLA  
Av. Instituto Tecnológico S/N  
Col. La Comunidad C.P. 54070

  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN DEL INSTITUTO  
TECNOLÓGICO DE TLALNEPANTLA  
CAMPUS ORIENTE  
Av. Hermilio Mena S/N,  
Col. Lázaro Cárdenas La Presa C.P. 54187



**SEP**  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Tlalnepantla

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Tlalnepantla de Baz, Edo. De México, 08 enero/2019

OFICIO No. DEPI 001/01/2019

**C. DIEGO ANTONIO ZAMARRIPA ZEPEDA  
PRESENTE.**

En base a la normatividad de operación de los estudios de posgrado dentro del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica y de acuerdo a la reunión celebrada por el jurado para la revisión de tesis **"CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE UN ACERO AISI2114 ENDURECIDO SUPERFICIALMENTE POR DIFUSIÓN DE BORO"**, nos permitimos hacer de su conocimiento que el dictamen de dicho jurado es:

**"SE APRUEBA LA TESIS PARA SU IMPRESIÓN"**

Sin más por el momento, quedo de Usted.

**ATENTAMENTE**

Excelencia en Educación Tecnológica®  
"Por la Realización Tecnológica de mi Pueblo"

**DR. OSCAR ARMANDO GÓMEZ VARGAS  
PRESIDENTE**



**DR. JOSÉ SOLÍS ROMERO  
SECRETARIO**

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIONES INSTITUTO  
TECNOLÓGICO DE TIALNEPANTLA

Martin

**DR. MARTÍN ORTÍZ DOMÍNGUEZ  
VOCAL**

**M.C. MIGUEL ANGEL PAREDES RUEDA  
SUPLENTE**



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE  
TIALNEPANTLA

Campus Centro: Av. Instituto Tecnológico S/N, Col. La Comunidad C.P. 54070  
Tlalnepantla de Baz, Estado de México. Tel. 55653261 / 53900209  
Campus Oriente: Av. Hermilo Mena S/N, Col. Lázaro Cárdenas, La Presa. C.P. 54187  
Tlalnepantla de Baz, Estado de México. Tel: 20624997

www.tlalnepantla.tecnm.mx



## **DEDICATORIA**

Dedico esta tesis a todos aquellos que siempre me han acompañado y me han brindado los mejores consejos.

A mi familia, mi mamá y hermanos que nunca han dudado de mí.

Especialmente a mi padre que siempre me acompañó en este camino que me enseñó que debo dar lo mejor de mí.

También a todas esas personas que participaron en mi educación.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis directores de tesis Dr. Oscar Armando Gómez Vargas y al Dr. Martin Ortiz Domínguez por su paciencia y apoyo incondicional en el desarrollo de este proyecto, gracias.

A todas las personas que me brindaron su valioso tiempo en el desarrollo profesional de mi trabajo, por su comprensión y apoyo a lo largo de la maestría.

A mis compañeros y amigos por su apoyo y por todas las lecciones profesionales que aprendimos juntos.

A mis profesores por su orientación y apoyo en mi educación a lo largo de la maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología por el apoyo económico durante mis estudios de maestría.

Al Instituto Tecnológico de Tlalnepantla a la división de estudios de posgrado e investigación por permitirme desarrollar mis estudios de maestría.

# ÍNDICE

<b>Contenido</b>	<b>Página</b>
Lista de figuras.....	VII
Lista de tablas.....	XIV
Resumen.....	XV
Abstract.....	XVI
Introducción.....	XVII
Antecedentes.....	XXII
Justificación.....	XXVII
Objetivo General.....	XXVIII
Objetivos Específicos.....	XXVIII
Metodología.....	XXIX
Estructura de la tesis.....	XXX
CAPITULO I.....	1
Estado del arte.....	1
1.1. Tratamientos termoquímicos.....	2
1.1.1. Etapas del proceso termoquímico .....	18
1.2. Difusión de átomos.....	23
1.2.1. Mecanismos de formación de las capas difusivas .....	26
Referencias.....	30
CAPITULO II.....	32
Tratamiento termoquímico de borurización.....	32

2.1	Generalidades del tratamiento termoquímico de borurización .....	33
2.2	Ventajas del tratamiento de borurización .....	34
2.3	Desventajas del tratamiento de borurización .....	36
2.4	Espesores de capa aconsejables dependiendo de la aplicación .....	37
2.5	Características mecánicas de las capas boruradas .....	39
2.5.1.	Resistencia al desgaste de las capas boruradas.....	41
2.6	Aplicación del tratamiento de borurización en pasta en herramientas de corte .....	41
2.6.1.	Comportamiento de los herramientas de corte endurecidos por borurización .....	43
2.7	Resistencia a la corrosión de las capas boruradas .....	46
2.8	Esfuerzos residuales producidos por el proceso de borurización .....	48
2.9	Influencia de los elementos de aleación en el crecimiento de las capas boruradas.....	49
	Referencias.....	60
	CAPITULO III .....	64
	Leyes de Fick.....	64
3.1.	Leyes de difusión por transferencia de masa.....	65
3.2.	Equilibrio .....	66
3.3.	La energía libre de Gibbs en aleaciones binarias .....	68
3.4.	Determinación de la frecuencia de saltos $w$ .....	77
3.5.	Relación de saltos atómicos con el coeficiente de difusión.....	79
	Referencias.....	89
	CAPITULO IV.....	91
	Espesor de las capas boruradas $Fe_2B$ , con dependencia en el tiempo y temperatura.....	91

4.1. Introducción.....	92
4.2. Modelo de difusión con dependencia en el tiempo .....	94
Referencias.....	113
 CAPITULO V.....	 118
Implementación del tratamiento termoquímico de borurización .....	118
5.1. Procedimiento experimental.....	119
5.1.1. Borurización en polvo .....	119
5.1.2. Preparación metalográfica.....	128
5.1.3. Difracción de rayos X.....	131
5.1.4. Medición de la capa borurada .....	136
Referencias.....	137
 CAPITULO VI.....	 139
Resultados y discusiones.....	139
6.1 Microscopía electrónica de barrido .....	140
6.1.1. Electrones retrodispersados (EDS) .....	142
6.1.2. Análisis de la difracción de rayos X .....	144
6.1.3. Etapas de crecimiento de los boruros de hierro (etapa 1 de crecimiento).....	145
6.1.4. Crecimiento de los cristales de Fe <sub>2</sub> B dentro del sustrato (etapa 2 de crecimiento) .....	151
6.1.5. Estimación de la energía de activación del boro.....	152
6.1.6. Validación experimental del modelo de difusión.....	158
Conclusiones .....	163
Referencias.....	164
Anexo.....	167

## LISTA DE FIGURAS

Contenido	Página
<b>Figura 1.1.</b> Clasificación general de los distintos tipos de tratamientos termoquímicos.	3
<b>Figura 1.2.</b> Durezas superficiales (unidades Vickers) obtenidas por diferentes métodos de endurecimiento superficial (Rodríguez G., 2010).	11
<b>Figura 1.3.</b> Ejemplos de componentes sometidos al proceso de borurado, a) cojinetes, b) anillos para las bombas de extracción de petróleo, c) émbolos para la industria del vidrio, d) válvulas de bola (Hernández A., 2010).	15
<b>Figura 1.4.</b> Concentración de esfuerzos residuales en la interfase de crecimiento FeB/Fe <sub>2</sub> B: (a) Grieta producida por un choque térmico y (b) Grieta producida por impacto mecánico-microindentación Vickers (M Ortiz Domínguez., 2013).	16
<b>Figura 1.5.</b> Reacciones en el medio saturante.	18
<b>Figura 1.6.</b> Reacciones en el límite de separación de las fases.	19
<b>Figura 1.7.</b> Difusión de átomos.	20
<b>Figura 1.8.</b> Esquema de la capa difusiva.	23
<b>Figura 1.9.</b> Mecanismos de difusión 1) Simple intercambio entre átomos vecinos, 2) Anillo de zener o intercambio cíclico, 4) Movimiento por vacantes, 5) Mecanismo mixto, 6) Movimiento “craudiónico”.	26
<b>Figura 1.10.</b> Diagrama de equilibrio y difusión.	28
<b>Figura 2.1.</b> Reacciones del sustrato con el medio borurante.	33
<b>Figura 2.2.</b> Prueba de microdureza Vickers de la sección transversal de un acero borurado AISI M2 endurecido a 1273 K con 8 h de tiempo de tratamiento (Campos-	

Silva, M. Ortiz-Domínguez, C. Tapia-Quintero, G. Rodríguez-Castro, M. Y. Jiménez-Reyes and E. Chavez-Gutierrez, 2012). 39

**Figura 2.3.** Micrografía de la sección transversal de un hierro Armco borurado. Microgrietas en la vecindad (Kulka M., Pertek A., Klimek L., 2006). 40

**Figura 2.4.** Buriles de acero AISI M2 recubiertas por pasta de carburo de boro para ser sometidas al tratamiento de borurización (Campos I., Farah M., López N., Bermúdez G., Rodríguez G., Villa Velázquez C., 2008). 42

**Figura 2.5.** Buriles fabricados de acero AISI M2 recubiertas por pasta de carburo de boro para ser sometidas al tratamiento de borurización (Campos I., Farah M., López N., Bermúdez G., Rodríguez G., Villa Velázquez C., 2008). 43

**Figura 2.6.** (a) Desgaste por flanco producido en un acero borurado grado herramienta con parámetros experimentales de 1173 K, 4 mm de espesor de pasta y una velocidad de corte de 60 m/min (5X), (b) Mismo perfil 10X, (c) Falla en la punta de la herramienta (20X) (Campos I., Farah M., López N., Bermúdez G., Rodríguez G., Villa Velázquez C., 2008). 45

**Figura 2.7.** Morfología aserrada de una capa borurada aislada por ataque con ácido clorhídrico durante 16 h (Walter Fichtl, 1981). 47

**Figura 2.8.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con una temperatura de tratamiento de 1123 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. 51

**Figura 2.9.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 4150, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. 52

**Figura 2.10.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1025, con

una temperatura de tratamiento de 1223 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. 53

**Figura 2.11.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1518, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. 54

**Figura 2.12.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 9840, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. 55

**Figura 2.13.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1026, con una temperatura de tratamiento de 1223 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. 56

**Figura 2.14.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI T1, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. 57

**Figura 2.15.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI O1, con tiempo de tratamiento de 6 h durante diferentes temperaturas de tratamiento: (a) 1123 K, (b) 1173 K, (c) 1223 K y (d) 1273 K. 58

**Figura 2.16.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI H13, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. 59

**Figura 3.1.** Adolf Fick (1829-1901). 65

<b>Figura 3.2.</b> Variación de la energía libre de Gibbs, el estado de equilibrio “A” está en equilibrio débilmente estable. La configuración “B” se encuentra en equilibrio inestable y la configuración “C” está en equilibrio fuertemente estable.	67
<b>Figura 3.3.</b> Energía libre del compuesto intersticial.	69
<b>Figura 3.4.</b> Variación de $G_1$ con composición $X_A$ ó $X_B$ .	70
<b>Figura 3.5.</b> Es la entropía del compuesto intersticial que aumenta al formar un mol de solución.	75
<b>Figura 3.6.</b> (D) Representación de la energía libre de red al momento de que un átomo se mueva de (A) a (C).	77
<b>Figura 3.7.</b> Representación esquemática de la difusión unidireccional de átomos en una red cristalina.	80
<b>Figura 3.8.</b> Consideración de un átomo intersticial en una celda cúbica cristalina.	81
<b>Figura 3.9.</b> Gráfica de pendiente de $\ln D$ vs. $1/T$ .	85
<b>Figura 3.10.</b> Esquematización de la segunda Ley de Fick.	86
<b>Figura 4.1.</b> Perfil de concentración de boro en la capa $Fe_2B$ .	96
<b>Figura 4.2.</b> Balance de masa de la fase $Fe_2B$ .	105
<b>Figura 4.3.</b> Descripción gráfica del método de Newton-Raphson.	110
<b>Figura 4.4.</b> Pendientes relativas respecto a cada temperatura de tratamiento.	112
<b>Figura 5.1.</b> Sección del lingote de acero AISI 12L14.	123
<b>Figura 5.2.</b> Probeta de acero AISI 12L14.	124
<b>Figura 5.3.</b> Dispositivo montador de probetas.	124
<b>Figura 5.4.</b> Pulidora Buehler.	125
<b>Figura 5.5.</b> Contenedor para tratamiento de borurización.	126

<b>Figura 5.6.</b> Mufla con atmósfera controlada para tratamiento termoquímico.	127
<b>Figura 5.7.</b> Pulidora Phoenix Beta.	129
<b>Figura 5.8.</b> Ataque químico.	129
<b>Figura 5.9.</b> Microscopio metalográfico marca Olympus GX51 ( <a href="http://www.apokromat.hu/_iserv/dlfiles/dl.php%3Fddl%3Dgx71-gx51-en.ver3.pdf">www.apokromat.hu/_iserv/dlfiles/dl.php%3Fddl%3Dgx71-gx51-en.ver3.pdf</a> ).	130
<b>Figura 5.10.</b> Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta ( <a href="https://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf">https://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf</a> ).	131
<b>Figura 5.11.</b> Difractómetro Inel, modelo EQUINOX 2000.	132
<b>Figura 5.12.</b> Esquematación de un difractómetro de rayos X.	133
<b>Figura 5.13.</b> Interferencias de acuerdo al ángulo de desviación.	134
<b>Figura 5.14.</b> Estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo de la fase Fe <sub>2</sub> B donde.	135
<b>Figura 5.15.</b> Medición de capas boruradas.	136
<b>Figura 6.1.</b> Fotomicrografías obtenidas con Microscopía Electrónica de Barrido en la sección transversal de las muestras boruradas del acero AISI 12L14 a la temperatura de 1173 K durante diferentes tiempos de tratamiento: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h, and (d) 8 h.	141
<b>Figura 6.2.</b> Micrografías SEM de las secciones transversales de la imagen de microestructura de microestructura de la capa de boruro AISI 12L14 obtenida a 1173 K con un tiempo de exposición de 8 h, (a) y (b) espectro EDS de la muestra borurada.	143
<b>Figura 6.3.</b> Difractograma del acero borurado AISI 12L14.	144
<b>Figura 6.4.</b> Muestra de hierro con un tiempo de tratamiento de 1 h a la temperatura de 1123 K en contacto con potencial químico de boro bajo (ver Tabla 6.1): (a)	

imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido de cristales de B<sub>4</sub>C (áreas oscuras) en la superficie del sustrato y cristales acirculares de Fe<sub>2</sub>B creciendo sobre la superficie del metal en las zonas de contacto B<sub>4</sub>C-metal; (b) detalles del crecimiento de los cristales Fe<sub>2</sub>B en (a), después de la remoción de las partículas de carburo de boro. 146

**Figura 6.5.** Direcciones y planos cristalográficos. 147

**Figura 6.6.** 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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>B 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  $0, 1/2, 1c$ . 148

**Figura 6.7.** 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<sub>2</sub>B dentro del sustrato. 149

**Figura 6.8.** Representación esquemática de las etapas del crecimiento termoquímico de los cristales Fe<sub>2</sub>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). 150

**Figura 6.9.** Micrografías con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de cristales Fe<sub>2</sub>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. 152

**Figura 6.10.** Espesor al cuadrado de la capa borurada Fe<sub>2</sub>B ( $v^2$ ) vs. Tiempo de borurización (t) para diferentes temperaturas. 153

**Figura 6.11.** Representación del tiempo de tratamiento. 155

**Figura 6.12.** Sección transversal de acero AISI 12L14 con  $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}=29.54$  min. 155

**Figura 6.13.** Las pendientes del gráfico de  $\ln D_{\text{Fe}_2\text{B}}$  vs  $1/T$  determinan la energía de activación  $Q_{\text{Fe}_2\text{B}}$ . 157

**Figura 6.14.** Fotomicrografías obtenidas con Microscopía Electrónica de Barrido en la sección transversal de las muestras boruradas del acero AISI 12L14 a la temperatura de 1173 K durante diferentes tiempos de tratamiento: (a) 2.5 h y (b) 3.5 h; a la temperatura de 1253 K durante diferentes tiempos de tratamiento: (c) 1.5 h y (d) 4.5 h. 160

## LISTA DE TABLAS

Contenido	Página
<b>Tabla 1.1.</b> Microdurezas (en unidades Vickers HV) de distintos materiales producidas por diferentes tratamientos térmicos y termoquímicos.	2
<b>Tabla. 1.2.</b> Punto de fusión y microdureza en diferentes fases de boruro de hierro formadas en diferentes materiales (Díaz del Castillo, F., 2007).	13
<b>Tabla. 1.3.</b> Aplicaciones industriales de diferentes aceros borurados (Rodríguez G., 2010).	14
<b>Tabla 2.1.</b> Comportamiento de herramientas endurecidas por el tratamiento de borurización en comparación con herramientas no tratadas termoquímicamente (ver Ecuación (2.1)).	46
<b>Tabla 5.1.</b> Composición química del acero AISI 12L14.	119
<b>Tabla 5.2.</b> Propiedades mecánicas del acero AISI 12L14.	121
<b>Tabla 6.1.</b> Potenciales químicos de carburo de boro (B <sub>4</sub> C).	145
<b>Tabla 6.2.</b> El parámetro de crecimiento normalizado al cuadrado y las constantes de crecimiento como una función de la temperatura de borurización.	154
<b>Tabla 6.3.</b> Coeficientes de difusión ( $D_{Fe_2B}$ ).	156
<b>Tabla 6.4.</b> Comparación de los espesores de capa obtenidos experimentalmente y los estimados por la Ecuación (6.2).	159
<b>Tabla 6.5.</b> Comparación de los espesores de capa obtenidos experimentalmente y los estimados por la Ecuación (6.2).	161

## Resumen

En este trabajo de investigación, se estudió la cinética de crecimiento de las capas  $\text{Fe}_2\text{B}$  formadas sobre la superficie de un acero borurado AISI 12L14, a través de la solución exacta de la segunda ley de Fick en el rango de temperaturas de 1123-1273 K para cada tiempo de tratamiento de 2, 4, 6 y 8 h. Las capas boruradas con morfología aserrada fueron obtenidas mediante el tratamiento termoquímico de borurización. Se estableció una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrato). Asimismo, se asumió que el crecimiento del espesor de las capas obedece la ley de crecimiento parabólico ( $v^2 = 4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}} t$ ) y con ello se pudo estimar el coeficiente de difusión del boro ( $D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ ). Para validar el modelo de difusión propuesto, se hizo una comparación de los espesores obtenidos experimentalmente y los estimados por el modelo de difusión para diferentes condiciones de tiempo y temperatura de tratamiento. Finalmente, la caracterización fisicoquímica se llevó a cabo mediante ensayos de microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), y difracción de rayos X (DRX).

## Abstract

In this work, it was proposed a diffusion model to estimate the boron diffusion coefficient in  $\text{Fe}_2\text{B}$  layers with a simple analytical solution of Fick's second law, during the powder pack-boriding process of AISI 12L14 in the temperature range 1123-1223 K for a treatment time of 2 h, 4 h, 6 h and 8 h. The boride layers with toothed morphology were obtained by the powder-pack boriding method. In the model of diffusion, established an equation of mass balance at the growth interface ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrate). In the diffusion model (transient), it was assumed that the growth of the boride layer obeys the parabolic growth law and under this assumptions, the diffusion coefficient can be estimated. The present model was extended to predict the thickness of each boride layers and verified experimentally for the different boriding conditions of AISI 12L14 steel. Finally, physicochemical characterization was carried out by Optical and Scanning Electronic Microscopy, Energy Dispersive Spectroscopy and X Ray Diffraction.

## Introducción

En el presente las tecnológicas necesitan disponer de materiales con elevadas prestaciones bajo condiciones de servicio críticas, así, por ejemplo, las matrices metálicas empleadas en los procesos metalúrgicos del trabajado en frío y en caliente de los metales, necesitan de una alta tenacidad y elevada dureza superficial, especialmente a alta temperatura. Generalmente los tratamientos térmicos superficiales tienen por objeto el endurecimiento de la superficie de los metales y, por consiguiente, el aumento de la resistencia al desgaste, conservando la ductilidad y tenacidad del núcleo. El endurecimiento superficial del acero se puede conseguir, fundamentalmente, mediante dos procedimientos: modificando la composición química de la superficie mediante la difusión de algún elemento químico (carbono, nitrógeno, boro, azufre, etc.) en cuyo caso se le conoce como tratamiento termoquímico o modificando sólo la microestructura de la superficie por tratamiento térmico, conociéndose entonces como tratamiento superficial. Los tratamientos termoquímicos aplicados al acero son aquellos en los cuales la composición de la superficie de la pieza se altera por la adición de carbono, nitrógeno u otros elementos.

Los tratamientos más comunes son: carburización, nitruración, carbonitruración y borurización. Estos procesos se aplican comúnmente a piezas de acero de bajo carbono para lograr una capa exterior dura, resistente al desgaste reteniendo un núcleo tenaz y dúctil. El término endurecimiento de capa superficial (case hardening) se usa frecuentemente para este tratamiento. Una razón principal para endurecer el acero es retardar el desgaste en superficies de soportes, al frotamiento y al límite de fatiga de la pieza que se trata, pero el acero templado es relativamente frágil y poco resistente a la fatiga y al choque. Por lo tanto, para obtener una alta resistencia junto con durabilidad es necesario endurecer las superficies exteriores seleccionadas de muchas partes de máquinas para soportar el desgaste, dejando

sus núcleos suaves, dúctiles y tenaces El temple superficial se realiza calentando la capa superficial del acero hasta una temperatura superior al punto crítico (para austenitización), y con el enfriamiento posterior a una velocidad superior a la crítica para obtención de la martensita. El objetivo fundamental del temple superficial es: aumentar la dureza superficial, la resistencia al desgaste y el límite de fatiga de la pieza que se trata. El núcleo de la pieza se conserva dúctil y tenaz y soporta las cargas de impacto. Los aceros de medio y alto carbono pueden endurecerse en la superficie por endurecimiento mediante flama, por inducción y en electrolito.

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

Aunque ya en la industria metalmeccánica existen procesos como la nitruración, carburización (cementación), carbonitruración, entre otros, la borurización de aceros ha tenido un desarrollo importante en los últimos años en muchos sitios del mundo, debido a que su implementación permite que las piezas puedan ser usadas en aplicaciones más exigentes particularmente en lo referente a su resistencia al desgaste y al posible incremento de su vida útil respecto a aquellas a las que se ha aplicado otro tipo de proceso termoquímico. La borurización consiste en la incorporación de boro en superficie formando boruros de elevada dureza. Son susceptibles de aplicarles el tratamiento de borurización todos los tipos de acero

excepto los de alto contenido en aluminio y silicio. Las piezas tratadas deberán templarse y revenirse después del tratamiento. La borurización es un tratamiento de endurecimiento superficial que se lleva a cabo en medios sólidos, líquidos y gaseosos. El propósito de este proceso es aplicarlo en la superficie de aleaciones ferrosas y no ferrosas para modificar sus propiedades químicas y mecánicas tales como la resistencia a la abrasión, desgaste, resistencia a la corrosión y límite de fatiga. Además de que es un proceso relativamente fácil de aplicar en la superficie de diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas, es por eso que surge un interés de emplear este proceso en diferentes aplicaciones industriales.

En la borurización se difunden átomos de boro y la subsecuente formación de fases boruradas de tipo  $(Fe, M) B$  y  $(Fe, M)_2 B_3$  donde M son los elementos de aleación presentes en el sustrato y que difunden en las capas de boruro de hierro. Este tratamiento también puede dar solución a numerosos problemas en servicios de materiales sometidos a estados de corrosión, desgaste y, lo que es más importante corrosión y desgaste al mismo tiempo. En el componente sometido a tratamiento de borurización, se pueden formar una  $(Fe_2B)$  o dos fases boruradas  $(FeB/Fe_2B)$ . Por ello, la estimación del espesor de la capa de boruro de hierro formada sobre la superficie del sustrato, permite la optimización y la automatización del proceso de borurización sólida, en donde el conocimiento de los parámetros experimentales es esencial (tiempo, temperatura de tratamiento y potencial químico).

El acero AISI 12L14 pertenece a los “aceros de alta maquinabilidad” en la serie de resulturados y refosforados, como se hace mención presenta alto grado de maquinabilidad la clave de esto es la adición de plomo como elemento aleante este le imparte lubricación que disminuye la fricción entre la herramienta y el acero, obteniendo altas velocidades de corte sin desgastar de manera considerable el filo de la herramienta de corte, prolongando su eficacia. Este acero por sus características fue diseñado para una fácil mecanización, por lo cual su aplicación

es para funcionar en tornos automáticos o maquinaria de alta velocidad donde se exige mucha maquinabilidad, se utiliza en la fabricación de piezas simples como coples y tuercas de baja resistencia. No es un acero muy soldable y tampoco es susceptible al temple.

Este tipo de aceros se emplea en:

- Tornillería



- Casquillos



- Bujes



- Acoples



En este trabajo de investigación se determina, el coeficiente de difusión del boro en la fase  $Fe_2B$  con dependencia en el tiempo para el acero borurado AISI 12L14, empleando la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento ( $Fe_2B$ /substrato). Finalmente se propone un modelo matemático que permite estimar el espesor de la capa de la fase borurada con dependencia en el tiempo, para optimizar y automatizar el tratamiento termoquímico de borurización.

## Antecedentes

El tratamiento termoquímico de borurización se utiliza para el endurecimiento superficial, en el cual átomos de boro son difundidos en un sustrato metálico para generar una capa de boruro(s) metálico(s) en la superficie del mismo, lo cual va a proporcionar una variedad de propiedades en la superficie, como alta dureza, elevada resistencia al desgaste y en muchos casos, un aumento de la resistencia a la corrosión, dando como consecuencia directa se obtiene que, en una gran cantidad de oportunidades, se incrementa el tiempo de vida del material del sustrato de tres a diez veces ( [Suwattananont N, 2004](#); [Davis, J. R., 2002](#)). Por todo lo anterior, el proceso de borurización se ha utilizado para sustituir en muchas aplicaciones a los tratamientos de carburización, nitruración y carbonitruración ([Suwattananont N, 2004](#); [Sinha, A. K. 1991](#)).

Sin embargo, solo las técnicas en pasta y en polvo son capaces de ser procesadas en varias aplicaciones, mientras que no se utiliza como líquido y gas debido a su alta toxicidad ([Suwattananont N, 2004](#)). El proceso de borurización puede ser aplicado en superficies regulares así como en un área específica de la superficie. El proceso puede proporcionar un procedimiento de bajo costo y productos de muy alta calidad, lo cual puede redituarse en algo muy benéfico en el área comercial. Además, el proceso de borurización puede ser combinado con otros tratamientos térmicos ó termoquímicos para producir capas de boruro de múltiples componentes los que pueden otorgar las mejores características en la superficie del material en cuestión. En la actualidad, se pueden obtener borurados mediante varias técnicas, las cuales se pueden dividir en tres categorías ([Suwattananont N, 2004](#)):

## Técnicas avanzadas

Hace unos años, se han conseguido grandes avances, para conseguir una capa superficial de boruro eficiente, en la superficie del sustrato, entre las que se pueden destacar:

- Modificación de la superficie por láser ([Suwattananont N, 2004; Kulka, M. & Pertek, 2003](#)), la cual se utilizó para formar una capa de boruro en aceros de medio carbono. Aunque este método reduce la dureza de la capa de boruros, también disminuye el gradiente de dureza entre la capa de boruro y el sustrato, dando como resultado el aumento de la resistencia al desgaste, en comparación a un método convencional.

- El reactor de lecho fluidizado ([Suwattananont N, 2004; Anthymidis, K. G., Stergioudis, E., & Tsipas, D. N., 2001](#)), se utilizó para realizar la borurización en aceros con el 0.5% en peso de carbono, aleaciones de níquel ([Suwattananont N, 2004; Anthymidis, K. G., Zinoviadis, P., Roussos, D. & Tsipas, D. N., 2002](#)) y otras aleaciones no ferrosas ([Suwattananont N, 2004; Anthymidis, K. G., Stergioudis, G., & Tsipas, D. N., 2002](#)). Por este método se pueden conseguir espesores aceptables y también buenas resistencias al desgaste y a la oxidación.

- Proceso de plasma de arco transferido. En esta técnica se utilizan boro y polvo de cromo, para formar recubrimientos de combinaciones boro-hierro ([Suwattananont N, 2004; Bourithis, L., Papaefthymiou, S. & Papadimitriou, G. D., 2002](#)), y boro-hierro-cromo ([Suwattananont N, 2004; Bourithis, L. & Papadimitriou, G. D., 2003](#)). En estos recubrimientos se logra obtener alta dureza y una excelente resistencia al desgaste.

- Sinterización de plasma por chispa (Suwattananont N, 2004; Yu, L. G., Khor, K. A & Sundararajan, G., 2002). Esta técnica ayudó a eliminar los inconvenientes del proceso de borurización asistido por plasma, que presenta un alto grado de porosidad. En el proceso de borurización asistido por plasma de metales, se utiliza una atmósfera controlada de  $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ , donde los parámetros del tratamiento permiten eliminar la porosidad en la capa de boruro (Suwattananont N, 2004; Cabeo, E. R., Audien, G., Biemer, S., Rie, K. -T. & Hoppe, S., 1999). Además, la activación mediante plasma de la atmósfera de  $\text{Ar-H}_2\text{-BF}_3$  se utilizó para disminuir la corrosión (Suwattananont N, 2004; Löbig, G. & Hunger, H. -J., 1997). En el proceso de borurización asistido por plasma, combinado con deposición física de vapor y deposición química de vapor (PVD, CVD por sus siglas en inglés), se ha alcanzado la deposición de una capa de boruro a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  (Suwattananont N, 2004; Yoon, J. H., Jee, Y. K. & Lee, S. Y., 1999; Davis, J. A., Wilbur, P. J., Williamson, D.L., Wei, R. & Vajo, J.J., 1998).

- La técnica de implantación de iones fue utilizada sobre fundiciones y acero para herramienta AISI M2, junto con una alta densidad de corriente, de energía baja, y la fuente de iones de haz amplio (Suwattananont N, 2004; Davis, J. A., Wilbur, P. J., Williamson, D.L., Wei, R. & Vajo, J.J., 1998). Este proceso proporciona una capa de boruro, más gruesa, y las temperaturas del borurado se encontraban alrededor de  $600^\circ\text{C}$  para las fundiciones, y  $700^\circ\text{C}$  para aceros temperaturas más bajas de lo que normalmente se utilizan en el proceso de borurización ( $800^\circ\text{C}$  -  $1100^\circ\text{C}$ ).

### **Técnicas convencionales de borurización**

Las nuevas formas para realizar el tratamiento de borurización, se han seguido empleando y estudiando las técnicas convencionales, como borurado en pasta, en polvo, y en baño de sales, pues por sus buenos resultados, aun son ampliamente usadas para ser aplicadas en varios materiales ferrosos, como son: Aceros aleados,

fundición nodular o dúctil, aceros inoxidables, y aceros de baja aleación base cromo etc. (Suwattananont N, 2004; Kulka, M. & Pertek, 2003).

### **Técnicas mixtas de borurización**

Los procesos de borurización mezclados con otro tipo de tecnologías de recubrimientos, han sido empleados ampliamente para mejorar sus propiedades, tales como la resistencia al desgaste, y a la corrosión, entre las cuales están (Suwattananont N, 2004; Kulka, M. & Pertek, 2003):

- Tratamiento combinado de borurado-cromizado, el cual pueden proporcionar, adicionalmente, un aumento en la resistencia a la oxidación a alta temperatura (Suwattananont N, 2004; Lee, S.Y., Kim, G.S & Kim, B.-S., 2004).

- El tratamiento de boro-nitrurado, este método ha sido estudiado por la combinación de dos tratamientos, el borurado en polvo, y el nitrurado en gas, lo cual proporciona boruros y nitruros, formándose una capa de boruro-nitruro de excelente adherencia y libre de poros (Suwattananont N, 2004; Maragoudakis, N. E., Stergioudis, G., Omar, H., Pavlidou, E. & Tsipas, D. N., 2002).

- El recubrimiento boruro- vanadio en aceros, que consiste en la termodifusión del vanadio seguido del boro (Suwattananont N, 2004; Gidikova, N., 1999).

- El boro-carbo-nitrurado, es un proceso de dos etapas de temperatura, en el cual se logró mejorar los posibles problemas de fragilización que pueden acompañar al proceso de borurización (Suwattananont N, 2004; Yan, P. X. & Su, Y. C., 1995). Las capas de difusión se pueden formar en aceros de bajo carbono, aleaciones de base níquel y cromo (Suwattananont N, 2004; Kulka M. & Pertek, A., 2003). A pesar de

que el boro-carbo-nitrurado, reduce la profundidad de la zona formada de boruro de hierro, también logra disminuir el gradiente de microdureza a través de la capa generada, de modo que se consigue disminuir la fragilidad de la capa de boruros.

- En el tratamiento de carburizado seguido del proceso de borurización, en aceros de medio-carbono, mediante este método se detectó que hubo un incremento en la resistencia al desgaste, y con ello un decremento en el gradiente de microdureza (Suwattananont N, 2004; Pertek, A. & kulka, M., 2003).

Por lo que, surgió la necesidad de estudiar el crecimiento de las fases boruradas a partir de diversas técnicas de caracterización. Diversos autores, presentan diferentes modelos de difusión para el tratamiento termoquímico de borurización, donde sugiere que las capas boruradas FeB y Fe<sub>2</sub>B obedecen a la ley de crecimiento parabólico (Lei, JKiang, Liu 1990), en estos modelos, el principal factor que limita el crecimiento de las capas es la difusión del boro; al graficar el espesor de la capa contra el tiempo de tratamiento, se observa una pendiente asociada a cada temperatura de tratamiento, por lo que se asume un tratamiento tipo Arrhenius. En este tipo de modelos se considera que las capas boruradas, empiezan su crecimiento instantáneamente, sin tomar en cuenta un periodo de incubación de los boruros (Brackman, Sommers, Mittemeijer, 1989). Por tal motivo es de gran importancia establecer los parámetros que intervienen en el proceso de la boruración, con el propósito de automatizar y optimizar el tratamiento termoquímico de boruración, (Keddam, Domínguez, Silvia, Trinidad, 2010).

## Justificación

La reducción de costos de operación y maximizar el rendimiento de maquinarias, el desgaste es muy relevante en los equipos. El desgaste es un gran enemigo en muchas de las industrias, pues con su acción tiende a retirar recursos prematuramente. Los ingenieros han comenzado una lucha contra él, a través de hacer análisis técnicos económicos.

El análisis del desgaste es complejo, interviniendo factores como dureza, tenacidad, estructura, composición química, modo y tipo de carga, velocidad, rugosidad de la superficie, distancia recorrida, corrosión presente, etc. Todo evento que incluya fricción tiene dos efectos negativos: el calor y el desgaste. Normalmente, no se producen fallas violentas, sino también como consecuencias de la reducción de la eficiencia de la operación, las pérdidas de potencia por la fricción, el consumo de lubricantes, y eventualmente el reemplazo de componentes desgastados y la obsolescencia de las máquinas en su conjunto.

El tratamiento de borurización, es una opción para el endurecimiento superficial de componentes mecánicos expuestos a desgaste. La pérdida de componentes por bajo rendimiento representa hasta 40% de la producción total, por lo que la viabilidad en sustitución de componentes, o mejora de superficies, representa una opción para el tratamiento de borurización. El acero estudiado en el presente trabajo, es empleado comúnmente en cigüeñales, engranes, ejes, válvulas y ruedas dentadas. También es utilizada en piezas forjadas, grado herramienta, llaves de mano, destornilladores, espárragos, árboles de levas, flechas de mecanismos hidráulicos, etc. La boruración de empaquetamiento en caja tiene sus ventajas de simplicidad y economía en comparación con otros procesos de endurecimiento superficial (carbonización, sulfinitización y nitruración). Por tal motivo es de gran importancia, controlar a los parámetros que intervienen en el proceso de borurización, que afectan crecimiento de las capas boruradas ( $Fe_2B$ ), con el fin de

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

## Objetivo general

Estimar el espesor de las capas boruradas ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) formadas en la superficie de un acero AISI 12L14, a través de la solución de la segunda ley de Fick con dependencia en el tiempo; y la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento ( $\text{Fe}_2\text{B}/\text{substrato}$ ), para optimizar y automatizar el tratamiento termoquímico de borurización de empaquetamiento en caja.

## Objetivos específicos

A) Deducir la primera ( $J_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) = -D_{\text{Fe}_2\text{B}} \partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial x$ ) y segunda ( $\partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial t = D_{\text{Fe}_2\text{B}} \partial^2 C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial x^2$ ) ley de Fick, empleando las técnicas de básicas de cálculo diferencial e integral, para emplearse en la ecuación de balance de masa.

B) Implementar una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento ( $\text{Fe}_2\text{B}/\text{substrato}$ ), a través de la primera ley de Fick ( $J_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) = -D_{\text{Fe}_2\text{B}} \partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) / \partial x$ ), para determinar el parámetro de normalización ( $\varepsilon$ ) de la interfaces de crecimiento ( $\text{Fe}_2\text{B}/\text{substrato}$ ) y el coeficiente de difusión del boro de la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$ , como función de las temperaturas de tratamiento ( $D_{\text{Fe}_2\text{B}} = D_0 \exp(-Q / RT)$ ).

C) Comparar los valores experimentalmente de los espesores de capa borurada con los obtenidos por el modelo matemático propuesto, para optimizar y automatizar el proceso termoquímico.

## **Metodología**

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

- A) Preparación de las muestras de acero AISI 12L14.
- B) Aplicación del tratamiento termoquímico de borurización, que consiste en la variación de los parámetros experimentales tales como el tiempo (2, 4, 6, y 8 h) y temperatura de tratamiento (1123, 1173, 1223 y 1273 K).
- C) Preparación metalográfica de las probetas boruradas, las cuales se montan en dispositivos especiales, los cuales poseen varios objetivos: mejorar la manipulación, mayor agarre y evitar la formación de las caras en la probeta al momento de devastar.
- D) Efectuar el ataque químico para revelar la microestructura incluyendo defectos y fases presentes.
- E) Con el propósito de verificar la fase presente ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) sobre la capa borurada. Se realizará un análisis por Difracción de Rayos X.

- F) Medición de la profundidad de los frentes de crecimiento de las capas boruradas formadas en la superficie del acero AISI 12L14, para diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento, empleando el software MSQ Plus 6.5.
  
- G) Determinación de las pendientes de crecimiento a partir del grafico del espesor al cuadrado de la capa borurada en contra del tiempo de tratamiento ( $v^2$  vs. t).
  
- H) Caracterización mecánica, se llevará a cabo empleando pruebas de microdureza con un microdurómetro Vickers, para evaluar el gradiente de dureza a lo largo de la capa borurada.

## **Estructura de la tesis**

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

En el segundo capítulo se deducen las ecuaciones fundamentales de Fick. Las leyes de Fick describen el flujo de partículas o de calor que tienden a homogeneizar la disolución y uniformizar la temperatura. El flujo homogeneizador da lugar al movimiento azaroso de partículas el cual se identifica con el segundo principio de la

termodinámica. Los procesos físicos de difusión pueden ser vistos como procesos físicos irreversibles en sistemas de difusión de materia y energía, en donde se encuentran involucrados términos como; gradientes de concentración, temperatura de una sustancia, flujos de energía o de calor y un coeficiente de difusión específico de cada sustancia o conductividad térmica en el caso específico del calor.

En el capítulo tres se propone un modelo de difusión para estimar el crecimiento de la capa Fe<sub>2</sub>B en el acero AISI<sup>1</sup> 12L14, el cual se denominan “modelo transitorio” por la dependencia en el tiempo. Para su resolución se emplea la ecuación de la segunda ley de Fick con dependencia en el tiempo ( $\partial C^{Fe_2B}(x,t) / \partial t = D_{Fe_2B} \partial^2 C^{Fe_2B}(x,t) / \partial x^2$ ). Posteriormente, se propone una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento (Fe<sub>2</sub>B/sustrato) considerando la diferencia entre el flujo de entrada y flujo de salida. En el capítulo cuatro, se relata la parte experimental, en el cual se habla de la caracterización de las probetas antes y después de aplicar el tratamiento termoquímico considerando los parámetros experimentales (tiempo, temperatura y potencial químico del medio borurante).

En el capítulo cinco se presenta la estimación del crecimiento de la capa borurada (Fe<sub>2</sub>B) en el acero AISI 12L14, con el modelo con dependencia en el tiempo. Asimismo, se hace una comparación de los resultados obtenidos por el modelo de difusión, con la finalidad de evaluar si el tratamiento es realmente efectivo, para poder ser aplicado a este tipo de aceros, usando el tratamiento de borurización base polvo como medio de aporte, y poder vislumbrar la posibilidad de aplicación que tendrían estos aceros a nivel industrial. Caracterización mecánica, se llevará a cabo empleando pruebas de microdureza con un microdurómetro Vickers, para evaluar el gradiente de dureza a lo largo de la capa borurada.

---

<sup>1</sup> AISI Siglas en inglés de American Iron and Steel Institute.

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

## Referencias

- Suwattananont N., (2004), *Thesis: "Surface treatment of ferrous alloys with boron"*, Faculty of New Jersey Institute of Technology. New Jersey EE.UU.
- Davis, J. R., (2002), *Boriding in Surface hardening of Steels—Understanding the basics*, Ohio: ASM International, 213–226.
- Sinha, A. K., (1991), *Boriding (Boronizing). Heat Treatment*, ASM Handbook. Ohio: ASM International, Vol. 4; 437–447.
- Stewart, K., (1997), *Boronizing Protect Metals Against Wear*, *Adv. Mater. Process*; 155(3), 23–25.
- Kulka, M. & Pertek, A., (2003), *Microstructure and properties of boride 41Cr4 steel after surface modification with re-melting*, *Appl. Surf. Sci.* 214; 278-288.
- Anthymidis, K. G., Stergioudis, E., & Tsipas, D.N., (2001), *Boriding in a fluidized bed reactor*, *Mater. Lett.*, 3; 303-311.
- Anthymidis, K. G., Zinoviadis, P., Roussos, D. & Tsipas, D.N., (2002), *Boriding of Nickel in a fluidized bed reactor*, *Mater. Res. Bull.*, 37; 512-522.
- Anthymidis, K. G., Stergioudis, G., & Tsipas, D.N., (2002), *Boride coatings on nonferrous materials in a fluidized bed reactor and their properties*, *Sci. Technol. of Surf. Sci.*, 200; 203-218.
- Bourithis, L., Papaefthymiou, S. & Papadimitriou, G.D., (2002), *Plasma transferred arc boriding of a low carbon steel: microstructure and wear properties*, *Appl. Surf. Sci.*, 200; 203-218.

- Bourithis, L. & Papadimitriou, G.D., (2003), *Boriding a plain carbon steel with the plasma transferred arc process using boron and chromium diboride powders: microstructure and wear properties*, Mater. Lett., 157; 1835-1839.
- Yu, L.G., Khor, K.A & Sundararajan, G., (2002), *Boriding of mild steel using the spark plasma sintering (SPS) technique*, Surf. Coat. Technol., 157; 226- 230.
- Cabeo, E.R., Iudien, G., Biemer, S., Rie, K. -T. & Hoppe, S., (1999), *Plasmaassisted boriding of industrial components in a pulsed d.c. glow discharge*, Surf. Coat. Technol, 116-119; 229-233.
- Löbig, G. & Hunger, H. -J., (1997), *Generation of boride layers on steel and nickel alloys by plasma activation of boron trifluoride*, Thin Solid Films, 310; 244-250.
- Batsch, K. & Leonhardt, A., (1999), *Formation of iron boride layers on steel by d.c.-plasma boriding and deposition processes*, Surf. Coat. Technol., 116-119; 386-390.
- Yoon, J. H., Jee, Y. K. & Lee, S. Y., (1999), *Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304*, Surf . Coat. Technol., 112; 71-75.
- Davis, J. A., Wilbur, P. J., Williamson, D. L., Wei, R. & Vajo, J. J., (1998), *Ion implantation boriding of iron and AISI M2 steel using a high-current density, low energy, broad-beam ion source*, Surf. Coat. Technol., 103-104; 52-57.
- Lee, S. Y., Kim, G.S & Kim, B.-S., (2004), *Mechanical properties of duplex layer formed on AISI 403 stainless steel by chromizing and boronizing treatment*, Surf. Coat. Technol., 177-178; 178-184.
- Maragoudakis, N. E., Stergioudis, G., Omar, H., Pavlidou, E. & Tsipas, D. N., (2002), *Boro-Nitriding of steel US 37-1*. Mater. Lett., 57; 949-952.

Gidikova, N., (1999), *Vanadium boride coatings on steel*, Mater. Sci. Eng. A, 278; 181-186.

Yan, P. X. & Su, Y. C., (1995), *Metal surface modification by B-C-N in a two temperature- stage process*, Mater, Chem. Phys., 39; 304-308.

Kulka M. & Pertek, A., (2003), *Characterization of complex (B+C+N) diffusion layers formed on chromium and nickel-based low-carbon steel*, Appl. Surf. Sci., 218; 114-123.

Pertek, A. & kulka, M., (2003), *Two-step treatment carburizing followed by boriding on medium-carbon steel*, Surf. Coat technol., 173; 309-314.

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

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

Kaddam, M., Ortiz, M., Campos, I. and Trinidad, J. M., (2010), *A simple model for the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B iron boride on pure substrate*, Applied Surface science 256; 3128-3132.

# **CAPITULO I**

## **Estado del arte**

En el presente capítulo se hace una descripción muy precisa de los tratamientos termoquímicos, los principales procesos que se realizan para mejorar las propiedades en la superficie, los diversos sustratos utilizados para tales fines. Incluyendo también los antecedentes del proceso de borurización, los principales procedimientos utilizados para realizar el proceso de borurización desde técnicas nuevas y novedosas, pasando por las técnicas convencionales, y terminando con técnicas en las cuales se combinan la borurización con algún otro tratamiento termoquímico.

## 1.1. Tratamientos termoquímicos

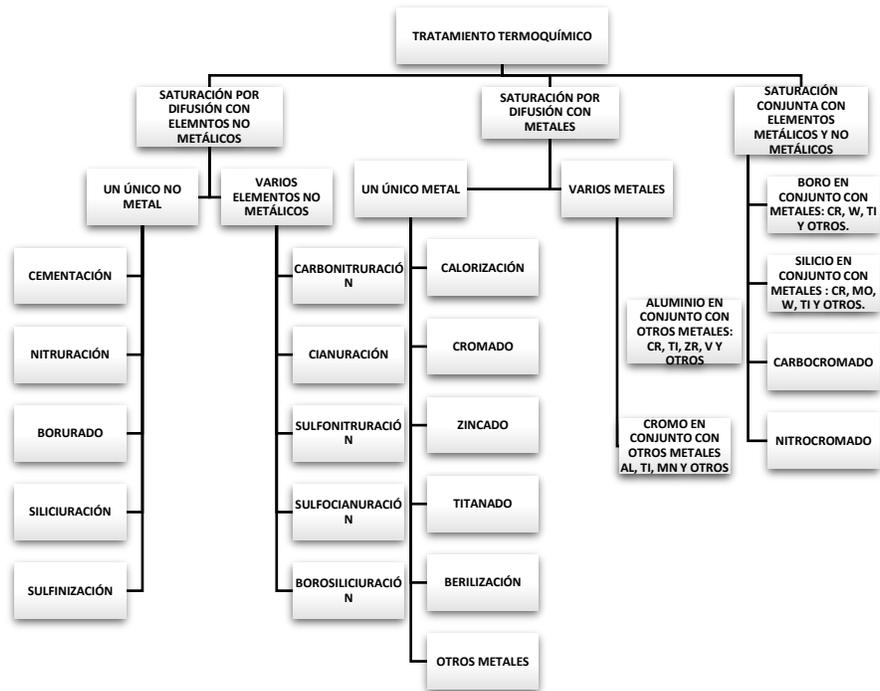
En la actualidad se pone de manifiesto los recursos de disponer de materiales con características específicas, para condiciones de servicio cada vez más críticas. Así, por ejemplo, las matrices metálicas empleadas en los procesos metalúrgicos del trabajado en frío y en caliente de los metales, necesitan de una alta tenacidad y elevada dureza superficial, especialmente a alta temperatura. El endurecimiento superficial del acero se puede conseguir, fundamentalmente, mediante dos procedimientos: modificando la composición química de la superficie mediante la difusión de algún elemento químico (carbono, nitrógeno, azufre, boro, aluminio, zinc, cromo, etc.) en cuyo caso se le conoce como tratamiento termoquímico, o modificando sólo la microestructura de la superficie por tratamiento térmico, conociéndose entonces como tratamiento térmico superficial. Cualquiera de estas dos formas de endurecimiento puede proporcionar altos niveles de dureza (ver Tabla 1.1).

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

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

Los tratamientos termoquímicos aplicados al acero son aquellos en los cuales la composición de la superficie de la pieza se altera por la adición de carbono,

nitrógeno, boro u otros elementos. Los tratamientos más comunes en la industria internacional, son: carburización, nitruración, carbonitruración y borurización (Díaz del Castillo F, 2007) (ver Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Clasificación general de los distintos tipos de tratamientos termoquímicos.

Estos tratamientos implican una alteración de la composición química de la capa superficial del metal tratado, debido a la difusión de átomos de un medio circundante hacia el interior del metal, y dependen de varios factores, como son: temperatura, tiempo, concentración del medio circundante, concentración inicial de la pieza, etc., Así como del control de las variables anteriores. Los tratamientos termoquímicos se utilizan cuando se requiere asegurar una determinada profundidad y zonificación de la capa endurecida. El carbono, el nitrógeno y el boro, en razón de su pequeño tamaño (capaces de ser alojados en huecos intersticiales), son los elementos más usados para endurecer un acero, por lo que se utilizan ampliamente en este tipo de tratamientos (Latjin, Yu, Arzamasow B., 1987).

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

- **Carburización (cementación)**

Es un tratamiento termoquímico que se realiza al carburar una capa superficial de una pieza de acero, rodeándola de un producto carburante y calentándola a una temperatura adecuada mediante difusión, modificando su composición, impregnando la superficie y sometiéndola a continuación a un tratamiento térmico, un temple y un revenido, quedando la pieza con buena tenacidad en el núcleo y con mucha dureza superficial. El objetivo de la cementación es que en el templado del acero proporciona dureza a la pieza, pero también fragilidad. Por el contrario, si no se temple el material no tendrá la dureza suficiente y se desgastará. Para conservar las mejores cualidades de los dos casos se utiliza la cementación, que endurece la superficie de la pieza sin modificación del núcleo, dando lugar así a una pieza formada por dos materiales, la del núcleo de acero con bajo índice de carbono, tenaz y resistente a la fatiga, y la parte de la superficie, de acero con mayor concentración de carbono, más dura, resistente al desgaste y a las deformaciones, siendo todo ello una única pieza compacta.

Consiste en recubrir las partes a cementar de una materia rica en carbono, llamada cementante, y someterla durante varias horas a altas temperatura de 900°C. En estas condiciones es cuando tiene mayor capacidad de disolución el carbono, que irá penetrando en la superficie que recubre a razón de 0.1 a 0.2 milímetros por hora de tratamiento. Una vez absorbido por la capa periférica del acero, comienza el proceso de difusión del carbono hacia el interior de la pieza (el espesor de la capa cementada depende de la temperatura y del tiempo que dure la operación). La pieza así obtenida se le da el tratamiento térmico 3 correspondiente, de temple y revenido, y cada una de las dos zonas de la pieza, adquirirá las cualidades que corresponden a su porcentaje de carbono. En ocasiones se dan dos temples, uno homogéneo a toda la pieza y un segundo temple que endurece la parte exterior. La cementación

encuentra aplicación en todas aquellas piezas que tengan que poseer gran resistencia al choque y tenacidad junto con una gran resistencia al desgaste, como es el caso de los piñones, levas, ejes, etc. Podemos diferenciar tres tipos de materiales cementantes:

- Sólidos.
- Líquidos.
- Gaseosos.

Sólidos. Para la cementación en medio sólido, las piezas limpias y libres de óxidos se colocan en la mezcla de cementación, dentro de cajas de chapas de acero soldadas y selladas. Estas cajas se cargan luego al horno de cementación, y se mantienen ahí durante varias horas a una temperatura entre 900°C y 950°C aproximadamente, hasta obtener la profundidad de la capa de difusión deseada. Como mezcla de cementación se puede utilizar la de 70% a 80% de carbón vegetal finalmente pulverizado, con un 20% a 30% de alguno de los siguientes carbonatos: carbonato de bario ( $\text{BaCO}_3$ ), carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) o carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) que actúan como catalizador y que contribuyen al desprendimiento del carbono en estado elemental, necesario para la cementación.

Para sellar la tapa de la caja de cementación puede utilizarse una masilla hecha con arena de fundición mezclada con silicato de sodio (vidrio soluble). Los equipos utilizados para la cementación sólida son cajas donde se cementa con mezcla cementante que rodea a la pieza en un recipiente cerrado, el cual se calienta a la temperatura adecuada durante el tiempo requerido y luego se enfría con lentitud. Este equipo no se presta para alta producción, siendo sus principales ventajas su economía, eficiencia y la no necesidad de una atmósfera preparada. En realidad, el agente cementante son los gases, que ésta pasta rodea al material que desprende cuando se calienta en el horno.

Líquidos. Para la cementación en medio líquido, las piezas se introducen en un baño de sales fundidas a 950°C aproximadamente, constituidas por una sal base generalmente cloruro o carbonato de sodio, con adición de una sal aportadora de carbono, cianuro de sodio o de potasio y de una sal activante, cloruro de bario, mezclados en porcentajes adecuados, según los resultados que se deseen obtener. La presencia de nitrógeno en los cianuros provoca también la formación de productos de reacción (nitruros) de elevada dureza pero limitados a una finísima capa exterior.

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

- **Nitruración**

Es un tratamiento térmico utilizado para el endurecimiento superficial de algunas piezas, principalmente aceros. Es especialmente recomendable para aceros aleados con cromo, vanadio, aluminio, wolframio y molibdeno, ya que forman nitruros estables a la temperatura de tratamiento. Son estos nitruros los que proporcionan la dureza buscada. Durante la nitruración, la pieza sometida ve aumentada su dureza superficial mediante el aporte de nitrógeno a la misma en una atmósfera nitrurante, principalmente compuesta de vapores de amoníaco descompuesto en nitrógeno e hidrógeno. En esta descomposición, el nitrógeno, más denso que el hidrógeno, se desplaza hacia la zona inferior de la cámara,

entrando en contacto con la pieza y formando nitruros de hierro (compuesto duro y frágil) en su superficie.

La penetración de este tratamiento es muy lenta, del orden de un milímetro de espesor por cada 100 horas de duración, aunque después de esto, la pieza no precisará de temple. Este tratamiento se realiza normalmente en hornos eléctricos a temperaturas aproximadas de 500°C, por cuya cámara circula el gas de amoníaco. Tanto la temperatura como la concentración del gas en amoníaco, deben mantenerse constante durante todo el proceso. Además, en caso de existir alguna parte de la pieza que no se desee nitrurar, se introducen dichas partes en una solución de estaño y plomo al 50%, que evitará que la atmósfera de nitrógeno les afecte. La preparación previa al proceso consistirá en la limpieza de la pieza mediante, por ejemplo, ultrasonidos en un baño de alcohol.

También se purgará la atmósfera del horno durante su calentamiento, haciendo circular un caudal de nitrógeno con un volumen igual a 100 veces el volumen del horno. Así, se asegura la eliminación de la humedad absorbida en el tubo de cerámica, y si se introduce la muestra en el horno durante la fase de calentamiento, pero fuera de la zona caliente, se aprovechará dicho caudal para eliminar también la posible humedad existente en ella. Para la mejor manipulación de la muestra, se introducirá previamente en una caja de aluminio. Cuando el horno alcance la temperatura de tratamiento, se mueve la pieza a la zona caliente evitando la contaminación de la atmósfera del horno, y se procede a la aplicación del tratamiento. Una vez se haya aplicado el tratamiento completo, el enfriamiento se hará siempre bajo una atmósfera controlada para evitar la contaminación superficial u oxidación de la pieza.

La nitruración se aplica principalmente a piezas que son sometidas regularmente a grandes fuerzas de rozamiento y de carga, tales como pistas de rodamientos, camisas de cilindros, etc. Estas aplicaciones requieren que las piezas tengan un núcleo con cierta plasticidad, que absorba golpes y vibraciones, y una superficie de

gran dureza que resista la fricción y el desgaste. Las piezas que se hayan pasado por un proceso de nitruración se pueden usar en trabajos con temperaturas de hasta 500°C (temperatura de nitruración), temperatura a la cual el nitrógeno comienza a escaparse de la pieza, eliminando los efectos de la nitruración y disminuyendo la dureza de la pieza.

Podemos diferenciar cuatro tipos de nitruración:

- Nitruración gaseosa
- Nitruración líquida
- Nitruración sólida
- Nitruración iónica

Nitruración gaseosa. La nitruración gaseosa se realiza en hornos de atmósfera controlada en los que la pieza se lleva a temperaturas entre 500°C y 575°C en presencia de amoníaco disociado. Este proceso se basa en la afinidad que tiene los elementos de aleación del acero por el nitrógeno procedente de la disociación del amoníaco.

Nitruración en baño de sales. La nitruración en baño de sales se realiza a la misma temperatura que la nitruración gaseosa, entre 500°C y 575°C. Para ello se introduce la pieza en un baño de sales fundidas compuesto por cianuros (CN-) y cianatos (CON-) en estado fundido. Durante este tratamiento, el material absorbe C y N del baño. Dadas las bajas temperaturas a las que se opera, la carburación es muy pequeña, dando paso a la nitruración. Así, se forma una capa cuya composición química es de un 25% de carburos y de un 75% de nitruros de hierro.

Nitruración sólida. En la nitruración sólida las piezas se colocan cubiertas por una pasta se sustancia nitrurante que se eleva a una temperatura entre 520°C y 570°C durante 12 horas.

Nitruración iónica o por plasma. Es un tipo de nitruración gaseosa dirigida a aumentar la velocidad de difusión del nitrógeno y reducir el tiempo de tratamiento. Se realiza dentro de un reactor donde se ha hecho vacío antes de introducir los gases de nitruración. Estableciéndose un circuito eléctrico en el que la pieza a nitrurar es el ánodo, por efecto del calor, el nitrógeno molecular se descompone e ioniza. Con ello se produce la difusión del nitrógeno por la superficie y la consiguiente formación de nitruros. Otros gases presentes y que actúan como soporte son el gas carburante, argón, etc.

- **Carbonitrurado**

Es un procedimiento que se emplea para endurecer superficialmente el acero, en este tratamiento termoquímico se promueve el enriquecimiento superficial simultáneo con carbono y nitrógeno, con el objetivo de obtener superficies extremadamente duras y un núcleo tenaz, sumado a otras propiedades mecánicas como resistencia a la fatiga, resistencia al desgaste y resistencia a la torsión. Una ventaja significativa es que presenta muy poca deformación debido a que el nitrógeno absorbido en el proceso disminuye la velocidad crítica de temple del acero. En este proceso se consiguen capas hasta de 1.5 mm, en nuestro caso lo hacemos en hornos de atmósfera controlada.

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

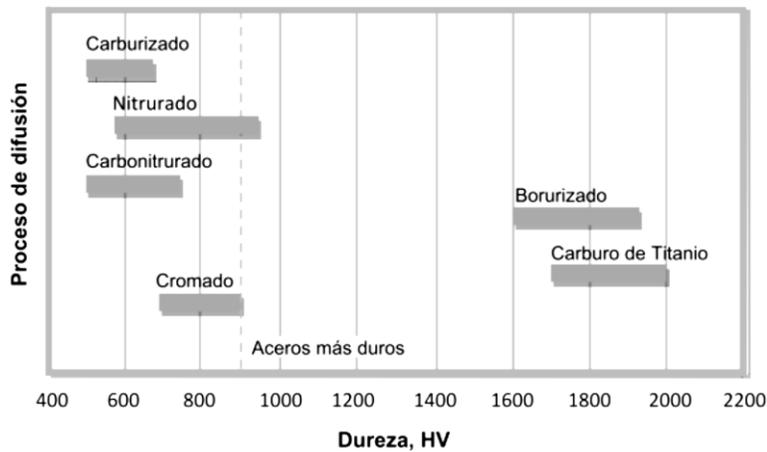
- Carbonitruración por encima de A1 (750°C a 850°C)

- Carbonitruración por debajo de A1 (700°C a 750°C)

- **Borurización**

El borurado tiene una historia que comienza en el año de 1895 cuando H. Moissan sugirió que los aceros podrían ser borurados. Posteriormente, en Rusia se llevó a cabo la primera aplicación de un tratamiento de difusión de boro empleado en maquinaria de perforación de pozos profundos. Actualmente, es posible producir boruros en la superficie de diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas mediante el empleo de diversas técnicas (Bravo D., 2010). La borurización ha sido implementada en México a partir del año de 1997.

La automatización y optimización del proceso de borurado, representa un área de oportunidad para su aplicación en la industria de tratamientos termoquímicos en México (Bravo O., 2010). Los primeros aceros endurecidos bajo el método de borurado en México fueron aceros comerciales principalmente en la industria de herramientas de corte, maquinaria, para la construcción y en la industria alimenticia (López N., 2008). El tratamiento termoquímico de borurado es un proceso termoquímico relativamente nuevo que ha encontrado una gran aceptación debido a sus principales ventajas que son su alta resistencia al desgaste y su elevada dureza en la superficie, respecto a los demás tratamientos termoquímicos superficiales existentes (Figura 1.2). Además de que es un proceso relativamente fácil de aplicar en la superficie de diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas, es por eso que surge un interés de emplear este proceso en diferentes aplicaciones industriales.



**Figura 1.2.** Durezas superficiales (unidades Vickers) obtenidas por diferentes métodos de endurecimiento superficial (Rodríguez G., 2010).

La borurización es un proceso termoquímico superficial de endurecimiento que consiste en la saturación de boro en superficies de materiales ferrosos y no ferrosos. El proceso implica el calentamiento de un material limpio a un rango de temperaturas que van desde 700 hasta 1000°C con un tiempo de tratamiento que oscila entre 1 y 12 horas para métodos en polvo, y en el caso de borurización en pasta los tiempos de tratamiento fluctúan entre 1 y 8 horas. Este tipo de procesos se aplica para poder elevar la dureza en la superficie y así mejorar las propiedades mecánicas del material como puede ser la resistencia a la corrosión, desgaste, abrasión y fatiga. Durante la borurización, al difundirse el boro en un material ferroso se espera la formación de boruros en dos fases conocidas como FeB y Fe<sub>2</sub>B dependiendo del potencial de boro que rodea al sustrato.

Dichas fases están constituidas por microestructuras cristalinas, ortorrómbica y tetragonal centrada en el cuerpo respectivamente. Los cristales tienen un crecimiento preferencial hacia donde encuentran menor resistencia de crecimiento, es decir, perpendicular al sustrato, produciendo una morfología aserrada en la capa borurizada particularmente en aceros de bajo a medio carbono. La morfología, crecimiento y composición de las fases de la capa borurizada puede ser influenciada

por materiales aleantes presentes en el sustrato; por ejemplo, los dientes de boruros de la capa presente disminuyen conforme se incrementa el contenido de cromo y níquel presente en el acero. La microdureza de la capa también depende de la composición y estructura de la misma, así como de la composición del material base (Sinha, A. K., 1991).

Los medios de difusión que se emplean son sólidos, líquido y gaseoso (mezclas de polvos, sales y óxidos fundidos, medios gaseosos y a base de pastas). Dentro de la industria el medio sólido es el más utilizado por razones tanto tecnológicas, como económicas. En el medio sólido uno puede seleccionar entre la tecnología de pasta o de polvo. Se sugiere utilizar el medio a base de pasta cuando se requiere disminuir el trabajo manual utilizado en la borurización en polvo, esto ofrece ventajas al trabajar con altos volúmenes de piezas. El medio a base de pasta es recomendable para tratamientos selectivos, además de que permite la obtención de capas superiores que en tratamientos similares de endurecimiento (Galibois A., Boutenko O., Voyzelle B., 1980).

Una de las principales ventajas de las capas boruradas es que pueden alcanzar grandes valores de dureza (entre 1800-2000 HV), mantenidos a altas temperaturas (ver Tabla 1.2). La dureza de las capas boruradas producidas en aceros al carbono es mucho mayor que las producidas por cualquier otro tratamiento superficial convencional (nitruación o carburización). La combinación de su alta dureza superficial y bajo coeficiente de fricción en la superficie de la capa, nos da contribuciones importantes para combatir la abrasión, corrosión, adhesión y fatiga.

Metal base	Fases de la capa borada	Microdureza de la capa en Kg/mm <sup>2</sup>	Punto de fusión
Fe	FeB	1900-2100	1390
	Fe2B	1800-2000	
Co	CoB	1850	
	Co2B	1500-1600	
	Co3B	700-800	
Co-27,5Cr	CoB	2200 (100g)	
	Co2B	1550 (100g)	
	Co3B	700-800	
Ni	Ni4B3	1600	
	Ni2B	1500	
	Ni3B	900	
Mo	Mo2B	1660	2000
	MoB2	2330	2100
	Mo2B5	2400-2700	2100
W	W2B5	2600	2300
Ti	TiB	2500	1900
	TiB2	3370	2980

**Tabla. 1.2.** Punto de fusión y microdureza en diferentes fases de boruro de hierro formadas durante el borurado en diferentes materiales (Diaz del Castillo, F., 2007).

**Aplicaciones de la borurización:** La borurización puede ser aplicado en un amplio rango de materiales, y ser utilizado en varias aplicaciones (ver Tabla 1.3). Todos los materiales ferrosos, (aceros estructurales, aceros para cementación, aceros templados y revenidos y para herramientas (H13, D2), fundiciones de hierro, hierros de alta pureza, y aceros sinterizados), son adecuados para llevar a cabo el proceso de borurado; incluso diferentes aleaciones no ferrosas actualmente se vienen estudiando por su posibilidad de ser boruradas como las aleaciones de titanio.

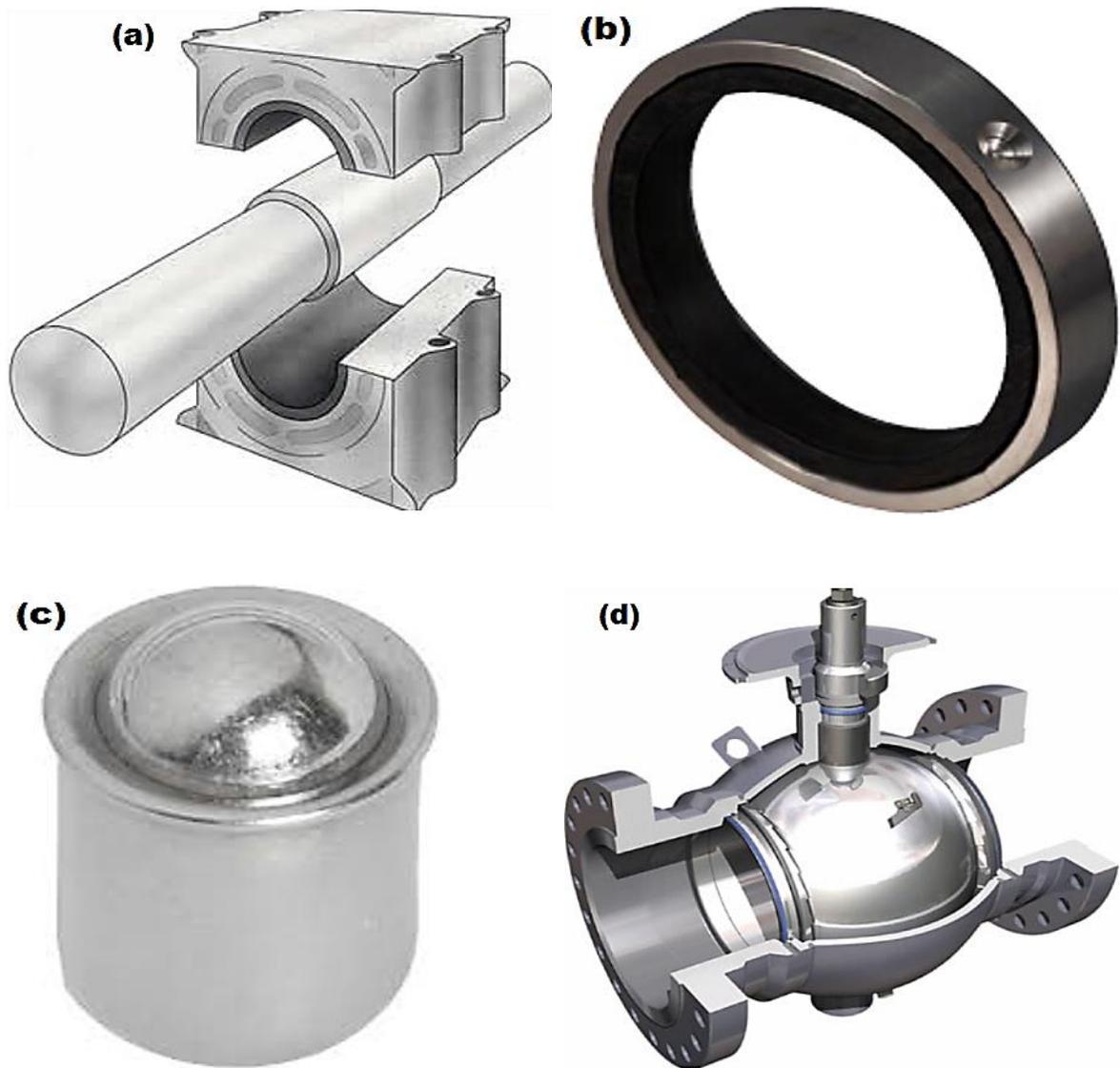
Teniendo en cuenta la amplia gama de aceros susceptibles al proceso de borurado, son múltiples y diversos los componentes son implementados mediante esta técnica con el afán de incrementar la vida útil de los elementos de maquinarias y mejorar sustancialmente la vida en servicio de las herramientas de trabajo. Asimismo,

diversos componentes endurecidos por la difusión del boro son empleados en la industria del vidrio, la industria textil e industria del petróleo (ver Figura 1.3).

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

**Tabla. 1.3.** Aplicaciones industriales de diferentes aceros borurados (Rodríguez G., 2010)

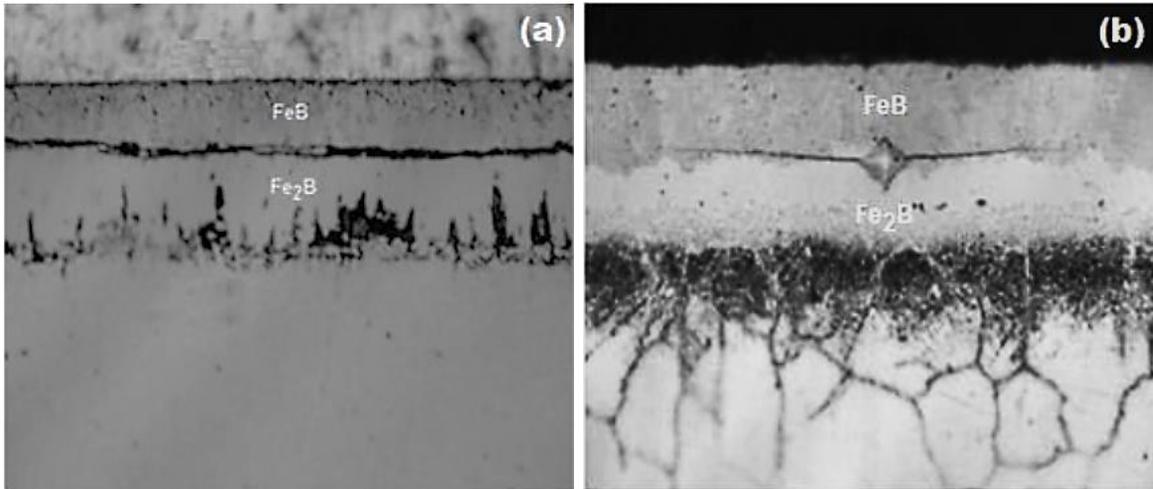
El desgaste por abrasión y por adhesión son las principales formas de desgaste, siendo resultado característico de casi todos los tipos de esfuerzos mecánicos. Los aceros borurados son resistentes a la abrasión debido a su extrema dureza en la superficie, esta característica los hace idóneos para ser aplicados en sistemas de transporte neumático, dados para estampado, componentes de máquinas para procesar plástico (tornillos de extrusión), rodamientos y cojinetes para bombas de extracción de petróleo, válvulas de bola, émbolos para la industria del vidrio y componentes en la maquinaria textil. Asimismo, dado la baja tendencia a presentar soldadura en frío, el tratamiento es empleado para reducir el desgaste por adhesión en herramientas utilizadas para el proceso de conformado en frío de metales, tales como las aleaciones de cobre y de aluminio.



**Figura 1.3.** Ejemplos de componentes sometidos al proceso de borurado, a) cojinetes, b) anillos para las bombas de extracción de petróleo, c) émbolos para la industria del vidrio, d) válvulas de bola (Hernández A., 2010).

Es de suma importancia resaltar que, en aplicaciones industriales, la presencia de una sola fase Fe<sub>2</sub>B es más deseable que la presencia con una bicapa tipo

FeB/Fe<sub>2</sub>B. La presencia de un sistema FeB-Fe<sub>2</sub>B, propicia la formación de grietas en la interfaz de crecimiento. La diferencia de los coeficientes de dilatación térmica de ambas fases (FeB =  $23 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  versus Fe<sub>2</sub>B =  $7.85 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) genera esfuerzos residuales de compresión y tensión durante el crecimiento de los boruros de hierro; provocando con ello la aparición de grietas (ver Figura 1.4).



**Figura 1.4.** Concentración de esfuerzos residuales en la interfase de crecimiento FeB/Fe<sub>2</sub>B: (a) Grieta producida por un choque térmico y (b) Grieta producida por impacto mecánico-microindentación Vickers (M Ortiz Domínguez., 2013).

- **Aluminización (Calorización)**

La capa superficial se satura la pieza hecha de acero o de otros metales, con aluminio, y se realiza para elevar su resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas, especialmente.

- **Cromizado**

Así como la aluminización y varios de los tratamientos anteriormente mencionados, este proceso se puede realizar en medios sólidos, líquidos o gaseosos. En el caso del cromizado, estos medios habitualmente

- **Sulfinización**

Es un tratamiento termoquímico en el cual se introduce superficialmente azufre al acero. El objetivo no es mejorar las propiedades mecánicas sino mejorar su comportamiento frente al mecanizado. Se realiza en piezas ya terminadas. Consiste en elevar la temperatura de la pieza a 575°C aproximadamente en un baño de sales que ceden carbono, nitrógeno y azufre (estos dos últimos en menor cantidad), en aleaciones férreas y de cobre. Se utiliza en aceros de bajo carbono donde la viruta no se corta, sino que se deforma y es arrastrada acumulándose frente al ataque. La incorporación superficial del azufre genera sulfuro de hierro ( $S_2Fe$ ) como inclusión no metálica (impurezas), y se aloja en los bordes de grano lo que fragiliza al metal, lo cual hace que disminuya el punto de fusión. Después de la sulfinización las dimensiones de las piezas aumentan ligeramente, aumentando su resistencia al desgaste, favoreciendo la lubricación y evitando el agarrotamiento.

Estos tratamientos implican una alteración de la composición química de la capa superficial del metal tratado, debido a la difusión de átomos de un medio circundante hacia el interior del metal, y dependen de varios factores, como son: temperatura, tiempo, concentración del medio circundante, concentración inicial de la pieza, etc., Así como del control de las variables anteriores. Los tratamientos termoquímicos se utilizan cuando se requiere asegurar una determinada profundidad y zonificación de la capa endurecida. El carbono, el nitrógeno y el boro, en razón de su pequeño tamaño (capaces de ser alojados en huecos intersticiales), son los elementos más usados para endurecer un acero, por lo que se utilizan ampliamente en este tipo de tratamientos.

### 1.1.1. Etapas del proceso termoquímico

Es heterogéneo<sup>1</sup> el proceso termoquímico, es decir, se efectúa por formación de capas contiguas, aisladas unas de otras por superficies interfaciales. Los procesos heterogéneos transcurren en etapas múltiples. El tratamiento termoquímico comprende tres etapas principales relacionadas entre sí (Carreras Lluís, 1989; Chatterjee-Fischer, Ruth, 1989; Chatterjee-Fischer, R. and Schaaber O., 1976).

#### Reacciones en el medio saturante:

En esta etapa de transferencia de masa se distingue por dos procesos: el de forma de átomos activos en un ambiente saturante y el de difusión de estos hacia la superficie del metal a tratar (Figura 1.5).

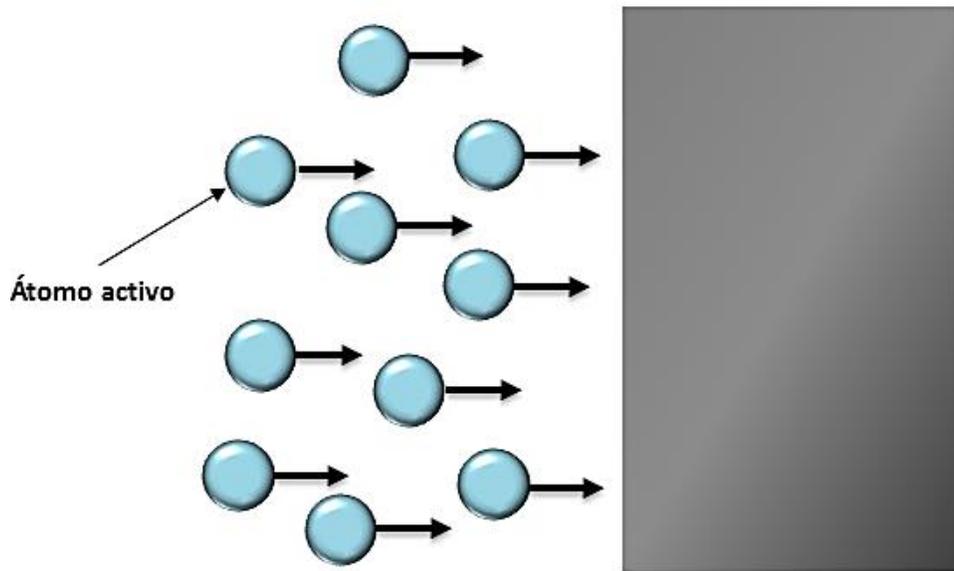
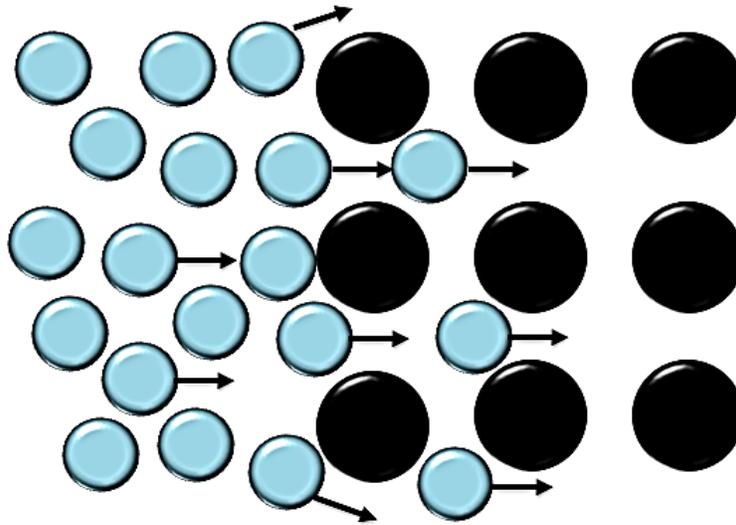


Figura 1.5. Reacciones en el medio saturante.

<sup>1</sup> Aquella sustancia o material en donde se puede diferenciar las fases o partes que la componen.

## Reacciones en el límite de separación de las fases:

Adsorción (quimisorción<sup>2</sup>) por la superficie de saturación de los átomos activos que se han formado. En el proceso de quimisorción tiene lugar una interacción entre los átomos del elemento saturante y la superficie sujeta al tratamiento, la cual por su carácter e intensidad se aproxima a una reacción química (Figura 1.6).



**Figura 1.6.** Reacciones en el límite de separación de las fases.

## Difusión:

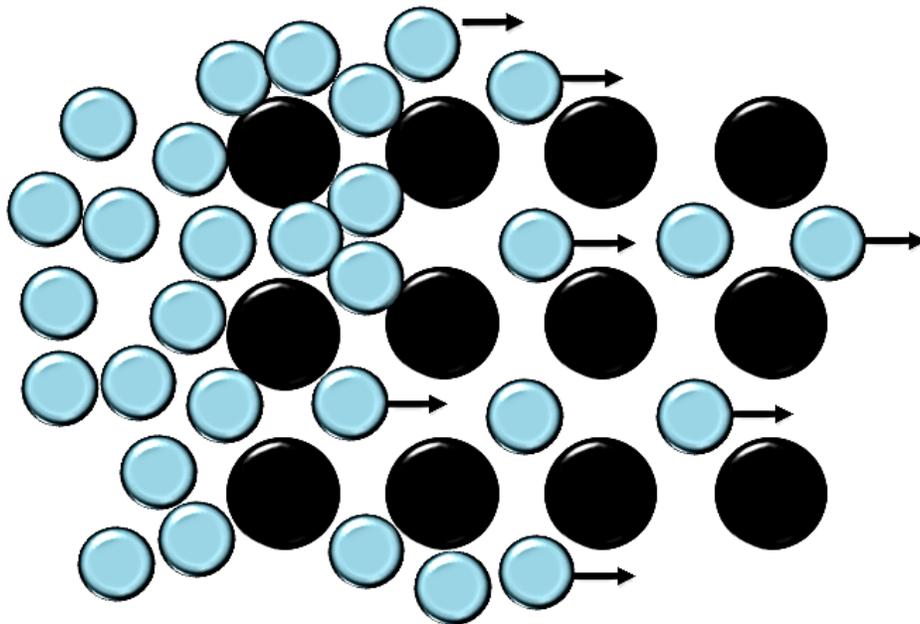
Dentro del metal existen traslación de los átomos adsorbidos; a medida que se acumulan los átomos del elemento difusor, en la superficie de saturación surge un flujo difusivo que va desde la superficie hacia el interior del metal (o aleación) a tratar. El proceso puede ocurrir únicamente a condición de que el elemento difusor sea soluble en el metal a tratar y la temperatura sea bastante alta para asegurar a

---

<sup>2</sup> Fenómeno de retención, adhesión o concentración en la superficie de un sólido de sustancias disueltas o dispersas en un fluido.

los átomos la energía necesaria (ver Figura 1.7) (Blázquez Martínez V. M., 1988; Latjin, Yu, Arzamasow B., 1987).

La afluencia de átomos activos hacia la superficie de saturación ha de superar el número de átomos que se trasladan de la superficie hacia el interior debido a la difusión. Cuando el proceso se desenvuelve en varias etapas su velocidad total se determina por la de la etapa más lenta, que sirve de control. En el desarrollo de los procesos de tratamientos termoquímicos, en la mayoría de los casos, la velocidad del proceso se controla por la difusión. Todos los factores que aceleran el proceso de difusión (elevación de la temperatura y del gradiente de concentración<sup>3</sup>, defectos estructurales, etc.) acortan la duración del proceso tecnológico del tratamiento termoquímico.



**Figura 1.7.** Difusión de átomos.

---

<sup>3</sup> Magnitud fisicoquímica que describe en qué dirección y en qué proporción se produce el mayor cambio en la concentración de una sustancia o material disuelta en otra no homogénea en torno a un punto en particular.

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

Pero si la velocidad con que se trasladan los átomos del medio saturante es excesiva, el elemento difusor puede segregarse en la superficie a tratar (por ejemplo, el hollín durante la cementación, el cromo en el cromado, etc.), lo cual obstaculiza la saturación y rebaja la velocidad del tratamiento termoquímico. El desarrollo del proceso de difusión hace que se forme una capa difusiva, que comprende la zona del material de la pieza situada junto a la superficie de saturación, y que se diferencia de la inicial por su composición química como consecuencia del tratamiento termoquímico. La concentración del elemento difusor se reduce desde la superficie hacia el interior del metal. Naturalmente la variación de la composición química hace que cambien la estructura y las propiedades de la capa de difusión.

En una capa de difusión, (ver Figura 1.8), cualquier parámetro del material que, en un ensayo dado, sirve de criterio de cambio de la propiedad en función de la distancia desde la superficie de saturación se denomina parámetro de base. Como parámetro de base se toma bien la concentración del elemento difusor, bien una propiedad (dureza, etc.), o bien un principio de cambio estructural. La zona de la pieza que se halla bajo la capa de difusión y que no está afectada por la acción del ambiente activo saturante se denomina núcleo. La distancia más corta entre la superficie de saturación y el núcleo constituye el espesor total ( $x_t$ ) de la capa de difusión.

El espesor efectivo ( $x_e$ ) de la capa de difusión se determina para las muestras cilíndricas como la relación  $2x/D$ , de la capa de difusión se determina para las muestras cilíndricas como la relación  $2x/H$ , donde  $D$  es el diámetro de la muestra y  $H$  el espesor de la muestra ambos en mm. En caso de que la capa de difusión tenga varias fases, el espesor de cada una de las fases se expresa en relación al espesor total de la capa:  $x_i/x_t$  donde  $x_i$  es el espesor de la fase  $i$ . La parte de la capa de difusión próxima al núcleo y cuya extensión se determina por la diferencia entre los espesores total ( $x_t$ ) y eficaz ( $x_e$ ) (ver Figura 5), recibe el nombre de zona transitoria. La zona de la capa que posee una estructura clara diferenciada de las partes contiguas es la zona de difusión. La parte de esta situada directamente bajo la superficie de saturación se denomina zona exterior.

La variación de la concentración (tomada como parámetro de base) a través de la capa de difusión se determina por métodos de análisis químico (por capas, espectral, radioespectral, etc.) o midiendo las características que dependen de la concentración (dureza microscópica, rozamiento interno, etc.) (Blázquez Martínez V. M., 1988). La capa de difusión y sus propiedades se pueden caracterizar por los siguientes parámetros: estructura y composición química; espesor total o efectivo; distribución de las concentraciones del elemento difusor a través de la capa; fragilidad superficial (capacidad de destrucción frágil por la acción de una carga local); homogeneidad<sup>4</sup>; continuidad y uniformidad de distribución de la capa de difusión a lo largo de la configuración de la pieza (efecto de configuración); profundidad de temple (templabilidad) en caso de cementación, etc.

---

<sup>4</sup> Cuando una sustancia o material tiene su composición química uniforme.

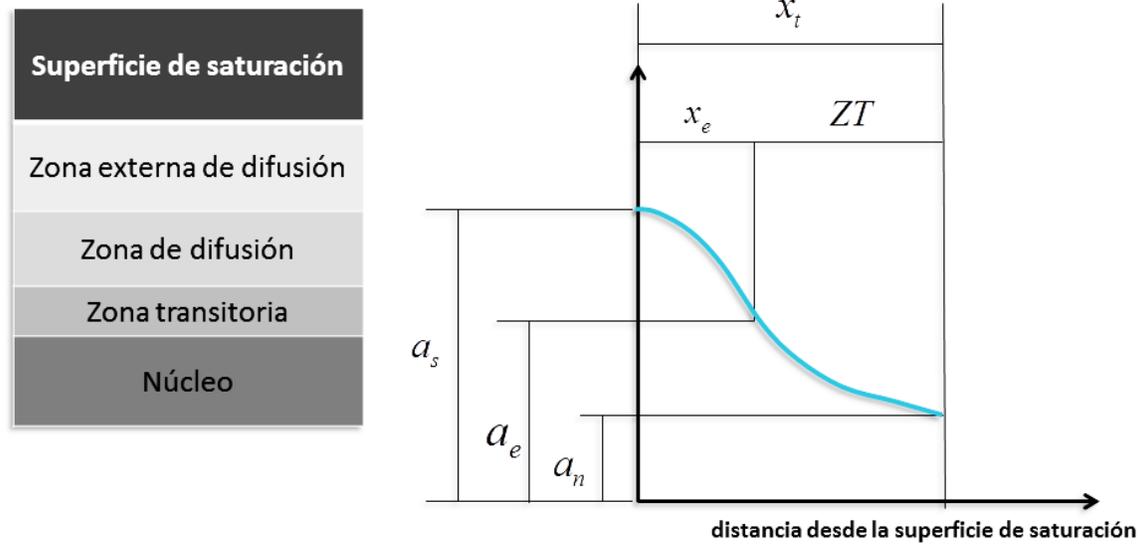


Figura 1.8. Esquema de la capa difusiva.

## 1.2. Difusión de átomos

La difusión se logra con una transferencia neta de sustancia (M. Ortiz Domínguez, 2013; Chatterjee-Fischer, R. and Schaaber O., 1976). Fue Parrot en 1815, el primero en observarlo en una mezcla de dos gases. Es fácil entender que los fenómenos de difusión tienden a anular los gradientes de concentración. Adolfo Fick en 1855 y Graham en 1865, fueron los primeros que cuantificaron la difusión mediante las leyes de difusión (leyes de Fick), y Robert Austen en 1896, fue el primero que calculó la velocidad de difusión del plomo en el oro. Aunque lo fácil de comprender es que la difusión disminuye el gradiente de composición de un material, también mediante un proceso difusivo se puede conseguir el efecto contrario, es decir, aumentar el gradiente de composición. Se habla entonces de difusión ascendente o inversa.

Los mecanismos de difusión están basados en las ideas fundamentales de la cinética física y la termodinámica de no equilibrio y tienen como fuerza motriz el potencial químico y no la concentración. Debe recordarse que un sistema

heterogéneo formado por un conjunto de fases  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  que no reaccionan químicamente entre sí, y que se encuentra en un estado fuera de equilibrio alcanzara este cuando la presión y la temperatura son iguales para cada fase, y cuando el potencial químico de cada componente es igual en todas las fases. Sin embargo, para simplificar el problema, se considerará la difusión como un proceso cuya fuerza motriz es el gradiente de concentración.

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

**1) Simple intercambio entre átomos vecinos:** mecanismo con poca probabilidad de producirse en sistemas compactos, pues, aunque no produce deformaciones permanentes en la red, estas son muy elevadas en el momento del salto; su probabilidad en sistemas abiertos, de menor compacidad, debe ser mayor (ver Figura 1.9).

**2) Anillo de zener o intercambio cíclico:** cada átomo va ocupando el lugar del anterior y el último el del primero. Es también más probable en redes abiertas y en algunas aleaciones con redes ordenadas. Este mecanismo se ha caracterizado en la red Cubica Centrada Ordenada del compuesto intermetálico<sup>5</sup>  $\beta$ -AgMg (ver Figura 1.9).

---

<sup>5</sup> Un compuesto de dos o más metales, cuya estructura cristalina se diferencia de la de los otros constituyentes, son generalmente frágiles y de fusión elevada.

**3) Movimiento por vacantes:** tiene muchas probabilidades de producirse por la baja energía de activación que requiere y las pequeñas deformaciones que provoca. Sin duda, su aprobación es mayoritaria en la difusión de soluciones solidas de sustitución (ver Figura 1.9).

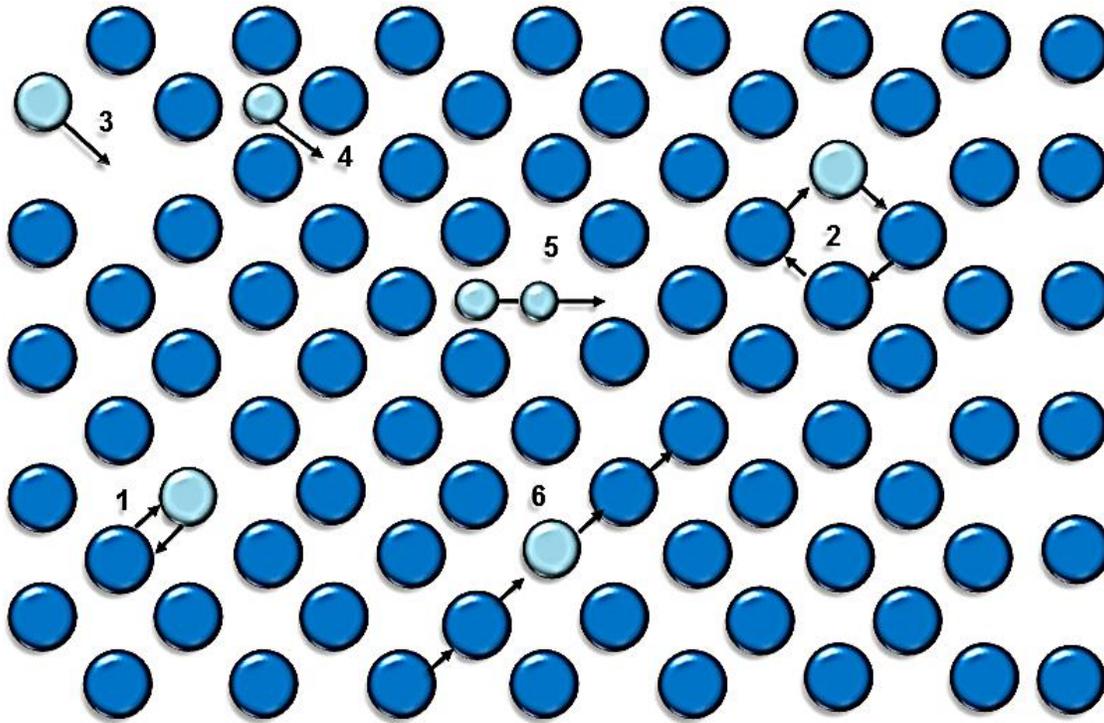
**4) Movimiento simple intersticial.** Consiste en el paso de un átomo de un hueco intersticial a otro próximo (ver Figura 1.9).

**5) Mecanismo mixto:** en este mecanismo un átomo intersticial pasa a una posición nodal y luego a un intersticio<sup>6</sup> posteriormente. Lógicamente tiene mayor probabilidad de producirse que el anterior. Se ha observado en la difusión de la plata en el compuesto iónico BrAg (ver Figura 1.9).

**6) Movimiento “craudiónico”:** “crowd” (agolpamiento), consiste en una difusión unidireccional de un grupo de átomos, llamado craudión, comprimido por la existencia de un átomo de más en la fila. La difusión transcurre por pequeños desplazamientos de cada átomo en la fila, siendo similar a la propagación de ondas: cada átomo se desplaza poco, pero la perturbación se propaga rápidamente. La energía de activación que se requiere es, por tanto, pequeña (ver Figura 1.9).

---

<sup>6</sup> Se llama así a cada uno de los espacios vacíos que quedan entre los átomos que forman la red cristalina de un material.



**Figura 1.9.** Mecanismos de difusión 1) Simple intercambio entre átomos vecinos, 2) Anillo de Zener o intercambio cíclico, 4) Movimiento por vacantes, 5) Mecanismo mixto, 6) Movimiento "craudiónico".

### 1.2.1. Mecanismos de formación de las capas difusivas

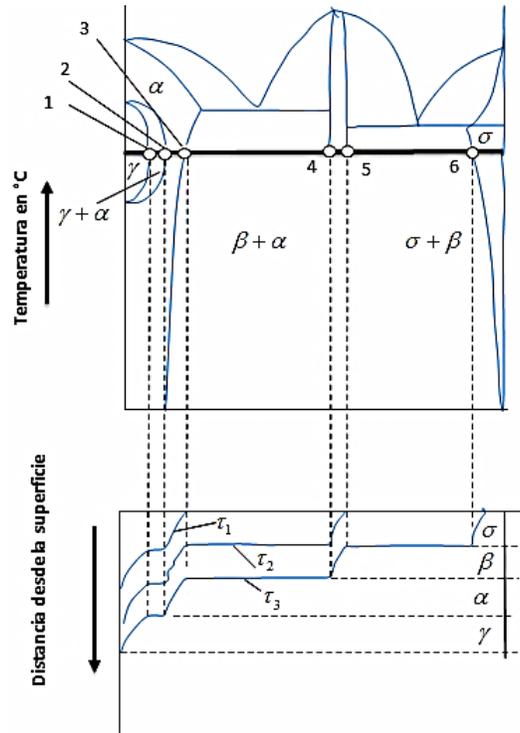
Crecimiento y formación teórica de las capas difusivas en el proceso de tratamiento termoquímico ha sido objeto durante muchos años de investigaciones y discusiones científicas. El mecanismo de formación de la capa difusiva dentro de los límites de soluciones de un elemento en otro (formación de soluciones sólidas de concentración variable) fue establecido rápidamente y de un modo unívoco; además, la aplicación de la teoría de dislocaciones permitió resolver este problema a nivel atómico (M. Ortiz Domínguez, 2013). Se encontraron problemas a la hora de explicar el mecanismo inicial de la difusión por reacción, cuando en la superficie de saturación surge una formación laminar constituida por compuestos intermetálico o de otras combinaciones del elemento difusor con el metal a saturar.

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

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

En algunos casos, como se muestra en la Figura 1.10, se observa una concordancia total de la estructura del revestimiento por difusión con el diagrama de estado de equilibrio. Al principio se forma la capa difusiva de solución sólida  $\gamma$ , de concentración variable. Cuando la concentración del elemento B alcanza su valor límite, correspondiente al punto 1, en la superficie de saturación surgen núcleos de germinación  $\gamma$ , a continuación, capas de fase  $\alpha$ . Después de la exposición isotérmica  $\tau_1$  a la temperatura de difusión ( $t_{dif}$ ) en la superficie se forma una capa de

fase  $\alpha$  de cierto espesor. Cuando en la superficie la concentración llega al punto 3, surge la fase  $\beta$ , que representa un compuesto intermetálico con una zona de homogeneidad reducida y luego se produce la fase  $\sigma$ .



**Figura 1.10.** Diagrama de equilibrio y difusión.

Durante un periodo de tiempo  $\tau_3$  se forman cuatro capas con determinado salto e concentración entre ellas. Como es sabido, la fuerza motriz de los procesos de difusión es el cambio brusco de concentraciones o potenciales químicos en las fases. Este hecho explica la ausencia de zonas bifásicas, que representan una mezcla de fases de concentraciones límites. Así, por ejemplo, de acuerdo con el diagrama, en las aleaciones entre los puntos 3 y 4 en condiciones de equilibrio se forma una mezcla de dos fases de composición constante  $\alpha_3$  y  $\beta_4$ , mientras que en el revestimiento por difusión esta mezcla no se forma.

En muchos diagramas de estado binarios las fases intermetálicas con una zona reducida de homogeneidad se representan con líneas. Esta representación es convencional, ya que un análisis más riguroso permite poner de manifiesto la zona de homogeneidad. Además, el proceso de saturación por difusión transcurre en condiciones de desequilibrio y la zona de homogeneidad del compuesto intermetálico puede resultar algo mayor de lo mostrado en el diagrama de estado. La composición estructural del revestimiento por difusión también puede no corresponder al diagrama de estado de equilibrio, si las velocidades de crecimiento de las capas difusivas son diferentes entre sí. Las capas de crecimiento rápido se forman a costa de las capas de crecimiento lento. Por otro lado las capas muy delgadas son difíciles de revelar por medio del análisis metalográfico.

## Referencias

- Diaz del Castillo, F., (2007), *Lecturas de ingeniería 1. Endurecimiento superficial del acero*, FES-Cuautitlan, 48.
- Suwattananont N., (2004), Thesis: *Surface treatment of ferrous alloys with boron*, Faculty of New Jersey Institute of Technology, New Jersey EE.UU.
- Davis, J. R., (2002), *Boriding in Surface hardening of Steels—Understanding the basics*, Ohio: ASM International; 213–226.
- Stewart, K., (1997), *Boronizing Protect Metals Against Wear*, *Adv. Mater. Process.* 155(3); 23 – 25.
- Sinha, A. K., (1991), *Boriding (Boronizing). Heat Treatment*, ASM Handbook. Ohio: ASM International, Vol. 4; 437–447.
- Galibois A., Boutenko O. and Voyzelle B., (1980), *Mecanisme de formation des couches borurees sur les aciers a haut carbone - I. Technique des pates*, Acta Metallurgica Vol. 28; 1753- 1763.
- Ortiz, M., (2013), *Contribución de la Modelación Matemática en el Tratamiento Termoquímico de Borurización*, Tesis Doctorado, SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.
- Latjin, Yu and Arzamasow, B., (1987), *Tratamientos químico-térmicos de los metales*, Editorial Mir. Moscú.
- Carreras Lluís, (1989), *Contribución al estudio de la implantación de iones en los tratamientos térmicos superficiales de útiles y matrices*, Revista Técnica Metalurgia. N° 290 Enero-Febrero. España.

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

Chatterjee-Fischer, R. and Schaaber O., (1976), *Boriding of steel and non ferrous metals. Proceedings of heat treatment '76*, Stanford. American Metal, Society, London; 27-30.

Blázquez Martínez, V.M (1988), *Difusión*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Madrid.

Georg Wahl, Hanau, *Boriding- a process for producing hard surfaces to withstand extreme wear*. Technical information. Duferrit. 74/02/.97/1000/T&D.

Bravo, D., (2010), Tesis: "*Formacion y caracterizacion de capas duras en aceros AISI 1045*". IPN. Mexico, D.F.

Bravo, O., (2010), Tesis: "*Endurecimiento superficial de una aleacion base Fe-Cr-Ni cinetica de crecimiento y caracterizacion mecánica de las capas boruradas*". IPN. Mexico, D.F.

López, N., (2008), Tesis: "*Evaluación de tenacidad a la fractura por microidentacion en aceros borurizados AISI 4140*" IPN. México, D.F.

Rodríguez, G., (2010), Tesis: "*Estudio del comportamiento bajo condiciones de fatiga en un acero AISI 1045 endurecido superficialmente por difusión del boro*". IPN. México, D.F.

Hernández, A., (2010), Tesis: "*Análisis fractal, simulación y predicción del crecimiento de interfases complejas obtenidas por borurado*". IPN. México, D.F.

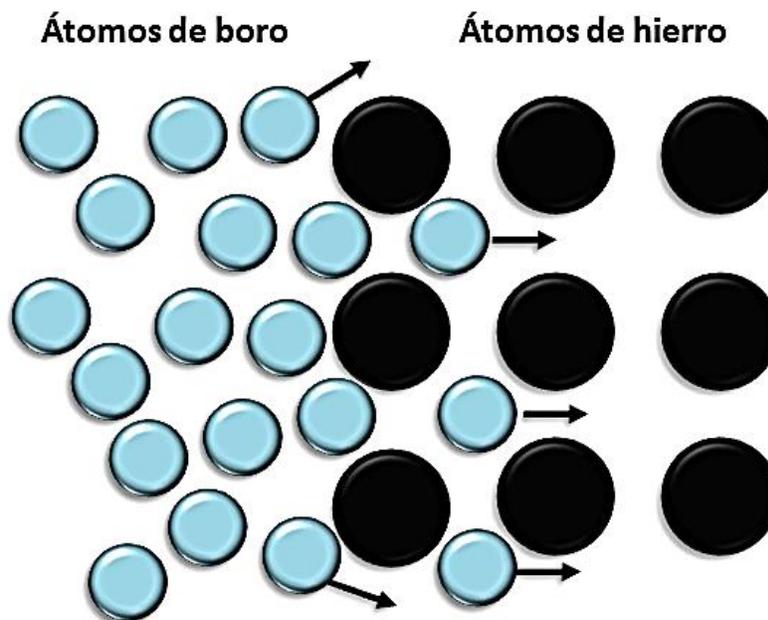
# **CAPITULO II**

## **Tratamiento termoquímico de borurización**

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

## 2.1 Generalidades del tratamiento termoquímico de borurización

Es un tratamiento termoquímico mediante la difusión de átomos de boro (ver Figura 2.1), que modifica las propiedades del material, generando superficies duras, resistentes al desgaste, a la abrasión, y la corrosión en medios ácidos y alcalinos (Graf von Matuschka, 1989; Takeuchi E., 1979; D. Teneva, 1979; Habig K. H., 1980; Tsipas D. N., Noguera H, and Rus, 1987; Enver Atik, Umut Yunker, Cevdet Meric, 2003; Erdem atar, E. Sabri Kayali, Huseyin Cimenoglu, 2008). En el tratamiento de borurización, la saturación de boro permite la generación de soluciones solidas intersticiales de tipo  $(Fe, M)B$  y  $(Fe, M)_2B$  donde M corresponde a los elementos de aleación presentes en el sustrato (González Fernández de Castro M., 1999; Martini C., Palombarini G., and Carbuicchio M., 2004; Badini C., Mazza D., 1988)



**Figura 2.1.** Reacciones del sustrato con el medio borurante.

Gracias a que H. Moissan construyó un horno eléctrico que funcionaba a elevadas temperaturas, capaz de alcanzar 3773 K usando 2200 amperios en 80 voltios, y que perfeccionará en el curso de los años (Royère, C., 1999). Moissan llevó a cabo una

serie de investigaciones que abarcan la cristalización de los óxidos metálicos, las transformaciones de las variedades del carbono, la volatilización de compuestos hasta entonces juzgados refractarios, la preparación de metales de alta temperatura de fusión, de carburos, boruros y siliciuros ([Graf von Matuschka, 1989](#); [Moissan H., 1886](#)). Posteriormente, Rusia realiza la primera aplicación en la perforación de pozos profundos. En México la implementación de este tratamiento es relativamente reciente cuando en el año 1997, E. Meléndez et al. ([Meléndez E., Campos I., Rocha E. and Barrón M. A., 1997](#)), analiza y caracteriza las capas obtenidas en la superficie de diferentes aceros borurados, obtenidos a partir del proceso de borurización pasta.

## **2.2 Ventajas del tratamiento de borurización**

Poseen las capas boruradas varias ventajas sobre las capas endurecidas convencionales ([Xu C. H., Xi J. K., and Gao W., 1996](#); [Sinha, A. K., 1991](#)). Una ventaja básica es que las capas boruradas tienen valores de extrema dureza (entre 1800 y 2000 Hv) con altos puntos de fusión de las fases constituyentes. En el caso de la nitruración, los nitruros producidos en la superficie de las piezas tienen baja adherencia debido a la morfología plana de las capas, y por los tiempos de tratamiento muy largos a que son sometidas las piezas (12 h), se forma una alta porosidad en el recubrimiento, siendo susceptible de falla durante el trabajo mecánico del componente. Asimismo, las durezas alcanzadas en la superficie (650-1700 Hv) son considerablemente menores a las obtenidas por el tratamiento de borurización.

Las capas boruradas se caracterizan por sus enlaces covalentes e iónicos. Estos enlaces son más fuertes que los enlaces metálicos, y son la causa de la alta dureza y tenacidad, pero también de la baja ductilidad de los boruros de hierro. Así como

la presencia de electrones libre en los enlaces metálicos explican la eficiencia de los metales en la conducción de calor y la electricidad; la sujeción de los electrones en las moléculas de los boruros de hierro es la causa de que estos materiales sean pobre conductores. Los fuertes enlaces dotan también a estos materiales con altas temperaturas de fusión; de hecho, algunos de ellos, más que fundirse, se degeneran a altas temperaturas ([Mikell P. Grooverm, 2007](#)).

La combinación de la dureza superficial alta y un coeficiente de fricción superficial bajo de las capas boruradas también contribuye significativamente a la resistencia frente a los principales mecanismos de desgaste: adhesión, tribo-oxidación, abrasión, y fatiga superficial. La dureza de la capa borurada se puede mantener a mayores temperaturas que, por ejemplo, la de nitruros. Una gran variedad de aceros incluyendo los aceros endurecibles son compatibles con los procesos de borurización. El tratamiento de borurización puede favorecer considerablemente la resistencia a la corrosión por erosión de materiales ferrosos en ácidos diluidos no oxidantes, y medios alcalinos, por lo que se utiliza ampliamente en la industria metal-mecánica.

Las superficies boruradas tienen una resistencia moderada a la oxidación (hasta 1123 K), y son totalmente resistentes al ataque de metales fundidos. Las piezas boruradas tienen una vida prolongada en situaciones de fatiga, así como en condiciones oxidantes y corrosivas. Por otro lado, los medios gaseosos tradicionales empleados por la industria para el tratamiento de nitruración, esencialmente la disociación de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), son altamente contaminantes, requieren tiempos muy largos de tratamiento y alto consumo de energía.

A diferencia, del tratamiento de borurización de pasta y polvo, no son contaminantes, debido a que el medio borurante utilizado puede ser reutilizado. El costo de operación es reducido, requieren menos tiempos e procesado, y son relativamente fáciles de aplicar. Por lo tanto, la borurización es adecuada para

componentes especiales que necesitan alta dureza y resistencia a la corrosión, y/o donde se puede disponer de mano de obra barata ([Chatterjee-Fischer R., 1989](#))

### **2.3 Desventajas del tratamiento de borurización**

Las superficies boruradas logran una gran dureza (1800-2000 HV), sin embargo, por esta propiedad mecánica, se presenta gran fragilidad. Esto es compensado por la alta adherencia de las capas con el substrato, originado por la morfología aserrada de las fases boruradas. El crecimiento en volumen resultante del proceso de borurización es de un 5% a un 25% del espesor de la capa borurada (por ejemplo, para una capa de 25  $\mu\text{m}$ , se tiene un crecimiento de 1.25 a 6.25  $\mu\text{m}$ ). Este valor depende de la composición del material base. Para el tratamiento de piezas de precisión, se debe dar una tolerancia del 20 al 25% de incremento en la dimensión de la capa final.

La eliminación parcial de la capa borurada para cumplir los requisitos de tolerancias más estrictos; esto es posible mediante un lapeado<sup>7</sup> con diamante, ya que el granallado<sup>8</sup> convencional produce fracturas en la capa. Por lo tanto, la capa borurada se utiliza en forma más generalizada para componentes con una sección transversal grande. La borurización de la mayoría de los aceros, provoca un incremento pequeño en el límite de fatiga a flexión, aunque se ha registrado alguna mejora en la dureza a la corrosión bajo fatiga. En general, las propiedades de fatiga bajo cargas elevadas (2000 N) de piezas de hacer aleadas y boruradas son muy pobres comparados con las de los aceros cementados y nitrados ([Rodríguez Castro G. A., 2010](#)). Por ello el tratamiento de borurización de los engranajes, se

---

<sup>7</sup> Proceso de acabado de una superficie por abrasión muy fina, con objeto de conseguir mucha precisión en el acabado superficial, conocida como rugosidad.

<sup>8</sup> Técnica de tratamiento superficial por impacto de partículas abrasivas a alta velocidad (65-110 m/s) que, al impactar con la pieza tratada, produce remoción de contaminantes en la superficie, esto mejora el aspecto visual de la pieza tratada y un anclaje para aplicar cualquier tipo de revestimiento o pinturas.

limita a los diseños en los que las cargas transversales sobre los dientes son mínimas. Con frecuencia es necesario endurecer y templar la herramienta tras los procesos de borurización, lo cual requiere una atmósfera de vacío o inerte para preservar la integridad de la capa borurada (Rodríguez Castro G. A., 2010; Ramírez Sandoval G., 2006; Tapia Quintero C., 2010).

## 2.4 Espesores de capa aconsejables dependiendo de la aplicación

La capa borurada el espesor requerido, es función del material que se somete al tratamiento de borurización (Tapia Quintero C., 2010; Villa Velázquez C. I., 2009), así como de las condiciones de servicio de las piezas a endurecer. Los espesores de capa aconsejables según la aplicación, son las siguientes:

- **Capas delgadas** (por ejemplo, de 15 a 20  $\mu\text{m}$ ) son utilizadas para proteger el substrato en contra del desgaste adhesivo (tales como desprendimiento y formación de viruta, troqueles estampadores de metal y herramientas).
- **Capas gruesas** (por ejemplo, de 90 a 200  $\mu\text{m}$ ) son recomendables para disminuir el desgaste abrasivo (herramientas de extrusión para plástico con cargas abrasivas, y herramientas de prensa para la industria cerámica).

En el caso de aceros con bajo carbono<sup>9</sup> y aceros de baja aleación<sup>10</sup>, el rango óptimo de espesor de la capa borurada es de 50 a 250  $\mu\text{m}$ , y para aceros de alto carbono<sup>11</sup> y de alta aleación<sup>12</sup> el rango óptimo de la capa es de 25 a 76  $\mu\text{m}$ . En aceros de baja aleación el espesor óptimo oscila entre las 90 y las 140  $\mu\text{m}$  alcanzándose hasta 200  $\mu\text{m}$  de espesor. Para aceros de alta aleación, el espesor óptimo es de 40 a 80  $\mu\text{m}$  (González Fernández de Castro, M., 1999; Davis J. R., 2002).

Las condiciones de servicio de las capas gruesas de boruros están recomendadas para trabajos con erosión (desgaste abrasivo) como, por ejemplo, para la extrusión de materiales plásticos cargados con fibra de vidrio o pigmentos, como el óxido de titanio. Para aplicaciones donde se someten las capas boruradas a erosión-corrosión, se recomienda trabajar con capas relativamente gruesas, de 30 a 70  $\mu\text{m}$  produciendo una excelente adherencia capa/substrato. Las diferencias técnicas de borurización tienen diversas aplicaciones, por ejemplo: las piezas de máquinas que trabajan en condiciones de desgaste por abrasión (piezas de vehículos de oruga, cadenas, bombas de sondeos<sup>13</sup> y de lodos, piezas de los moldes para fundición de las aleaciones de aluminio, troqueles para estampado en frío y caliente, discos de molido para las plantas de tostado de café, etc.).

---

<sup>9</sup> Aceros que contienen un porcentaje en peso de carbono de alrededor de 0.1 a 0.25 wt. % C.

<sup>10</sup> Aceros que contienen un porcentaje en peso de elementos de aleación menor al 5 wt. % de elementos de aleación.

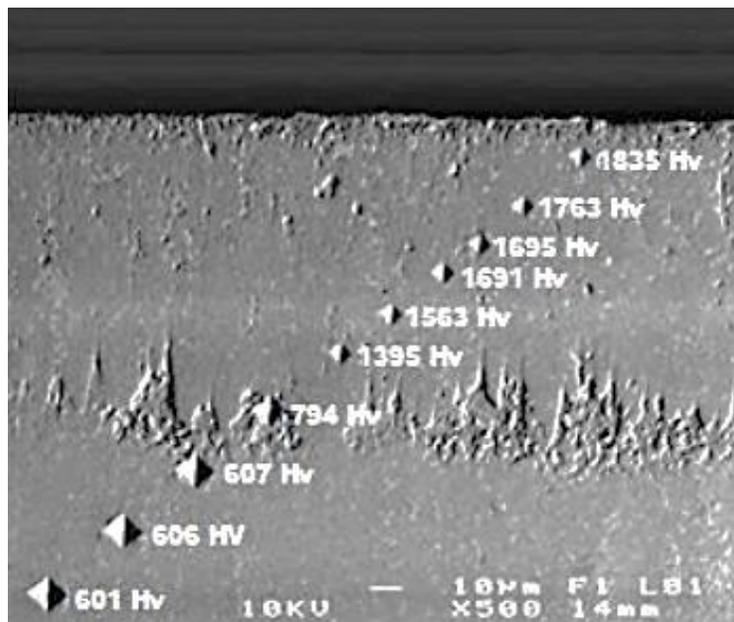
<sup>11</sup> Aceros que contienen un porcentaje en peso de carbono de alrededor de 0.6 a 1.5 wt. % C.

<sup>12</sup> Aceros que contienen un porcentaje en peso de elementos de aleación menor al 10 wt. % de elementos de aleación.

<sup>13</sup> Bombas diseñadas especialmente para que puedan sumergirse en líquidos.

## 2.5 Características mecánicas de las capas boruradas

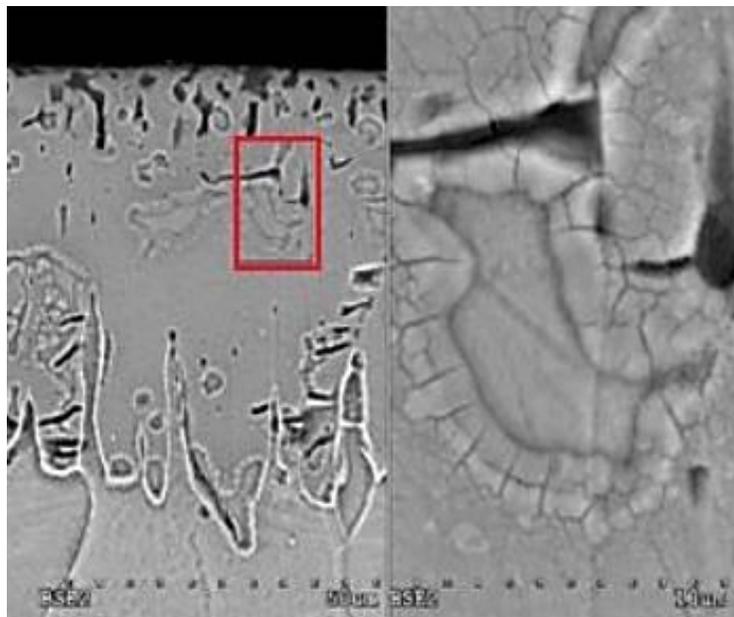
La capa de boruro tiende a hacer frágil. El boruro FeB posee en comparación con el Fe<sub>2</sub>B una mayor fragilidad. En general, los boruros de hierro son rígidos y frágiles, y exhiben un mejor comportamiento esfuerzo-deformación, la dureza y el módulo de elasticidad<sup>14</sup> son más grandes en magnitud que la de los metales (Figura 2.2). Teóricamente, la resistencia de los boruros de hierro debe ser más alta que la de los metales, debido a sus enlaces atómicos.



**Figura 2.2.** Prueba de microdureza Vickers de la sección transversal de un acero borurado AISI M2 endurecido a 1273 K con 8 h de tiempo de tratamiento (Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, C. Tapia-Quintero, G. Rodríguez-Castro, M. Y. Jiménez-Reyes and E. Chavez-Gutierrez, 2012).

<sup>14</sup> El módulo elástico o de Young indica la relación entre la tensión y la deformación en un cuerpo sólido. Define la relación entre la tensión aplicada en un cuerpo sólido y la deformación resultante sin tener en cuenta la deformación transversal de la probeta. El módulo elástico también se conoce como módulo E y se expresa en unidades de tensión mecánica (MPa, psi).

Este tipo de enlaces covalentes e iónicos son más fuertes que los enlaces metálicos. Sin embargo, los enlaces metálicos tienen la ventaja de que siempre permiten deslizamientos; mecanismo básico por el cual existe deformación plástica, cuando son sujetos a altos esfuerzos. Los enlaces en los boruros de hierro son más rígidos y no admiten deslizamiento ante los esfuerzos. Por lo que no les permite adsorber esfuerzos residuales. Además, los boruros de hierro tienen las mismas imperfecciones en su estructura cristalina que los metales: vacantes, intersticiales, átomos desplazados y grietas microscópicas. Estas fallas internas tienden a concentrar los esfuerzos, sobre todo en presencia de tensiones, flexiones o impactos (ver Figura 2.3). Como resultado de estos factores, los boruros de hierro fallan por fractura, mucho más fácilmente que los metales, cuando se les aplica un esfuerzo. Su resistencia a la tensión y su tenacidad son relativamente bajas ([Taktak S., 2006](#)).



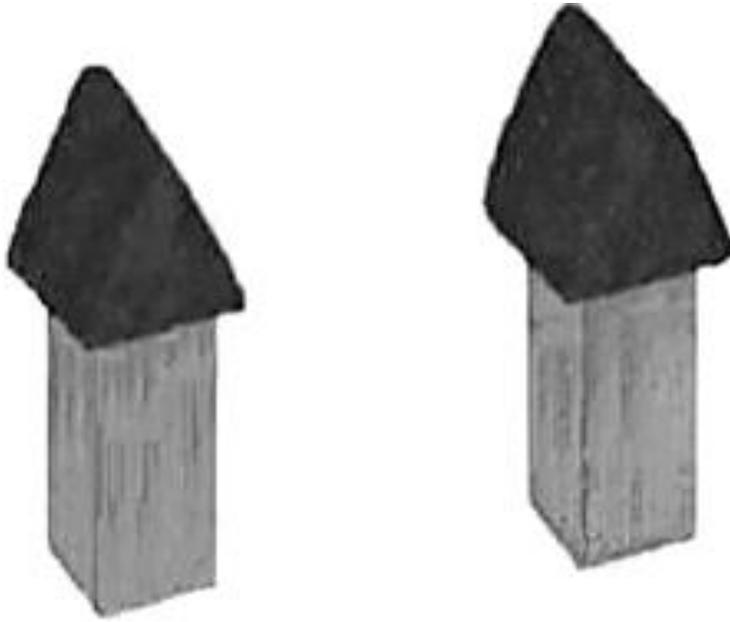
**Figura 2.3.** Micrografía de la sección transversal de un hierro Armco borurado. Microgrietas en la vecindad de una porosidad ([Kulka M., Pertek A., Klimek L., 2006](#)).

### **2.5.1. Resistencia al desgaste de las capas boruradas**

Las capas boruradas tienden a resistir al desgaste ( $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ ) en condiciones de desgaste por abrasión se encuentra a nivel de la resistencia al desgaste de los aceros cromados, y supera considerablemente la resistencia al desgaste de otros revestimientos (González Fernández de Castro M., 1999). En comparación con el estado de temple y revenido a baja temperatura, la borurización del acero con un contenido de 0.42-.049 wt. %C, con la presencia de las fases  $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$  eleva su resistencia al desgaste por abrasión en 3, 5 a 6 veces y la monofásica  $\text{Fe}_2\text{B}$  en 2 a 3 veces.

## **2.6 Aplicación del tratamiento de borurización en pasta en herramientas de corte**

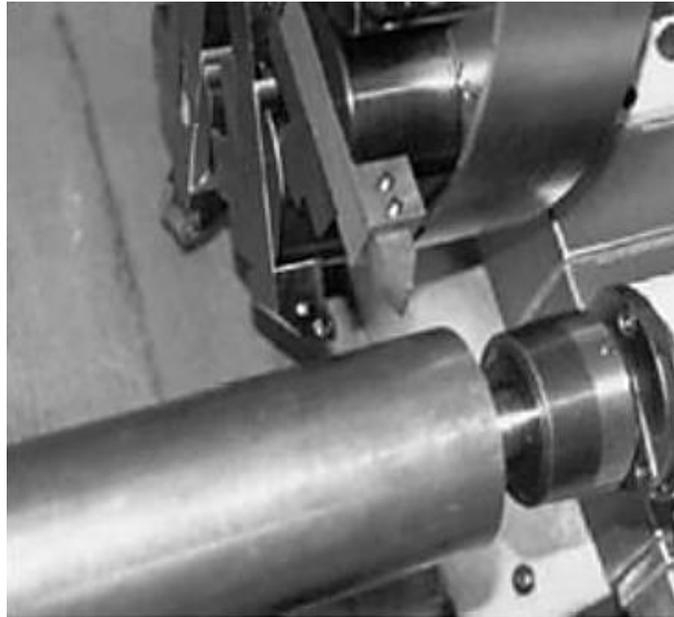
El tratamiento termoquímico de borurización de pasta se emplea en buriles para procesos de corte. Las herramientas se diseñaron utilizando una geometría sencilla de una punta simple, que es típica para el proceso de torneado. El material empleado para la fabricación de las herramientas fue un acero AISI M2. Se fabricaron moldes de acero rolado en frío para recubrir las puntas de las herramientas con la pasta de carburo de boro en 3 y 4 mm de espesor, utilizando una relación agua/polvo de 0.2, como se observa en la Figura 2.4. Las herramientas fueron colocadas en forma transversal con respecto a los moldes para controlar el espesor de la pasta. El tratamiento de borurización en pasta se realizó en un horno convencional a las temperaturas de 1173 K y 1273 K con 4 h de tratamiento bajo una atmósfera controlada de argón puro. Las muestras fueron templadas en aceite, tomándose muestras endurecidas para la caracterización metalográfica de la punta de los herramientas.



**Figura 2.4.** Buriles de acero AISI M2 recubiertas por pasta de carburo de boro para ser sometidas al tratamiento de borurización (Campos I., Farah M., López N., Bermúdez G., Rodríguez G., Villa Velázquez C., 2008).

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

Se tomó el criterio de desgaste en el filo de la herramienta 0.5 mm, donde se visualizó la evolución del desgaste en la punta de la herramienta en un microscopio Olympus GX51 a 10X. En la Figura 2.5, se presenta la pieza y la herramienta de corte ensambladas en un equipo de torneado CNC.



**Figura 2.5.** Buriles fabricados de acero AISI M2 recubiertas por pasta de carburo de boro para ser sometidas al tratamiento de borurización (Campos I., Farah M., López N., Bermúdez G., Rodríguez G., Villa Velázquez C., 2008).

### **2.6.1. Comportamiento de los herramientas de corte endurecidos por borurización**

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

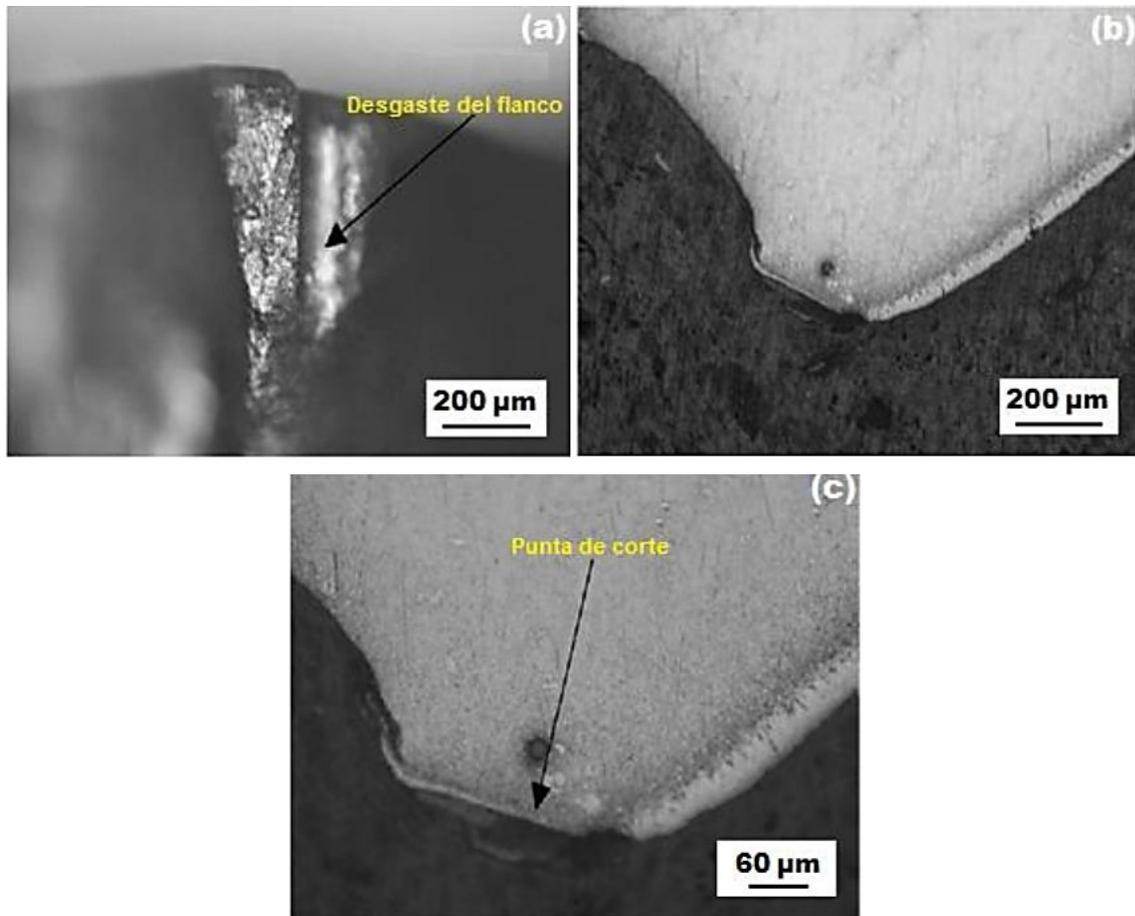
$$V_c t^n = C. \quad (2.1)$$

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

El tiempo por desbaste se calculó empleando la Ecuación (2.2):

$$t = \frac{L}{Nf} \cdot (2.2)$$

Aquí,  $L$  es el recorrido de la herramienta durante el corte (longitud de la pieza de trabajo en mm),  $N$  es la velocidad de giro del husillo (rev/min) y  $f$  es el avance de la herramienta (mm/rev). Una vez alcanzado el criterio de desgaste en el filo de la herramienta, la sumatoria de todos los valores registrados de tiempo por pasada correspondió al tiempo total de vida útil de la herramienta. Por otro lado, el análisis microestructural de las herramientas desgastadas, Figura 2.6 (a), (b) y (c), presentaron una capa compacta de boruros sobre los bordes de las herramientas y un desprendimiento abrupto de las capas sobre las puntas de los herramientas debido al desgaste mecánico por abrasión del material de trabajo sobre las herramientas de corte, ocasionando igualmente, deformación en la geometría de las mismas.



**Figura 2.6.** (a) Desgaste por flanco producido en un acero borurado grado herramienta con parámetros experimentales de 1173 K, 4 mm de espesor de pasta y una velocidad de corte de 60 m/min (5X), (b) Mismo perfil 10X, (c) Falla en la punta de la herramienta (20X) (Campos I., Farah M., López N., Bermúdez G., Rodríguez G., Villa Velázquez C., 2008).

Las expresiones de la ecuación de Taylor para el conjunto de expresiones se muestran en la Tabla 2.1. El valor del exponente de Taylor indica si la herramienta tiende o no, a poseer mayor vida útil con respecto a los espesores de pasta y temperaturas que se estuvieron analizando en el proceso. Una pendiente menor indica que la herramienta mantendrá un mayor tiempo de vida útil.

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

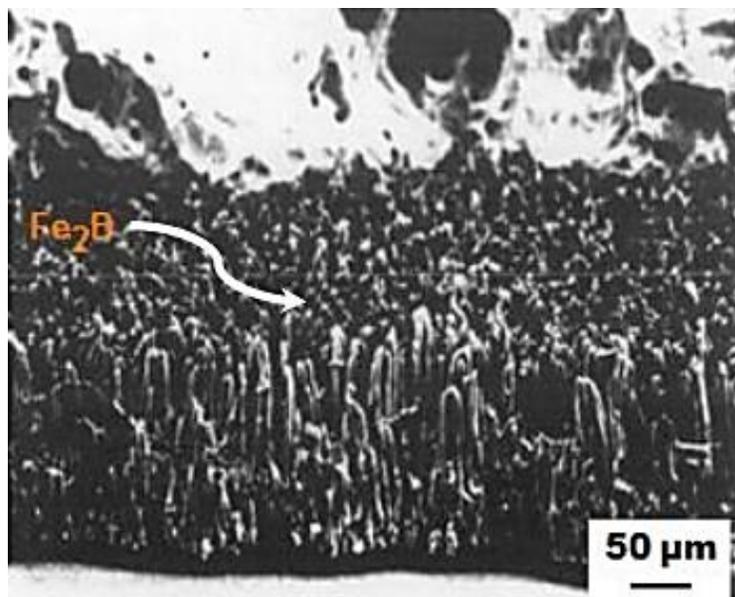
**Tabla 2.1.** Comportamiento de herramientas endurecidas por el tratamiento de borurización en comparación con herramientas no tratadas termoquímicamente (ver Ecuación (2.1)).

Los resultados muestran que las herramientas boruradas incrementan la resistencia al desgaste en la superficie en comparación con las piezas que no estuvieron sujetas al tratamiento termoquímico. El tiempo de servicio de las muestras boruradas alcanzo su valor máximo a los 103 minutos para una velocidad de corte de 55 m/min, a la temperatura de 1173 K con 4 mm de espesor de pasta, en comparación con los 12 minutos que alcanzaron las herramientas sin tratamiento lo que garantiza el éxito del tratamiento termoquímico.

## 2.7 Resistencia a la corrosión de las capas boruradas

La borurización de manera amplia mejora sensiblemente la resistencia a la corrosión en soluciones acuosas de ácido clorhídrico, sulfúrico y fosfórico (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) (Graf von Matuschka, 1981; Campos I., Palomar M., Amador A., Ganem R., Martinez J., 2006; Campos I., Palomar-Pardavé M., Amador A., VillaVelázquez C. and Hadad J., 2007). Además, las capas boruradas monofásicas (Fe<sub>2</sub>B) tienen una resistencia a los ácidos mayor que las bifásicas (FeB/Fe<sub>2</sub>B). En las soluciones diluidas y concentradas de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), las capas boruradas son poco resistentes. Sin embargo, la velocidad de fractura de los aceros borurados es de 1.5 a 5 veces menor que la de los no borurados en dicho medio.

La resistencia a la corrosión en ácido acético ( $C_2H_4O_2$ ) al 50 %, es menor en las capas boruradas que en los revestimientos de cromo y de cromo/silicio. Las capas boruradas en los aceros al carbono, son resistentes a la acción de las soluciones acuosas hirvientes de NaCl, NaOH y KOH, como también de las masas fundidas de zinc, estaño, plomo y cadmio. En condiciones de corrosión atmosférica o en aguas naturales e industriales, los aceros borurados son poco resistentes. La estructura en diente de sierra puede aislarse introduciéndolo en una solución caliente con un 18% de HCl. El material base se disuelve, quedando sin alteración la morfología aserrada de la capa borurada (ver Figura 2.7).



**Figura 2.7.** Morfología aserrada de una capa borurada aislada por ataque con ácido clorhídrico durante 16 h (Walter Fichtl, 1981).

## 2.8 Esfuerzos residuales producidos por el proceso de borurización

Los esfuerzos residuales en la capa borurada a temperatura ambiente son principalmente de compresión, y pueden ser estimadas por métodos mecánicos [29-31]. La razón de la aparición de tensiones residuales es la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica<sup>15</sup> entre las capas boruradas (FeB-Fe<sub>2</sub>B) y el sustrato.

Los coeficientes de expansión térmica entre 473 K y 873 K son:

- FeB:  $2.9 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$
- Fe<sub>2</sub>B:  $8.4 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$
- Hierro puro:  $5.7 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$

La fase formada con un porcentaje de 9 wt %B es Fe<sub>2</sub>B con una estructura tetragonal siendo que el enlace covalente, es más fuerte, y la primera es formarse mientras que con un porcentaje de 16.4 wt %B, la formación de la fase FeB muestra una estructura ortorrómbica. De tal manera, que en la fase FeB, el enlace covalente es más débil, permite una mayor variación del volumen con respecto a la temperatura.

Los boruros de hierro con expansiones térmicas relativamente altas y conductividades térmicas bajas, son particularmente susceptibles a fracturas, resultado de los gradientes significativos de temperatura, asociados con cambios volumétricos en diferentes regiones de la misma fase borurada. Los términos impacto térmico<sup>16</sup> y agrietamiento térmico se usan en conexión con estas fallas. La dilatación en el acero es mucho mayor que en la capa borurada Fe<sub>2</sub>B que quedara

---

<sup>15</sup> Se define como es el incremento en el volumen de un material a medida que aumenta su temperatura.

<sup>16</sup> También conocido como colapso térmico o choque térmico o shock térmico se refiere a la rotura de algún material al sufrir un cambio drástico de temperatura.

presionada tras el enfriamiento. Es importante señalar, que la microestructura del acero obtenida después del enfriamiento tras la borurización afecta a los esfuerzos residuales. Los esfuerzos residuales aumentan en el orden martensita, martensita revenida, y perlita-ferrita.

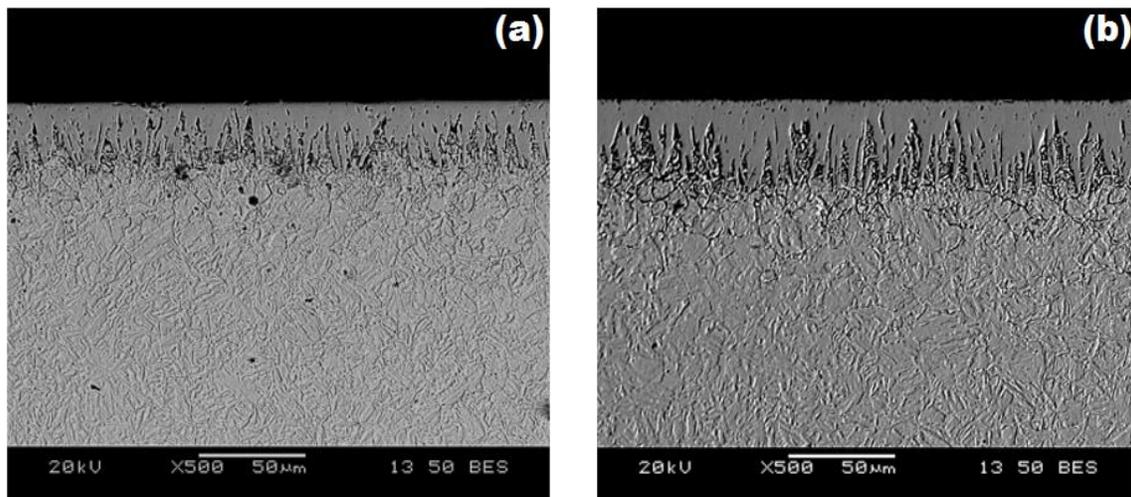
En la estructura revenida a 473 K se producen esfuerzos residuales de tracción en la capa borurada. Puesto que ambas capas boruradas se forman bajo esfuerzos de tensión (FeB) y compresión residual ( $Fe_2B$ ), es habitual la formación de grietas en la interfase entre las fases FeB y  $Fe_2B$ . Estas grietas pueden llevar a delaminación cuando se aplica un esfuerzo mecánico, o incluso llegar a la separación cuando un componente está sometido a un choque térmico o mecánico (ver Figura 1.4). Por lo tanto, se debe evitar o minimizarse la formación de la fase FeB.

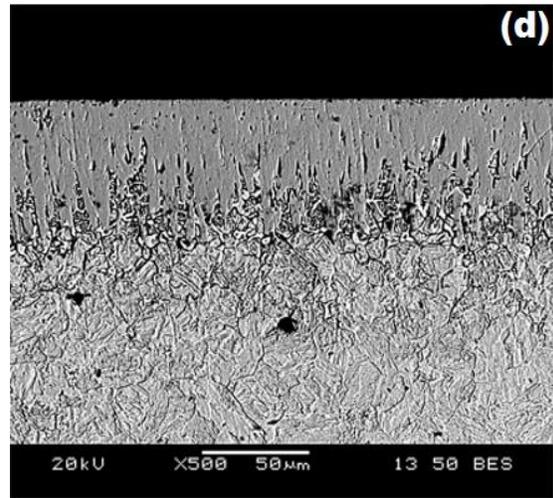
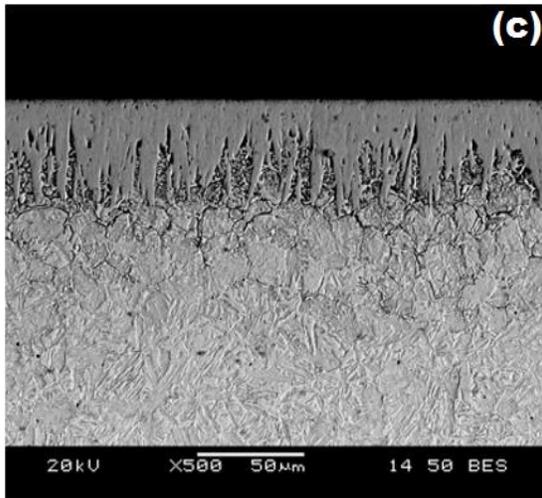
## **2.9 Influencia de los elementos de aleación en el crecimiento de las capas boruradas**

Las capas de boruro su morfología es intrínsecamente aserrada, acentuándose en hierro puro, aceros de bajo y medio carbono ([Matuschka, 1980](#); [Fischer and Schaaber, 1976](#)). Por ejemplo, el acero empleado para este trabajo de investigación, fue un acero de bajo contenido de carbono AISI 4150, mismo que ha sido empleado en otros trabajos de investigación, al borurar empleando mezclas comerciales como un agente químico comercial EKABOR<sup>®</sup>, se han obtenido sistemas de una sola fase  $Fe_2B$ , con frentes de crecimiento aserrado. Cuando el contenido de carbono en el substrato es muy alto, el espesor de las capas tiende a reducirse, debido a que los átomos de carbono no se difunden en las fases boruradas, por lo que tienden a dirigirse hacia la matriz del substrato, formando así una zona de difusión justo por debajo de la capa. Elementos como el níquel y cromo, en concentraciones mayores al 9 y 6% de peso en masa respectivamente, favorecen la formación de los boruros de hierro con morfología plana en sus frentes de crecimiento.

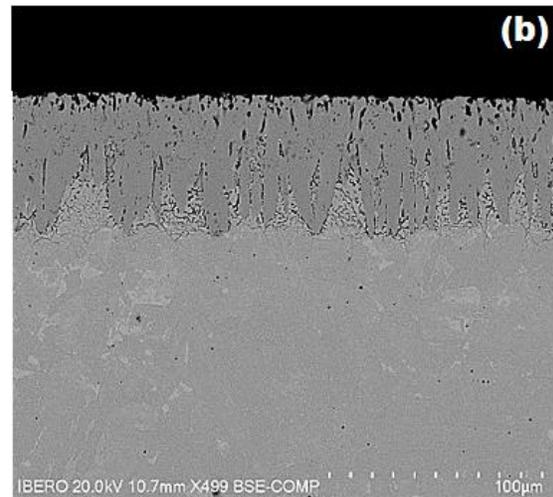
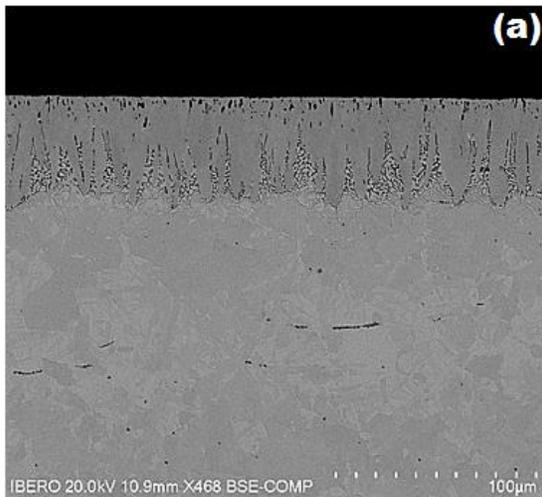
La segregación de los elementos aleantes se lleva a cabo del sustrato hacia la capa de boruros, formando compuestos intermetálicos con el boro. Los átomos de los elementos aleantes se difunden en la capa sustitucionalmente, y tienden a concentrarse en las puntas de las columnas de los boruros, ocasionando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

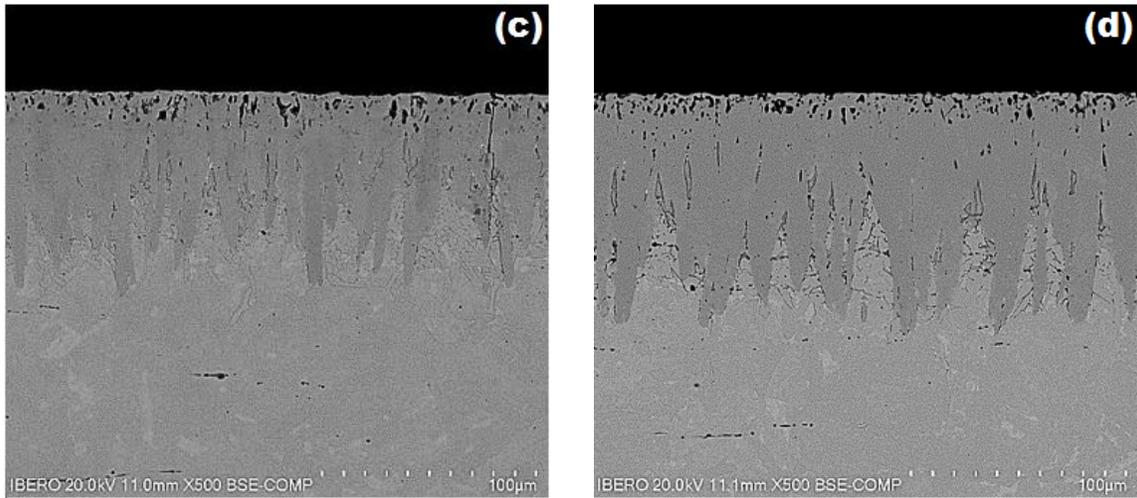
En las Figuras 2.8, 2.9, 2.10, 2.11, 2.12, 2.13, 2.14, 2.15 y 2.16, se muestran micrografías de capas de boruros de hierro obtenidas sobre cuatro sustratos ferrosos, donde se puede observar diferentes morfologías de los frentes de crecimiento, en función de los elementos de aleación de cada material.



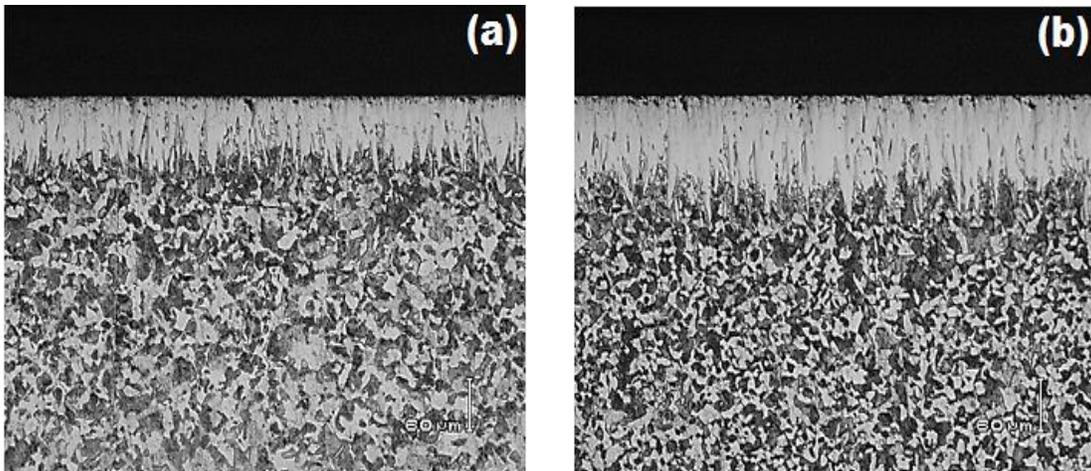


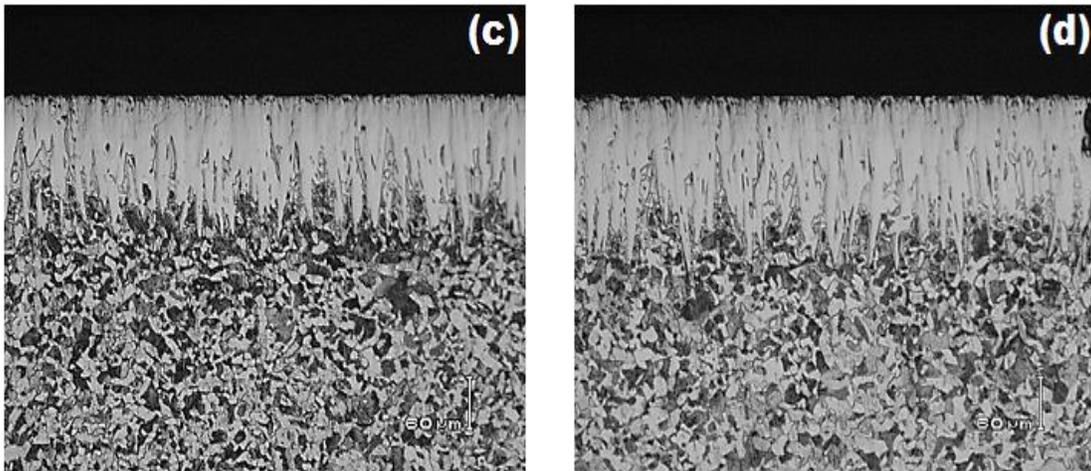
**Figura 2.8.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI P20, con una temperatura de tratamiento de 1123 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.



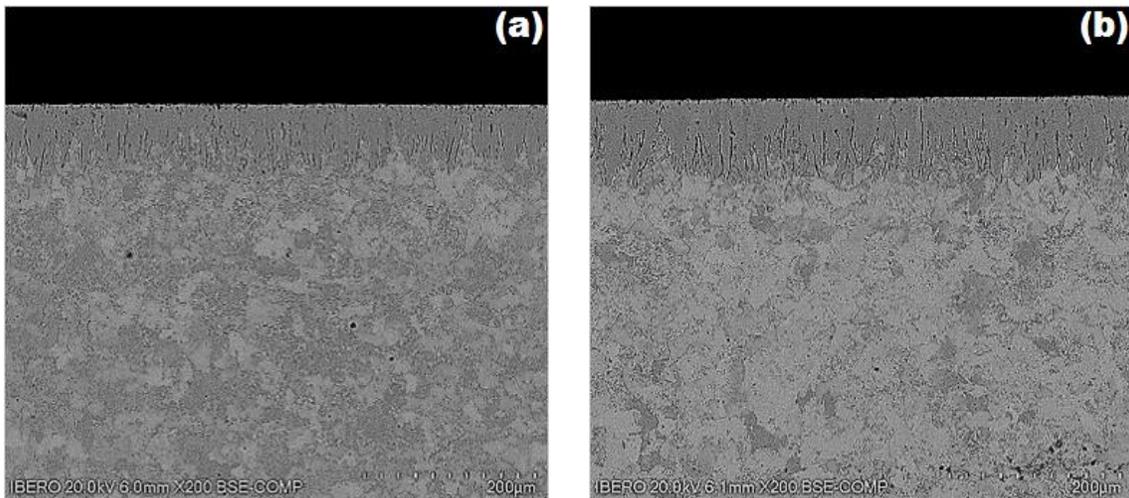


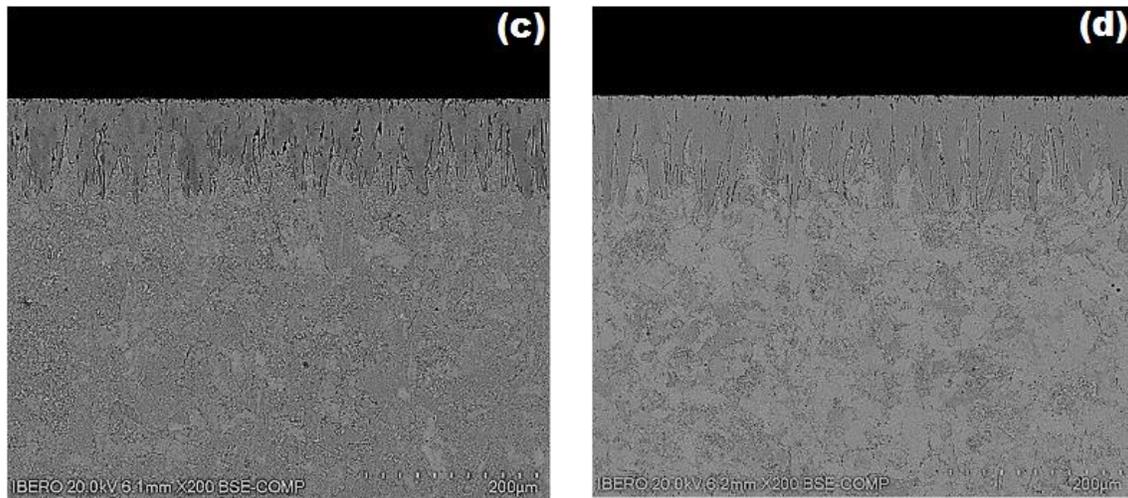
**Figura 2.9.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 4150, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.



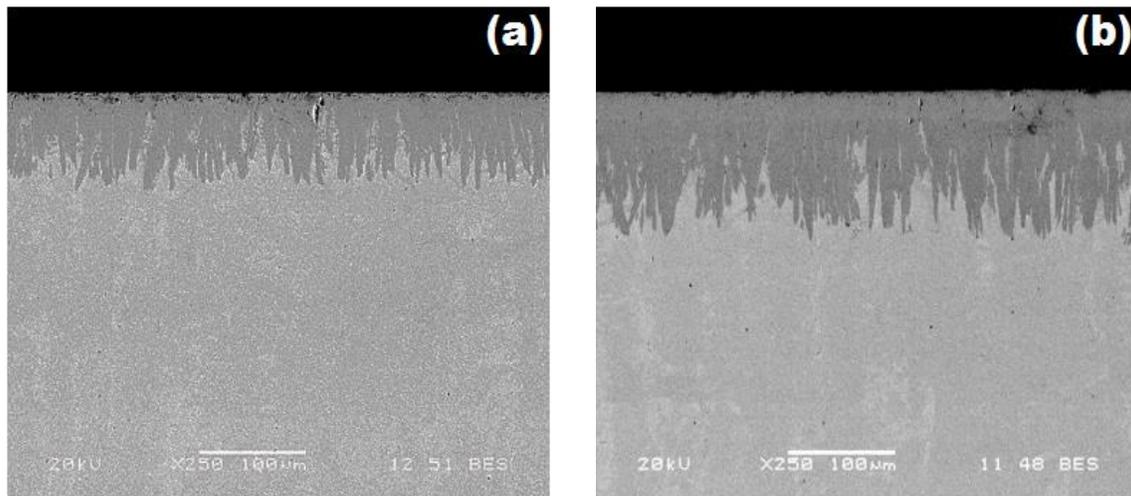


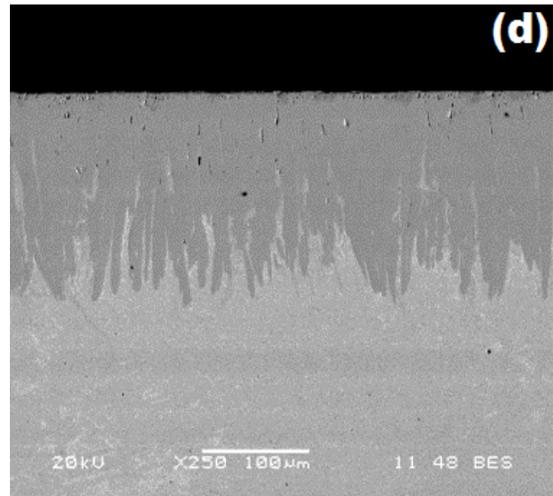
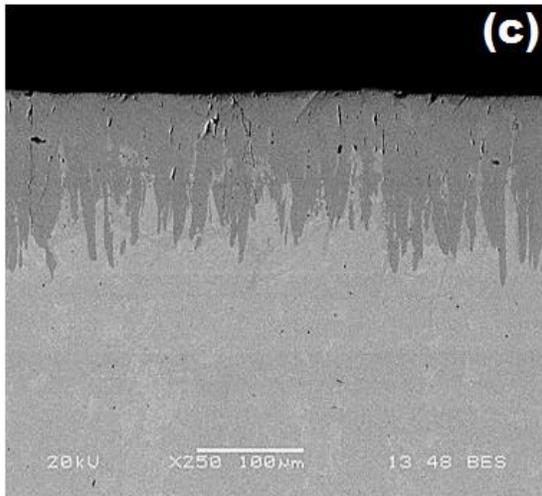
**Figura 2.10.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1025, con una temperatura de tratamiento de 1223 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.



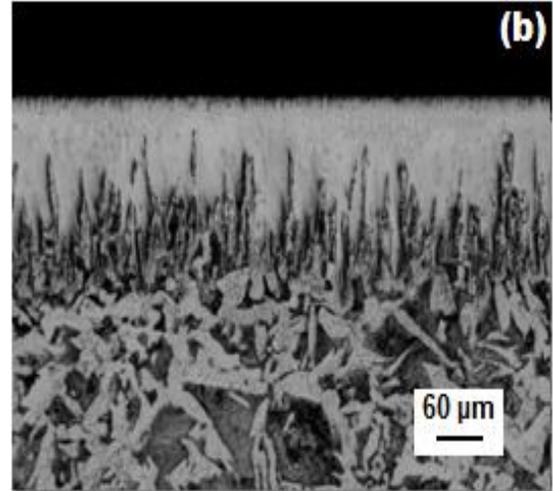
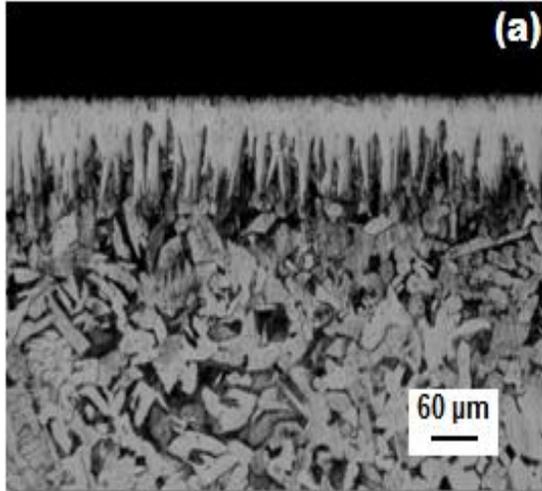


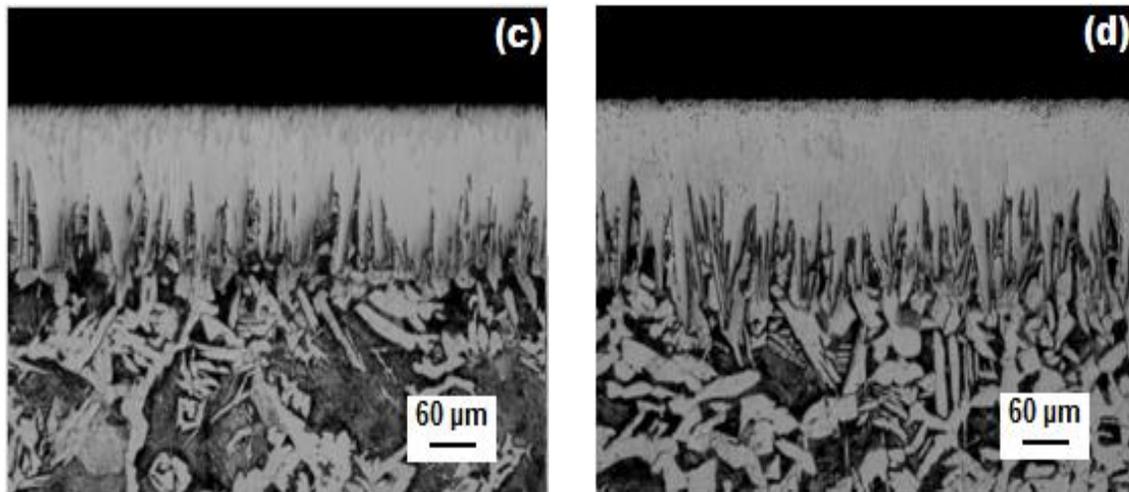
**Figura 2.11.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1518, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.



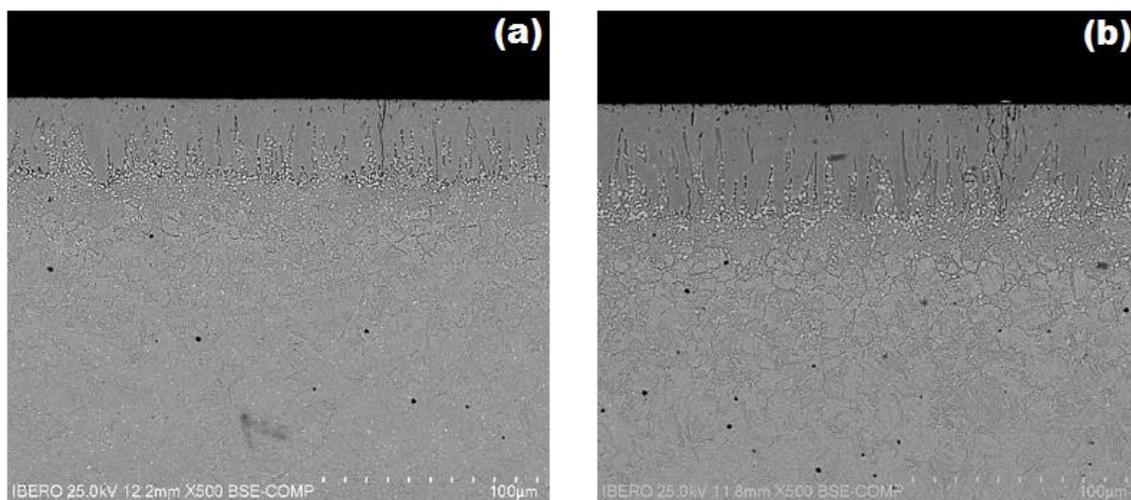


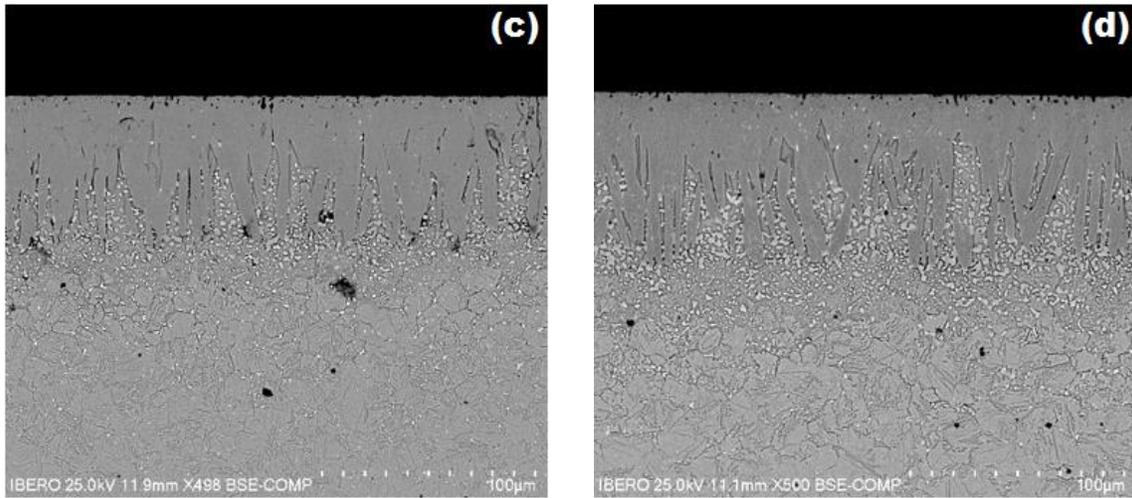
**Figura 2.12.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 9840, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.



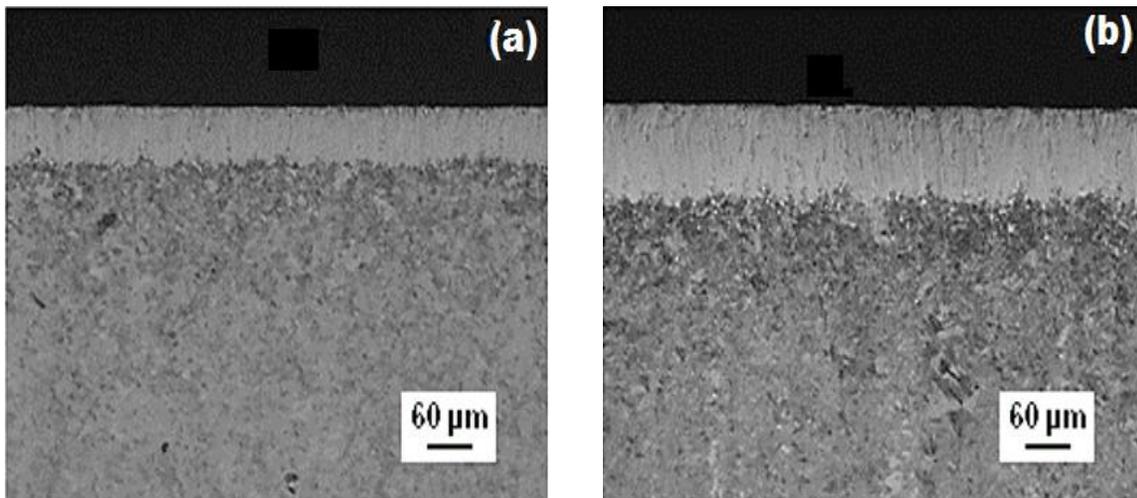


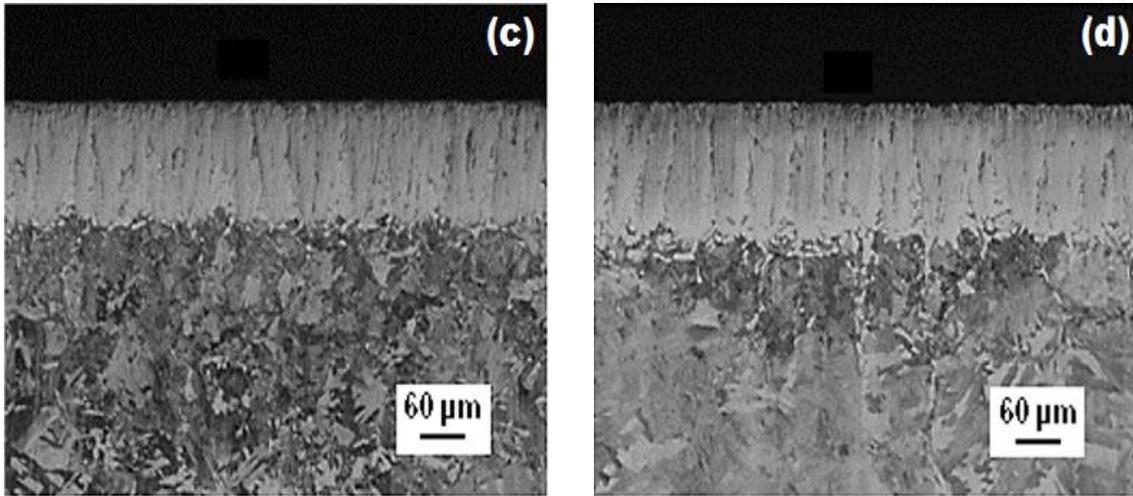
**Figura 2.13.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1026, con una temperatura de tratamiento de 1223 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.



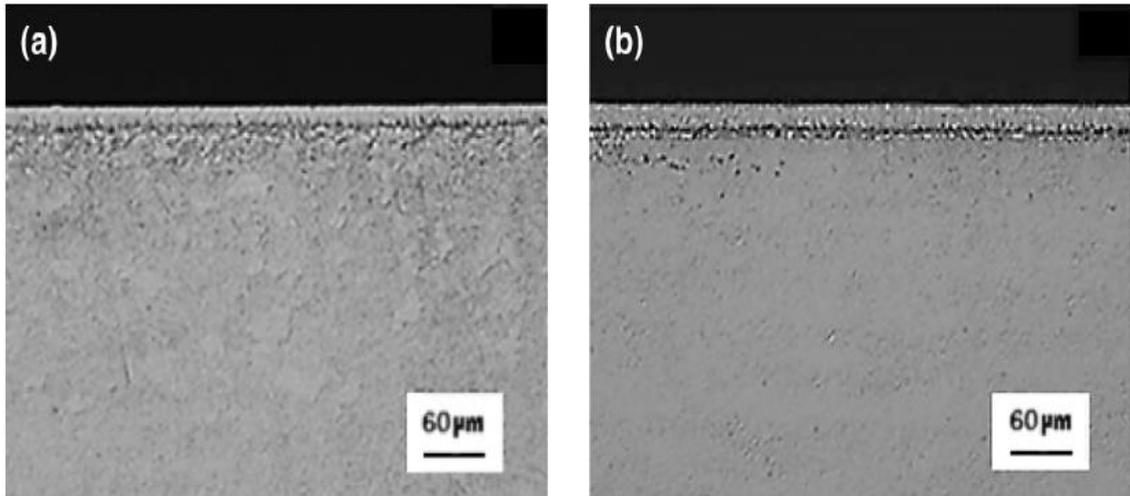


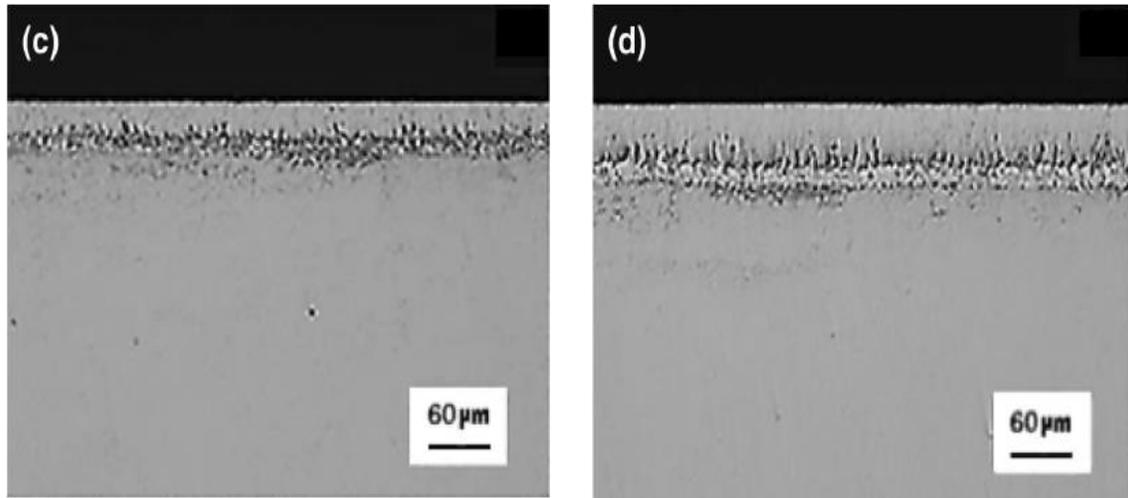
**Figura 2.14.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI T1, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.





**Figura 2.15.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI O1, con tiempo de tratamiento de 6 h durante diferentes temperaturas de tratamiento: (a) 1123 K, (b) 1173 K, (c) 1223 K y (d) 1273 K.





**Figura 2.16.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI H13, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.

## Referencias

Matuschka, G, (1989),. *Boronizing*. Carl Hanser Verlag, Munich.

Takeuchi E., (1979), *Sliding wear characteristics of gas boronized steel*, *Wear*; 55; 121-130.

Teneva, D., (1979), *Increasing the wear resistance of rings for spinning machines through boriding*, *Journal of the Less Common Metals*, 67; 493-497.

Habig, K. H., (1980), *Wear protection of Steels by Boriding, Vanadizing, Nitriding, Carburising, and Hardening*, *Materials in Engineering*, 2; 83-91.

Tsipas, D. N., Noguera, H. and Rus, (1987), *Corrosion Behaviour of boronized low carbon steel*, *Materials Chemistry and Physics*, 18; 295-668.

Enver A., Umut Y., Cevdet M., (2003), *The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels*, *Tribology International*, 36; 155-161.

Erdem atar, E., Kayali, S. and Cimenoglu, H., (2008), *Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy*, *Surface and Coatings Technology*, 202; 4583-4590.

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

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

- Badini, C. and Mazza, D., (1988), *Preferred orientation of boride crystals in the borided layers: a quantitative method of evaluation*, Journal of Materials Science Letters, 32; 3061-3066.
- Royère, C., (1999), *El horno eléctrico de Henri Moissan en cientos años: conexión con el horno eléctrico, el horno solar, el horno de plasma*, Françaises de los pharmaceutiques de Annales, 57; 116-30.
- Moissan, H., (1886), *Électrique courant del un de la igualdad del fluorhydrique de Sur la décomposition de l'acide*. Séances Acad. Sci. 103; 202-208.
- Xu, C. H., Xi, J. K., and Gao, W., (1996), *Isothermal superplastic boronizing of high carbon an low alloy steels*, Scripta Materialia, 34; 455-461.
- Sinha, A. K., (1991), Heat Treating, *Boriding (Boronizing)*, ASM Handbook vol. 4, ASM International, Materials, Park,OH; 437.
- Mikell P. Groover, (2007), *Fundamentos de manufactura moderna materiales, procesos y sistemas 3ed.*, McGraw-Hill.
- Chatterjee-Fischer, R., (1989), *Surface Modification Technologies*. Editorial Marcel Dekker, Inc.
- Rodríguez, G. A., (2010), *Estudio del comportamiento bajo condiciones de fatiga de un acero AISI 1045 endurecido superficialmente por difusión de boro*. Tesis de Doctorado, SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.
- Ramírez, G., (2006), *Caracterización de grietas auto-afines en capas borurizadas para aceros estructurales AISI 1045*. Tesis de Maestría, SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.

- Tapia, C., (2010), *Estimación de la cinética de crecimiento de boruro  $FeB$  y  $Fe_2B$  en aceros para herramienta de corte AISI M2*. Tesis de Maestría, SEPI-ESIME Azcapotzalco, Instituto Politécnico Nacional, México.
- Villa Velázquez, C. I., (2009), *Estudio del agrietamiento tipo Palmqvist y evaluación de esfuerzos residuales en aceros AISI 1018*. Tesis de Doctorado, SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.
- Davis, J. R., (2002), *Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics*, 1st. edn., USA, ASM International.
- Campos, I, Ortiz, M., Tapia, C., Rodríguez, G., Jiménez, M. Y. and Chavez, E., (2012), *Kinetics and boron diffusion in the  $FeB$  / $Fe_2B$  layers formed at the surface of borided high-alloy steel*, Journal of Materials Engineering and Performance, 21; 1714-1723.
- Taktak, S., (2006), *A study on the diffusion kinetics of borides on boronized Cr-based steels*, J. Mater Sci., 41; 7590-7596.
- Kulka, M., Pertek, A. and Klimek, L., (2006), *The influence of carbon content in the borided Fe alloys on the microstructure of iron borides*, Materials Characterization, 56; 232-240.
- Campos, I., Farah, M., López, N., Bermúdez, G., Rodríguez, G. and Villa Velázquez, C., (2008), *Evaluation of the tool life and fracture toughness of cutting tools boronized by the paste boriding process*, Applied Surface Science, 254; 2967-2974.
- Walter Fichtl, (1981), *Boronizing and its Practical Applications*, Materials in Engineering, 2; 276-286.

- Campos, I., Palomar, M., Amador, A., Ganem, R. and Martinez, J., (2006), *Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by boriding process*, Surface and Coatings Technology, 201; 2438-2442.
- Campos, I., Palomar-Pardavé, M., Amador, A., Villa Velázquez, C. and Hadad, J., (2007), *Corrosion behavior of boride layers evaluated by EIS technique*, Applied Surface Science, 253; 9061-9066.
- Lyakhovich, S., Kosachevskii, L. N., Ya Kulik, A., Surkov, V. V. and Yu. V. Turov, (1973), *Possibility of predetermining the distribution of residual stresses in borided steels*, Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov, 9; 34-37.
- Xie Cong-Xin and Oljyang Meng-Lan, (1990), *A mechanical explanation for the influence of residual stress on the wear resistance of borided steel*, Wear, 137; 151-159.
- Golanski, D., Marczuk, A. and Wierzchon, T., (1995), *Numerical modeling of the residual stresses in borided layers on steel Substrate*, Journal of Materials Science Letters, 14; 1499-1501.
- Doñu Ruiz, M. A., (2010), *Tenacidad a la fractura interfacial aparente inducida por microindentación Vickers en acero AISI 316L endurecido por borurización*. Tesis de Maestría, SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.
- Meléndez, E., Campos, I., Rocha, E. and Barrón, M. A., (1997), *Structural and strength characterization of steels subjected to boriding thermochemical process*, Materials Science and Engineering; 234-236: 900-903.

# CAPITULO III

## Leyes de Fick

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

### 3.1. Leyes de difusión por transferencia de masa

Las leyes describen el desplazamiento de partículas o de calor que tienden a homogeneizar la disolución<sup>17</sup> y uniformizar la temperatura. El flujo homogeneizador da lugar al movimiento azaroso de partículas el cual se identifica con el segundo principio de la termodinámica. Los procesos físicos de difusión pueden ser vistos como procesos físicos irreversibles (Bockris John O´. M., Reddy K. N., 2003). Adolf Eugen Fick fue un fisiólogo alemán (ver Figura 3.1), nacido en Kassel, Alemania graduado en medicina en la Universidad de Marburg en 1851. En 1855 propuso las leyes de difusión que llevan su nombre, en 1870 ideó el principio, que permite la medición del gasto cardíaco, además y en 1887 logró el primer éxito lentes de contacto. Adolf Fick murió en Blankenberge, Bélgica en el año de 1901 (<http://www.oxfordreference.com/view/10.1093/oi/authority.20110803095816625>).



**Figura 3.1.** Adolf Fick (1829-1901).

(<http://www.oxfordreference.com/view/10.1093/oi/authority.20110803095816625>).

Fick y Joseph Fourier (1768-1830) trabajaron en sistemas de difusión de materia y energía, en donde se encuentran involucrados términos como; gradientes de

---

<sup>17</sup> Aquella mezcla homogénea o heterogénea que es resultado de mezclar una sustancia en un líquido.

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 A., 1855; <http://web.fi.uba.ar/~jmoya/Askeland%20-Difusion.pdf>)

## 3.2. Equilibrio

Un sistema puede estar formando por varios componentes los cuales se pueden encontrar en distintas fases. Las fases son zonas macroscópicas de un sistema las cuales manejan diferentes composiciones químicas (Programatic, 2009). En el estudio de transformaciones de fase, se considera como una o más fases de un compuesto intersticial<sup>18</sup> cambian a una fase nueva o mezcla de fases (Arias, D., 2006). Una de las razones por la que ocurren las transformaciones de fases es por la inestabilidad de los compuestos intersticiales, tanto del estado inicial como en el estado final. Una manera de medir esa inestabilidad es a través de su energía libre de Gibbs (Carlos Capdevila Montes, 2003). La energía libre de Gibbs en un sistema se define por la siguiente ecuación:

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

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

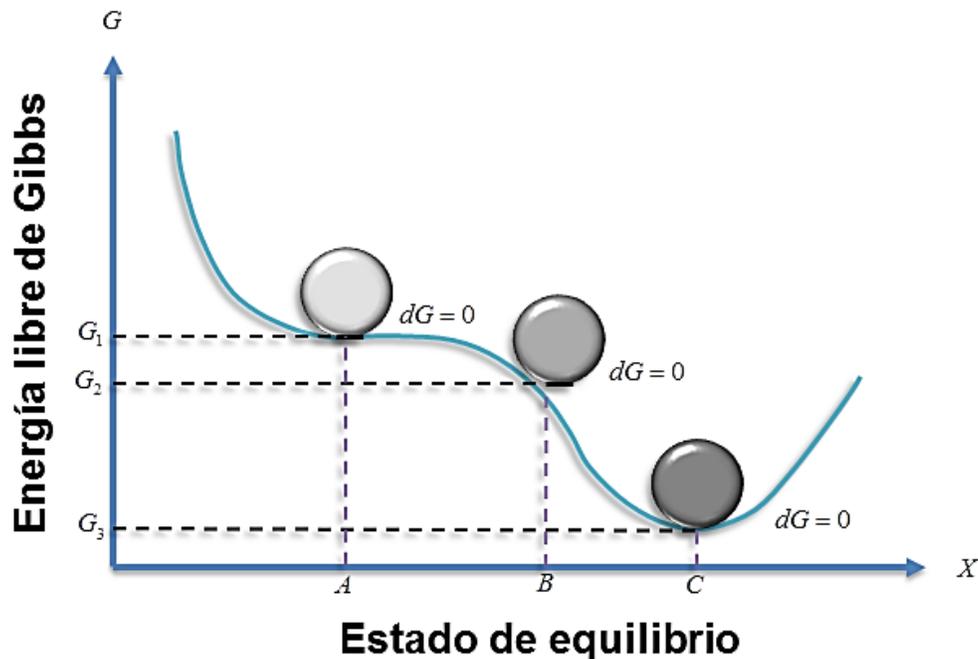
$$H = U + PV. \quad (3.2)$$

---

<sup>18</sup>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.

La letra  $U$  es la energía interna del sistema,  $P$  es la presión del sistema y  $V$  es el volumen del sistema. La energía interna es la suma de todas las energías microscópicas del sistema como; la energía cinética vibratoria y rotacional de los átomos y la energía de translación de los átomos junto con la energía de giro del electrón. La energía interna también se relaciona con las fuerzas de enlace y enlaces secundarios que ocurren en el sistema. Por lo tanto, el calor involucrado en una transformación depende del cambio de volumen a presión constante así como el cambio de energía interna del sistema (Maron H., 2001). La Ecuación (3.1) utiliza el término  $S$  que representa la entropía, la cual se define como la medida de dispersión de energía en un sistema (Cahn R. W., 2001). Un sistema se encuentra en equilibrio cuando posee el estado más estable, es decir, un sistema cerrado en el que se encuentra una temperatura y presión constante, en donde la energía libre de Gibbs se represente de la siguiente manera:

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



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

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

### 3.3. La energía libre de Gibbs en aleaciones binarias

Para calcular la energía libre de Gibbs de un compuesto binario A y B átomos, es posible calcularla a partir de las energías de Gibbs individuales 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.

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

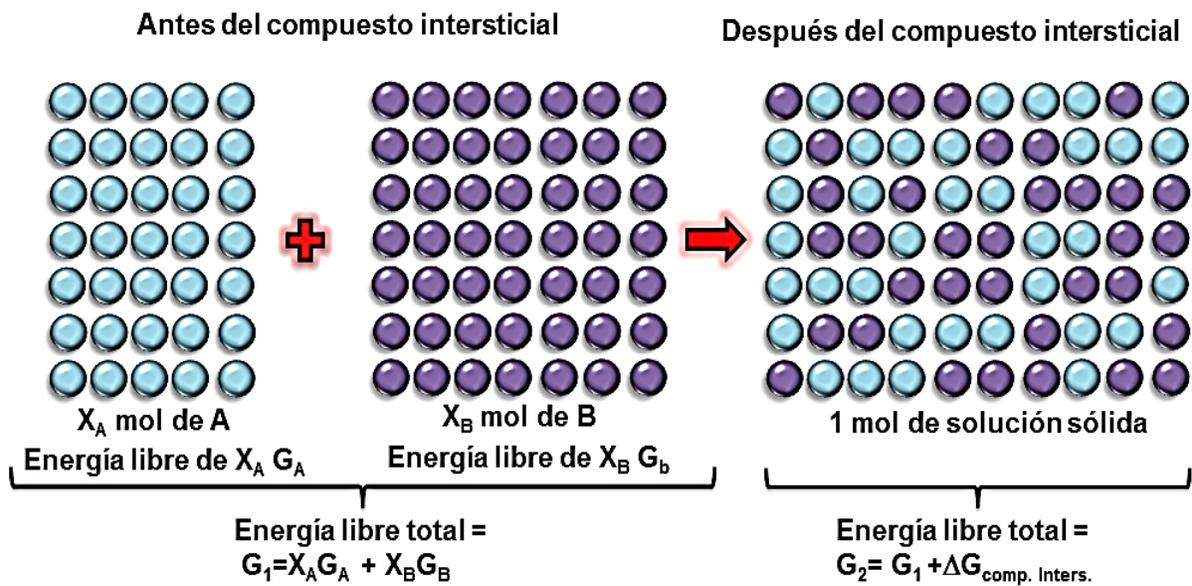
En la Ecuación (3.4),  $X_A$  y  $X_B$  son fracciones molares de A y B respetivamente del compuesto intersticial. Para calcular la energía libre del compuesto intersticial es posible realizarla en dos pasos:

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

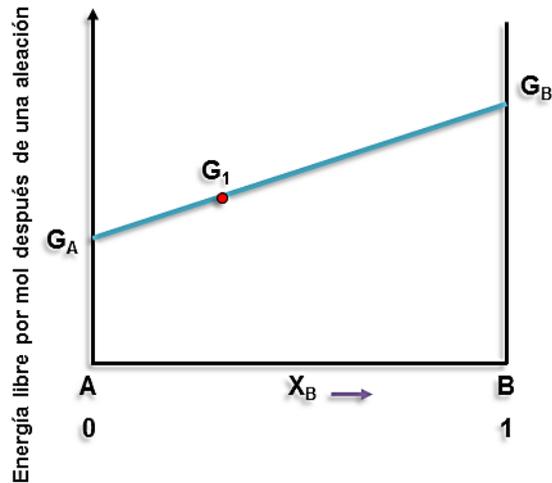
Al concluir el paso 1, la energía libre total del sistema en J/mol se define como:

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

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



**Figura 3.3.** Energía libre del compuesto intersticial.



**Figura 3.4.** 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 3.4 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:

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

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

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

y

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

Considerando:

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

y

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

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

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

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

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

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

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

Donde  $k_b = (R / N_a)$  es la constante de Boltzmann<sup>19</sup> y  $\Omega$  es el número de estados accesibles al sistema (Cuesta, A. J., 2006). Cuando  $S$  es máxima entonces  $\Omega$  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  $S_{\text{térmica}}$  y una contribución configuracional  $S_{\text{config.}}$ .

---

<sup>19</sup> Es la constante física que relaciona la temperatura absoluta y energía,  $R$  representa la constante universal de los gases ideales.

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

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

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

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

y

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

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

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

$$\ln \Omega_{config} = (X_A N_A + X_B N_A) \ln [(X_A N_A + X_B N_A)] - (X_A N_A + X_B N_A) - \{(X_A N_A) \ln (X_A N_A) - (X_A N_A) + (X_B N_A) \ln (X_B N_A)\}. \quad (3.18)$$

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

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

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

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

Posteriormente, se obtiene:

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

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

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

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

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

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

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

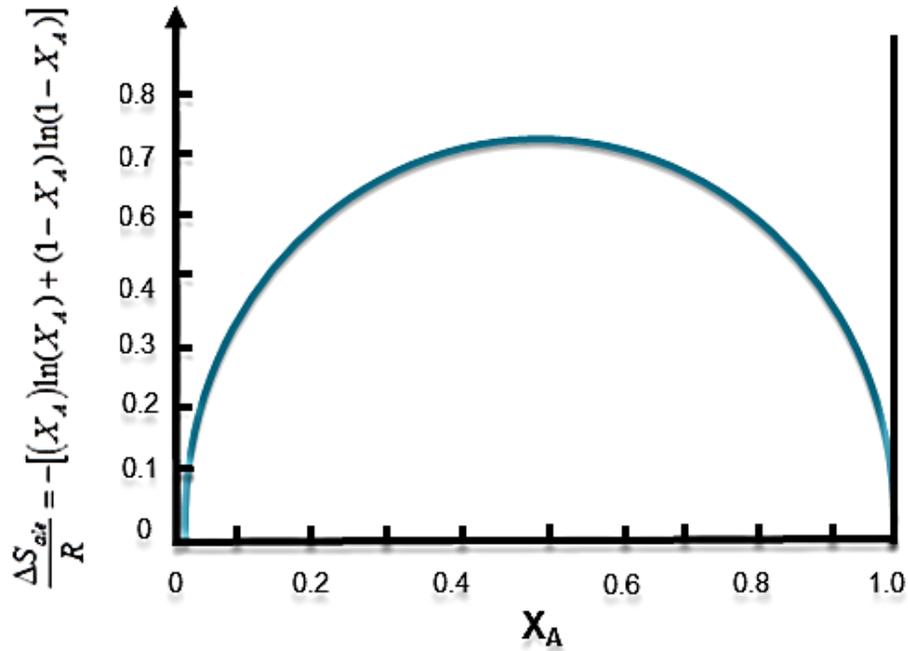
Reescribiendo la Ecuación (3.22) a partir de la Ecuación (3.4) se obtiene:

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

La entalpía 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 (3.29) puede reescribirse de la siguiente manera:

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

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

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

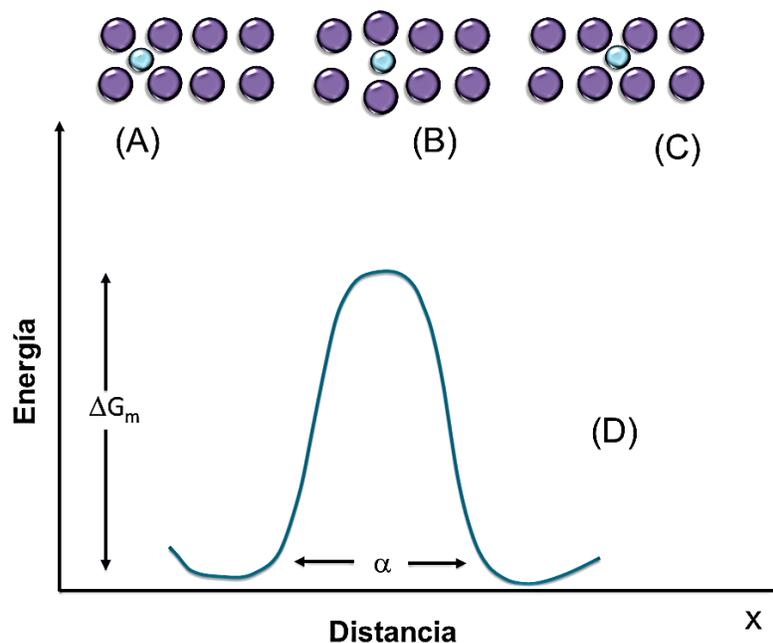
En la Ecuación (3.31) dónde el superíndice  $e$  enfatiza que  $X_v^e$  es un valor particular de  $X_v$  en vez de la variable. La Ecuación anterior también puede ser escrita de la siguiente forma:

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

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

### 3.4. Determinación de la frecuencia de saltos $w$

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



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

Primeramente, un átomo al ser difundido se mueve hacia la derecha para poder llegar a un sitio vacante, en segundo lugar, existen átomos de restricción los cuales deben moverse al mismo tiempo para que exista el proceso de difusión. Al ocurrir simultáneamente estos dos requerimientos el átomo difundido cambia de lugar

como lo muestra la Figura 3.6. Para obtener el número de átomos difundidos es necesario multiplicar el número de “complejos activados” ( $n_m$ ) 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  $\delta$ . 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 C, 1952; Flynn C., 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 irreversible<sup>20</sup>, isotérmico y a presión constante, es igual al cambio en la energía libre de Gibbs para la región ( $G_m$ ). Esto se puede escribir de la siguiente forma:

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

---

<sup>20</sup>Procesos termodinámicos no reversibles en el tiempo. Desde esta perspectiva termodinámica, todos los procesos naturales son irreversibles.

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

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

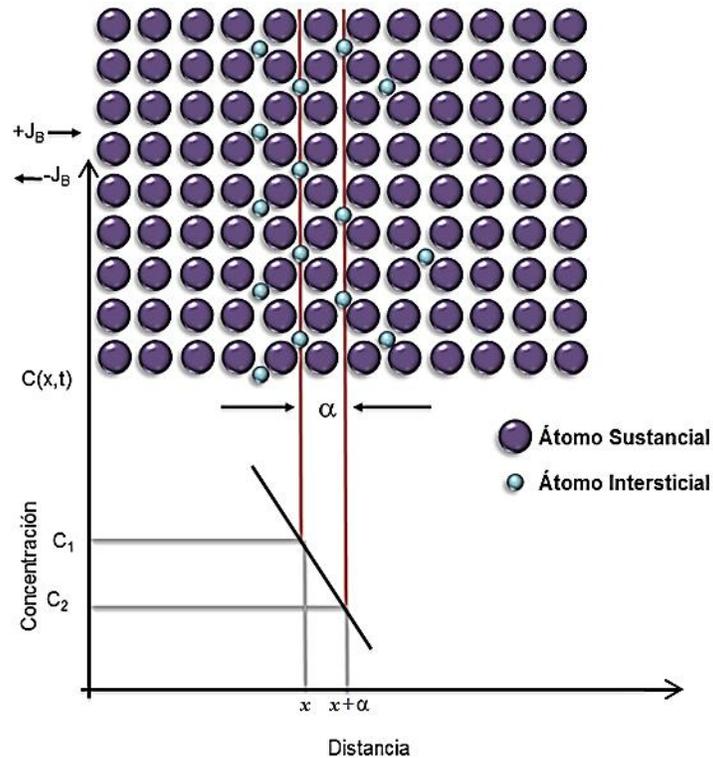
De la frecuencia promedio de saltos por átomo  $w = X_m \bar{v} / \delta$ , generando un análisis dimensional, se ve observa que  $\bar{v} / \delta$  es una frecuencia. Es decir, la frecuencia  $\nu$  con la cual los átomos desde el punto (A) llegan al punto (C). Un análisis más completo muestra que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

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

### 3.5. Relación de saltos atómicos con el coeficiente de difusión

Suponiendo una solución sólida diluida en la que los átomos del metal base (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/m<sup>3</sup>). 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  $\alpha$  (ver Figura 3.7).



**Figura 3.7.** Representación esquemática de la difusión unidireccional de átomos en una red cristalina.

La distancia de salto  $\alpha$  (ver Figura 3.7) es una constante igual al parámetro de red (el parámetro de red es la distancia constante entre celdas unitarias en una estructura cristalina (Montes, M. L., 2009; Callister D. W., 2007; Kittel C., 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:

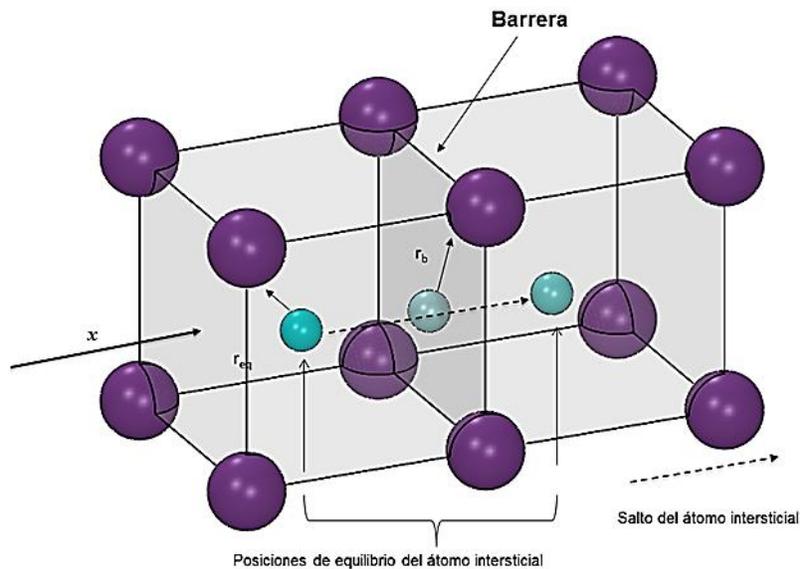
$\Gamma$  = frecuencia de saltos (en alguna dirección).

$\beta$  = número de sitios vecinos en los que el átomo intersticial puede saltar.

Utilizando la Ecuación (3.35) y  $\beta$  se obtiene que la frecuencia de saltos se define como:

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

En la Ecuación (3.36)  $\exp(-G_m / RT)$  representa fracción de vibraciones las cuales contienen la suficiente cantidad de energía para superar la barrera (ver Figura 3.8), este término se le conoce como factor de Boltzmann (Kittel C., 1973; <http://cuentos-cuanticos.com/2011/10/08/constante-de-boltzmann-temperatura/>).



**Figura 3.8.** Consideración de un átomo intersticial en una celda cúbica cristalina.

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

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

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

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

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

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

Pero

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

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

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

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

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

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

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

Se considera que la difusión de los átomos intersticiales es unidireccional en los sistemas cristalinos cúbicos simples, se puede expresar que el salto de átomos intersticiales es igualmente probable de derecha como a la izquierda ( $w = \Gamma / 2$ ). Por lo tanto, la Ecuación (3.39) queda de la siguiente manera:

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

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

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

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

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

Por lo tanto, se produce:

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

La Ecuación (3.47) es idéntica a la que propuso Adolf Fick en 1855 (Barroso, H. S., 2014; Fick, A., 1855), dónde la letra  $D$  se conoce como el coeficiente de difusión que tiene unidades de  $[m^2 s^{-1}]$ . Las unidades para  $\vec{J}$  son  $[cantidad m^2 s^{-1}]$  y para  $\vec{\nabla} C(x,t)$   $[cantidad m^{-4}]$ , dónde la unidad de cantidad se puede expresar en términos de moles, kg, átomos, etc. La energía libre de Gibbs  $G_m$  está dada por la entalpía que contiene valores grandes  $H_m$  y valores pequeños de entropía de activación

$-TS_m$ . Combinando lo anterior con las Ecuaciones (3.36) y (3.46), el coeficiente de difusión queda de la siguiente manera:

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

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

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

En la Ecuación anterior

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

y

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

En la Ecuación (3.50),  $D_0$  representa los términos independientes de la temperatura. Por otro lado,  $D$  y  $\Gamma$  aumentan exponencialmente con la temperatura debido a la energía de activación  $Q$ <sup>21</sup>. 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. M, Picado B. A., 2008).

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

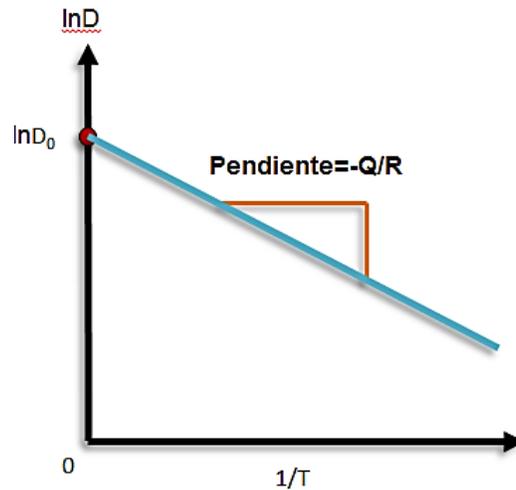
$$\ln D = \ln D_0 - Q / RT. \quad (3.52)$$

---

<sup>21</sup>Es la energía mínima necesaria para producir un movimiento de un átomo.

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

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



**Figura 3.9.** Gráfica de pendiente de  $\ln D$  vs.  $1/T$ .

En la Ecuación (3.53),  $x$  e  $y$  son las variables  $\ln D$  y  $1/T$  respectivamente. Al representar  $\ln D$  contra  $1/T$ , se obtiene una línea recta con una pendiente igual a  $-(Q/R)$  y una intercepción sobre el eje  $\ln D$  en  $\ln D_0$  como se muestra en la Figura 3.9. Cuando la concentración depende de la posición y tiempo, la primera Ley de Fick deja de ser viable por lo que es necesario utilizar la segunda Ley de Fick. Por simplicidad, se considera que el perfil de concentración depende de  $x$  y  $t$  como se muestra en la Figura 3.10 (b). El flujo en algún punto a lo largo del eje  $x$  dependerá del valor local de  $D$  y  $\partial C(x,t)/\partial x$ . Para calcular la variación de la concentración respecto al tiempo, se considera una sección del material con área  $A$  y un espesor  $\delta x$  como se muestra en la Figura 3.10 (a).

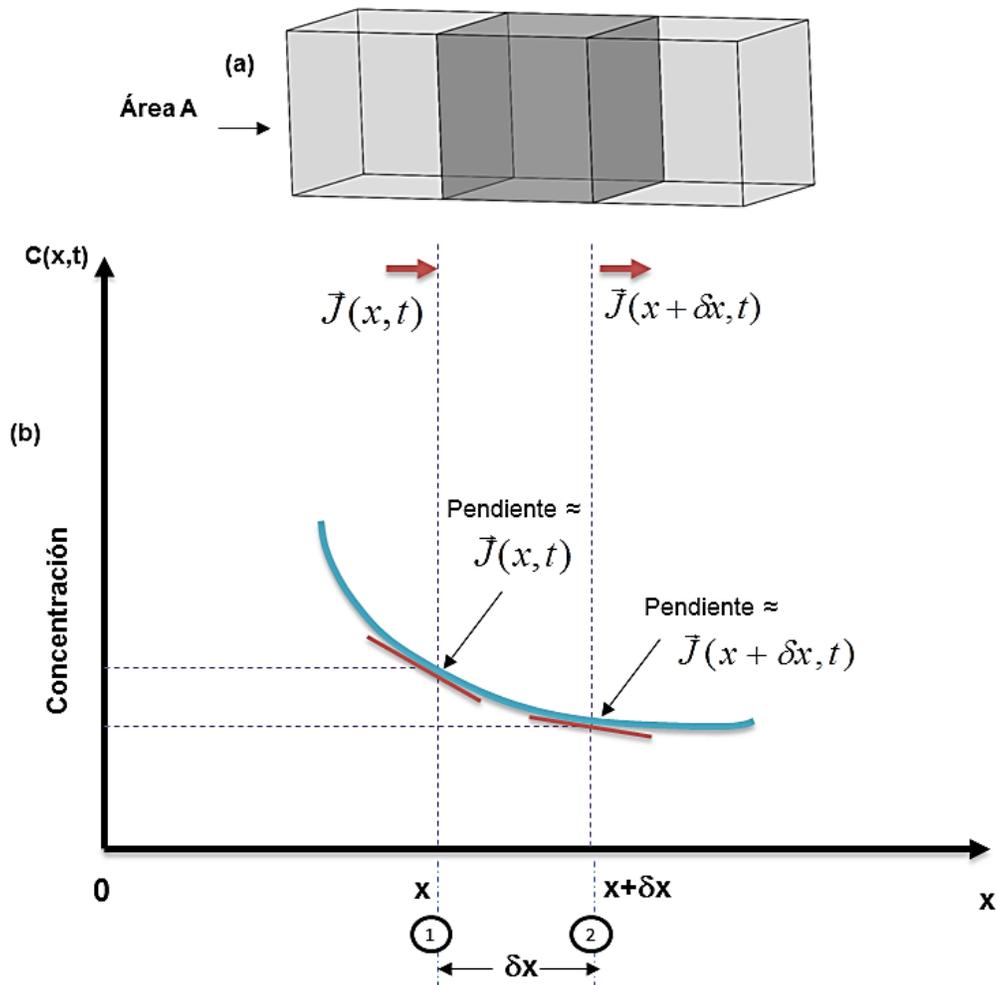


Figura 3.10. Esquematización de la segunda Ley de Fick.

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  $\delta t$  será igual a  $\bar{J}(x,t)A\delta t$ . La cantidad de átomos que salen de la muestra en el plano (2) durante el mismo intervalo de tiempo  $\delta t$  será igual a  $\bar{J}(x+\delta x,t)A\delta t$ . Como se observa en la Figura III.10, la cantidad de átomos que se difunden es mucho mayor en el plano  $x, \bar{J}(x,t)$  que el plano  $x+\delta x, \bar{J}(x+\delta x,t)$ , 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:

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

O también se puede expresar de la siguiente manera:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La difusión es un mecanismo en el que en un cierto periodo de tiempo los átomos de la materia se trasladan en el espacio a un medio donde inicialmente no están presentes. Este fenómeno involucra el movimiento de los átomos el cual se presenta tanto en gases, líquidos y sólidos. En el caso de los gases, el movimiento de los átomos es relativamente veloz, por ejemplo, al notar el rápido avance de las partículas de los aromatizantes en el hogar. En los líquidos, los átomos poseen un movimiento inferior en comparación con los gases, y se puede observar en el desplazamiento de las tintas disueltas en agua.

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

## Referencias

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

Oxford Reference. *Quick Reference Adolf Eugen Fick*. Recuperado de <http://www.oxfordreference.com/view/10.1093/oi/authority.20110803095816625>.

Klamroth, M. A., Wikipedia, (1929), *Foto de 1897 erstellten Retratos de Adolf Fick (1829-1901)* Recuperado de [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Adolf\\_Fick\\_8bit\\_korr\\_klein1.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Adolf_Fick_8bit_korr_klein1.jpg)

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

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

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](http://ocw.uv.es/ciencias/3-2/tema_6_tens_sup.pdf)

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

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

Maron, H. S. and Prutton, F. C.. *Fundamentos de Fisicoquímica*, Limusa, México.

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

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

Cuesta, A. J., (2006, Diciembre), *La entropía como creador de orden*. Temas de Física. Recuperado de <http://gisc.uc3m.es/~cuesta/PDFs/REF.pdf>

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

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

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

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

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

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

Cuentos Cuánticos, (2011, Octubre), *La constante de Boltzmann y la Temperatura* [Mensaje en un blog], Recuperado de: <http://cuentos-cuanticos.com/2011/10/08/constante-de-boltzmann-temperatura/>.

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

# CAPITULO IV

## Espesor de las capas boruradas Fe<sub>2</sub>B, con dependencia en el tiempo y temperatura

En el presente capítulo se propone la estimación del espesor de las capas boruradas (Fe<sub>2</sub>B) creadas en la superficie de aceros AISI 12L14. En el modelo se emplea la solución exacta de la Ecuación (3.56) ( $\partial C_{Fe_2B}(x,t) / \partial t = D_{Fe_2B} (\partial^2 C_{Fe_2B}(x,t) / \partial x^2)$ ). Asumiendo que el crecimiento de las capas boruradas obedecen la ley de crecimiento parabólico, se propone una ecuación de balance de masa en la interfase de crecimiento Fe<sub>2</sub>B/substrato, con el propósito de determinar el coeficiente de difusión ( $D_{Fe_2B}$ ) en función de la temperatura de tratamiento.

## 4.1. Introducción

La borurización en polvo tiene demasiadas ventajas, principalmente el alto grado de endurecimiento en aceros a partir de la saturación superficial de átomos de boro ([Lajtín Y., Arzamásov B., 1987](#)), este es un proceso de excitación térmica por el cual átomos de boro son atrapados o retenidos en la superficie del sustrato, posteriormente son transferidos al sustrato produciendo una película base, la cual termina con la aparición de los primeros boruros de hierro en el periodo de nucleación y posteriormente el crecimiento de la capa  $Fe_2B$ . El estudio de la cinética de crecimiento de las capas boruradas conduce necesariamente a solucionar la segunda Ley de Fick a partir de un modelo exacto tomando en consideración el tiempo. Las capas  $Fe_2B$  fueron formadas a través de la aplicación de los procesos termoquímicos de borurización en pasta y polvo, con diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento.

El propósito del proceso termoquímico de borurización, es incrementar su dureza, la resistencia al desgaste y a la corrosión de componentes ingenieriles que requieran una aplicación industrial ([A. Graf von Matuschka, 1989](#); [Singhal S. C., 1977](#); [Takeuchi E., 1979](#); [Teneva D., 1979](#); [Habig K. H., 1980](#); [Habig K. H. and Chatterjee-Fischert R., 1981](#); [Bozkurt N., Gekinli A. E., Gekinli M., 1983](#); [Tsipas D. N., Noguera H. and Rus, 1987](#); [Wang A. G. and Hutchings I. M., 1988](#); [Alwart S., Claus-Peter Ulrich C. P., 1998](#); [Selcuk B., Ipek R., Karamis M. B., Kuzucu V., 2000](#); [Meriç C., Sahina S., Yilmazb S. S., 2000](#); [Ipek R., Selcuk B., Karamis M. B., Kuzucu V., Yucel A., 2000](#); [Atik E., Yunker U., Meriç C., 2003](#); [González Fernández de Castro M., 1999](#); [Wahl G., 1975](#); [Kulka M., Pertek A., 2003](#)).

El proceso de borurización puede realizarse ya sea por polvos, sales, óxidos, pastas o bien por medios gaseosos ([González Fernández de Castro M., 1999](#)). El proceso de borurización en pasta es un método alternativo para el tratamiento de especímenes. Además, tiene como ventaja el hecho de poder trabajar con grandes

volúmenes de trabajo y aplicarse en áreas seleccionadas, debido a que disminuye el trabajo manual en comparación con el proceso en polvo (Wahl G., 1975). Se pueden formar una o dos fases dependiendo del potencial químico de boro, de la composición química del sustrato, de la temperatura y tiempo de tratamiento (A. Graf von Matuschka, 1989). El boruro de hierro tipo FeB es rico en boro (16.4 wt %B, 50 at. %B ó  $100.5 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$  aproximadamente) es más frágil y poco más dura que la fase Fe<sub>2</sub>B (9 wt %B, 33 at. %B ó  $60 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$  aproximadamente) (Kulka M., Pertek A., 2003; Kulka M., Pertek A., 2004; Yu L. G., Chen X. J., Khor K. A., Sundararajan G., 2005; Chen X. J., Yu L. G., Khor K. A., Sundararajan G., 2008; Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Keddám M., López-Perrusquia N., 2009; Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Cimenoglu H., Escobar-Galindo R., Keddám M., Elias-Espinosa M., López-Perrusquia N., 2009; Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., López-Perrusquia N., MenesesAmador A., Escobar-Galindo R., Martínez-Trinidad J., 2010; Keddám M., Ortiz-Domínguez M., Campos-Silva I., Martínez-Trinidad J., 2010; Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Bravo-Bárcenas O., Doñu-Ruiz M. A., Bravo-Bárcenas D., Tapia-Quintero C., and Jiménez-Reyes M. Y., 2010; Campos I., Bautista O., Ramírez G., Islas M., De La Parra J., and Zúñiga L., 2005; Campos I., Torres R., Bautista O., Ramírez G., Zúñiga L., 2006; Brakman C. M., Gommers A. W. J., Mittemeijer E. J., 1989).

La morfología de la capa borurada puede ser plana o aserrada. Las capas boruradas con morfología aserrada muestran una excelente adherencia con el sustrato a diferencia de las capas con frentes planos (A. Graf von Matuschka, 1989). Por tal razón, la formación de una sola fase Fe<sub>2</sub>B con morfología aserrada es preferible para trabajos con erosión (desgaste abrasivo) como, por ejemplo, para extrusión de materiales plásticos (A. Graf von Matuschka, 1989). Generalmente, la interfase de crecimiento tiene forma de columnas para aceros de bajo y medio contenido de carbono (Campos I., Oseguera J., Figueroa U., García J. A., Bautista O., Kelemenis G., 2003), y plana para aceros con alto contenido de elementos aleantes (Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Bravo-Bárcenas O., Doñu-Ruiz M. A., Bravo-Bárcenas D., Tapia-Quintero C., and Jiménez-Reyes M. Y., 2010). Por lo

tanto, capas anchas con una mejor adherencia pueden ser obtenidas para aceros de baja aleación. Con este proceso, la superficie expuesta al desgaste ya no será al substrato sino la capa borurada.

## 4.2. Modelo de difusión con dependencia en el tiempo

La difusión de átomos de boro en el substrato es un fenómeno físico suministrado por la actividad térmica de los átomos en la estructura cristalina. Así como se muestra en la segunda Ley de Fick (Ecuación (3.60)), el coeficiente de difusión es independiente del gradiente de concentración y del tiempo ([Crank J., 1975](#); [Shewmon P., 1989](#); [Mehrer H., 2007](#)).

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

1. Es una función Gaussiana si el número de átomos de boro es fija, es decir, los átomos de boro fueron implantados.
2. Si se cuenta con una fuente infinita de átomos de boro, la solución de la segunda ley de Fick es la función de error ([Crank J., 1975](#); [Shewmon P., 1989](#); [Mehrer H., 2007](#); [Cohen T. H., and Glicksman E., 1995](#); [Ortiz-Domínguez M., Hernández-Sánchez E., Martínez-Trinidad J., Keddám M., Campos-Silva I., 2010](#); [Süli E., and Mayers D., 2003](#)).

El movimiento de átomos de boro dentro de un substrato se da por influencia del potencial químico del polvo de borurizar y por la actividad térmica presente en la atmósfera (mufla). Los átomos de boro comienzan a vibrar y se trasladan poco a

poco hacia el sustrato formando una capa denominada  $Fe_2B$ . En este modelo matemático se considera la influencia del tiempo (modelo no estacionario), dónde se conocen los valores de concentración  $C_{up}^{Fe_2B}$ ,  $C_{low}^{Fe_2B}$  y  $C_0$ .

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

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

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

En la propuesta del modelo de difusión, se ha partido de la suposición de que las capas no comienzan a formarse instantáneamente ( $t'=0$ ), sino a partir de un cierto periodo de incubación,  $t_0^{Fe_2B}(T)$  en el cual ya se tienen un perfil inicial no nulo  $f(x,t)$  de boro disociado en la capa superficial del metal (ver Figura 4.1), cuando comienza la formación de capas de boruros de hierro comienza a formarse y se extiende lentamente al interior del sustrato. La existencia del instante y del perfil inicial mencionado ( $f(x,t)$ ), son realmente una consecuencia de los procesos de incubación y coalescencia<sup>22</sup> de la fase en la etapa inicial de su gestación.

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

---

<sup>22</sup> Capacidad de dos o más materiales de unirse en un único cuerpo.

superficial a partir del cual comienza a generarse las capas de boruros (Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Keddam M., López-Perrusquia N., Carmona-Vargas A., Elias-Espinosa M., 2009).

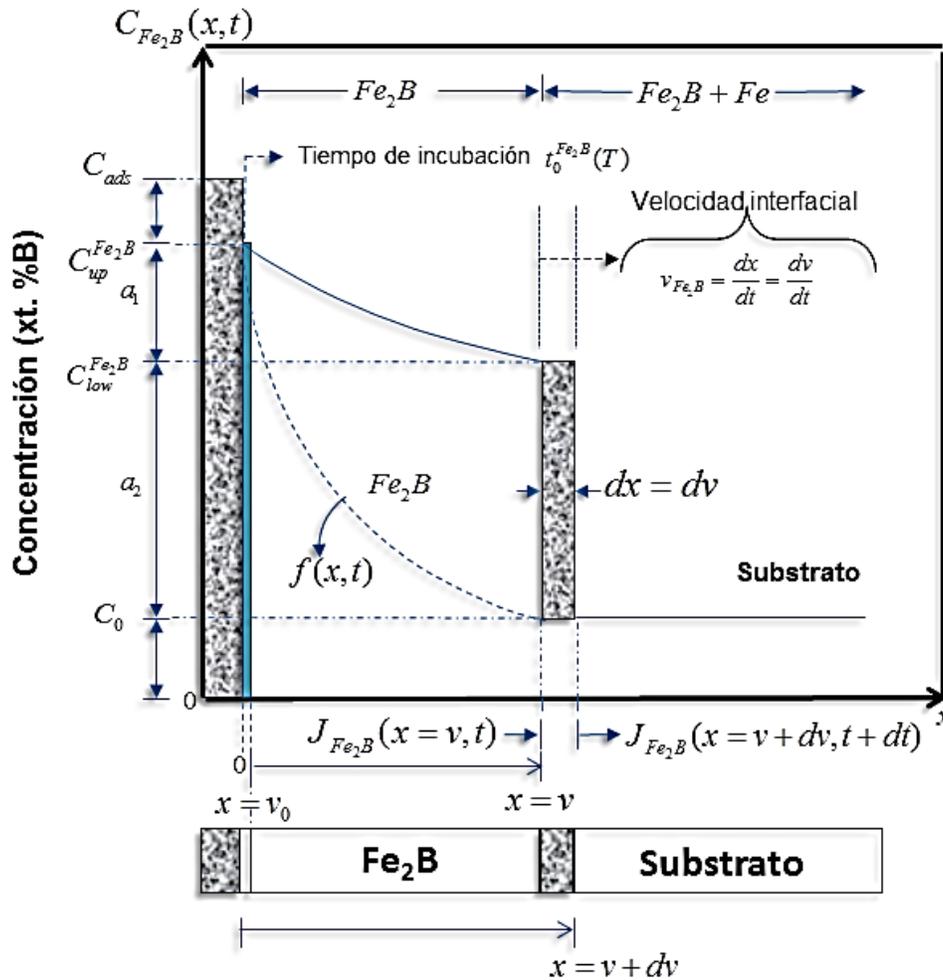


Figura 4.1. Perfil de concentración de boro en la capa  $Fe_2B$ .

La consideración física en la cual se sustituyen los complejos procesos subyacentes en la etapa inicial del proceso de borurización, consiste en suponer que, desde el instante inicial  $t'=0$  hasta el instante  $t_0^{Fe_2B}(T)$  en que se alcanza el umbral superficial requerido de concentración  $C_{up}^{Fe_2B}$ , formando una pequeña película base ( $v_0$ ) de unos cuantos nanómetros de espesor ( $\approx 5$  nm) en la fase  $Fe_2B$  (Dybkov V. I., 2010),

ocurre un proceso de transporte de boro en la austenita<sup>23</sup> sobresaturada desde la superficie, mediante un mecanismo de difusión estándar que da lugar al perfil inicial de concentración requerido para que comiencen a distinguirse la fase de boruros ( $Fe_2B$ ). De esta forma, se ha llegado a un modelo de difusión con fronteras libres y con saltos de concentración en las interfases. El modelo se aplica a una situación realista en que se borura una muestra de metal con profundidad finita  $L$ . Cuando  $L$  es “pequeño” se impone una condición de flujo nulo en el fondo ( $x=L$ ) de la muestra o una concentración nula si  $L$  se supone “suficientemente grande”. La solución de la segunda ley de Fick (función error) fue asumida para la fase formada ( $Fe_2B$ ) en la superficie del acero AISI 12L14.

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

$$t'=0, 0 \leq x \leq \infty, \text{ se tiene que: } C_{Fe_2B}(x, t = t' = 0) = C_0, \quad (4.4)$$

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

(la concentración superficial se mantiene constante),

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

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

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

---

<sup>23</sup> Forma estable del hierro puro a temperaturas que oscilan entre 900 a 1400°C. Esta es blanda y dúctil y, en general, la mayoría de las operaciones de forja y laminado de aceros se efectúa a aproximadamente a 1100°C.

$C_{up}^{Fe_2B}$  representa el límite superior de concentración de boro en la capa  $Fe_2B$ ,  $C_{low}^{Fe_2B}$  es el límite inferior de concentración de boro en la capa  $Fe_2B$  (Brakman C. M., Gommers A. W. J., Mittemeijer E. J., 1989),  $t'$  representa el tiempo de tratamiento (s),  $t$  se refiere al tiempo efectivo de formación de la fase  $Fe_2B$  (s),  $t_0^{Fe_2B}(T)$  es el tiempo de incubación del boruro con función de la temperatura (s),  $T$  representa la temperatura de tratamiento (K),  $v$  es la profundidad de la capa (m) y  $v_0$  representa una película base en la etapa de nucleación de unos nanómetros de espesor ( $\approx 5$  nm) (Dybkov V. I., 2010), la cual puede ser considerada cero ( $v_0 \approx 0$ ) en comparación con el espesor de la capa borurada ( $v$ ). El término  $C_{ads}^{Fe_2B}$  representa la concentración de boro adsorbido en la superficie del material (Yu L. G., Chen X. J., Khor K. A., Sundararajan G., 2005).

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

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

La Ecuación (4.7) se denomina segunda ley de Fick. Si el coeficiente de difusión es independiente de la composición, la cual debe comprobarse para cada situación particular de difusión, las soluciones de esta expresión (concentración en función

de la posición y el tiempo) se consiguen especificando condiciones límites físicamente significativas. Un conjunto de estas condiciones fue dado por J. Crank (Crank J., 1975).

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

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

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

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

Definiendo la variable de similaridad para la transferencia de masa en un sólido semiinfinito, se define a partir de la Ecuación (4.8) como (Crank J., 1975; Shewmon P., 1989; Mehrer H., 2007; Cohen T. H., and Glicksman E., 1995):

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

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

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

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

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

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

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

En el lado derecho de la Ecuación (4.7) también puede ser escrito en términos de  $\eta$  utilizando la regla de la cadena,

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

Donde

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La Ecuación (4.21) puede resolverse para  $w$ :

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

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

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

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

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

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

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

Y a partir de la siguiente definición

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

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

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

Donde  $B = a\sqrt{\pi/2}$ . La Ecuación (4.27) representa el perfil de concentración de la capa Fe<sub>2</sub>B, además de ser la solución a la Segunda Ley de Difusión de Fick.

Imponiendo la condición de frontera de la Ecuación (4.5) en la solución de la Ecuación (4.27), se determina la constante  $A$  de integración como:

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

Y entonces la solución de difusión es:

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

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

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

Conociendo los valores de la constante  $B$  se sustituye en la Ecuación (4.29) y finalmente el perfil de concentración del boro en la fase Fe<sub>2</sub>B es:

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

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

parámetros  $C_{up}^{Fe_2B}$ ,  $C_{low}^{Fe_2B}$  y  $D_{Fe_2B}$ . Para construir el modelo matemático de crecimiento de capas ( $Fe_2B$ ) se hicieron las siguientes suposiciones:

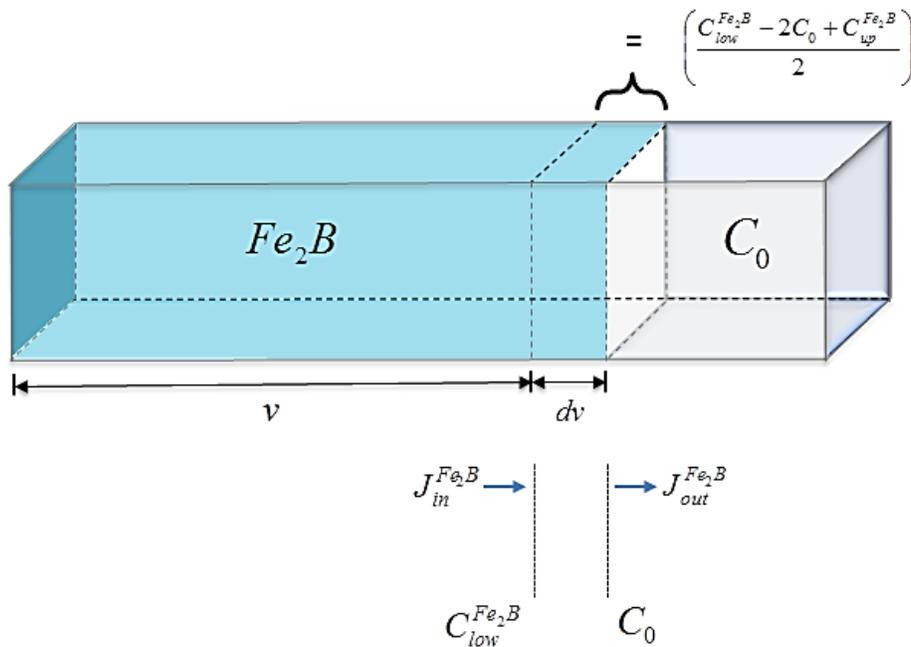
- (i) Una vez alcanzado el valor umbral de la concentración de boro ( $C_{up}^{Fe_2B}$ ) en la superficie, comienza la formación de capas en frentes planos.
- (ii) Se forma una película base de  $Fe_2B$  ( $v_0$ ), la cual termina con la aparición de los primeros boruros de hierro después de un cierto tiempo de incubación<sup>24</sup>.
- (iii) La capa borurada crece como consecuencia de la difusión perpendicular de boro en la superficie del material.
- (iv) La formación de capa  $Fe_2B$  ocurre bajo condiciones de equilibrio termodinámico.
- (v) La concentración de boro a lo largo de la fase  $Fe_2B$  sigue la solución de la segunda ley de Fick en un medio semiinfinito, dependiente del tiempo.
- (vi) La cinética de crecimiento es controlada por la difusión de átomos de boro en la formación de la capa  $Fe_2B$ .
- (vii) El flujo es unidimensional.
- (viii) La concentración de boro en la superficie e interfase de crecimiento permanecen constantes en la capa borurada durante el tratamiento.
- (ix) La capa borurada es delgada en comparación al espesor de la muestra.
- (x) La temperatura en cada punto de la muestra es idéntica durante todo el proceso.
- (xi) El medio borurante no varía con el tiempo.

---

<sup>24</sup> El tiempo de incubación se refiere al tiempo que tarda en formarse una película base de boruro de hierro.

(xii) Las capas boruradas obedecen la ley de crecimiento parabólico.

Posteriormente se realiza un balance de masa en la sección transversal de la probeta ( $dv$ ) en el que se considera el flujo de átomos desde  $C_{low}^{Fe_2B}$  hasta  $C_0$  en un tiempo determinado ( $dt$ ) (ver Figura 4.2)



**Figura 4.2.** Balance de masa de la fase  $Fe_2B$ .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Al sustituir la Ecuación (4.37) en el lado derecho de la Ecuación (4.36) obtenemos:

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

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

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

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

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

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

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \varepsilon_{Fe_2B} = \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}(\varepsilon_{Fe_2B})} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) \exp(-\varepsilon_{Fe_2B}^2). \quad (4.50)$$

Para encontrar el valor de  $\varepsilon_{Fe_2B}$  es necesario utilizar un método numérico, al encontrar el valor mencionado, se debe elevar al cuadrado de acuerdo a lo que nos indica la Ley de Crecimiento Parabólico (ver Ecuación (4.37) para poder graficar el espesor de capa Fe<sub>2</sub>B contra el tiempo ( $v^2$  vs  $t$ ) y de este modo encontrar un coeficiente de difusión ( $D_{Fe_2B}$ ) generalizado a partir de un comportamiento tipo Arrhenius. Para encontrar el valor del parámetro de crecimiento ( $\varepsilon_{Fe_2B}^2$ ) de la fase Fe<sub>2</sub>B se debe resolver la Ecuación (4.50) usando el método numérico de Newton-Raphson.

Los métodos numéricos son técnicas mediante las cuales es posible plantear soluciones a problemas matemáticos, combinando dos herramientas muy importantes en la actualidad, las matemáticas y los equipos de cómputo, que han desplazado el análisis matemático clásico en las aplicaciones industriales y la investigación (Izar Landeta J. M., 1998). El método Newton-Raphson también, es el mejor para la solución de ecuaciones algebraicas no lineales, es ampliamente conocido, muy fácil de implementar para llegar a las raíces de la ecuación, además que se presta para su implementación en computadora (Campos Aranda D. F., 1998).

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

$$f(x+h) = f(x_n) + h \cdot f'(x_n) + \frac{h^2}{2!} f''(x_n) + \dots (4.51)$$

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

$$f(x+h) = f(x_n) + h \cdot f'(x_n). \quad (4.52)$$

Si ahora aplicamos la Ecuación (4.52) al punto en donde se localiza una raíz de la función, la cual se indica por  $R$ , se obtiene que:

$$f(R) = f(x_n) + h \cdot f'(x_n) = 0. \quad (4.53)$$

Se despeja  $h$  para obtener

$$h = \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}. \quad (4.54)$$

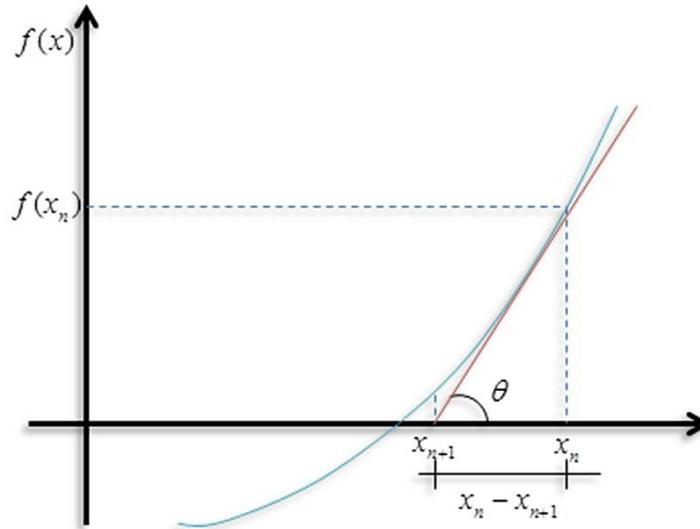
La cual se define como el incremento de cada  $x$  respecto al anterior, por lo tanto cada nueva  $x$ , se calcula por la siguiente formula:

$$x_{n-1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}. \quad (4.55)$$

Y esta es la ecuación del método con la que se obtendrán las nuevas aproximaciones.

Este método también conocido como método de las tangentes se puede deducir gráficamente, y el principio de funcionamiento es el siguiente: desde un punto inicial  $x_n$  cercano a la raíz, se traza una pendiente a la función y por el punto donde dicha

tangente corta al eje  $x$  se obtiene una mejor aproximación a la raíz, el proceso se repite hasta obtener la aproximación deseada.



**Figura 4.3.** Descripción gráfica del método de Newton-Raphson.

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

$$\tan \theta = f'(x_n) = \frac{f(x_n) - 0}{x_n - x_{n+1}}. \quad (4.56)$$

De donde:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}. \quad (4.57)$$

Este método se basa en la observación de que la recta tangente es una buena aproximación local a la gráfica de una función. Sea  $(x_0, f(x_0))$  un punto en la gráfica de la  $f(x)$ . La recta tangente está dada por la función  $f(x)$ . La recta tangente está dada por la Ecuación (4. 58) de la siguiente manera:

$$y - f(x_0) = f'(x_0)(x - x_0). \quad (4.58)$$

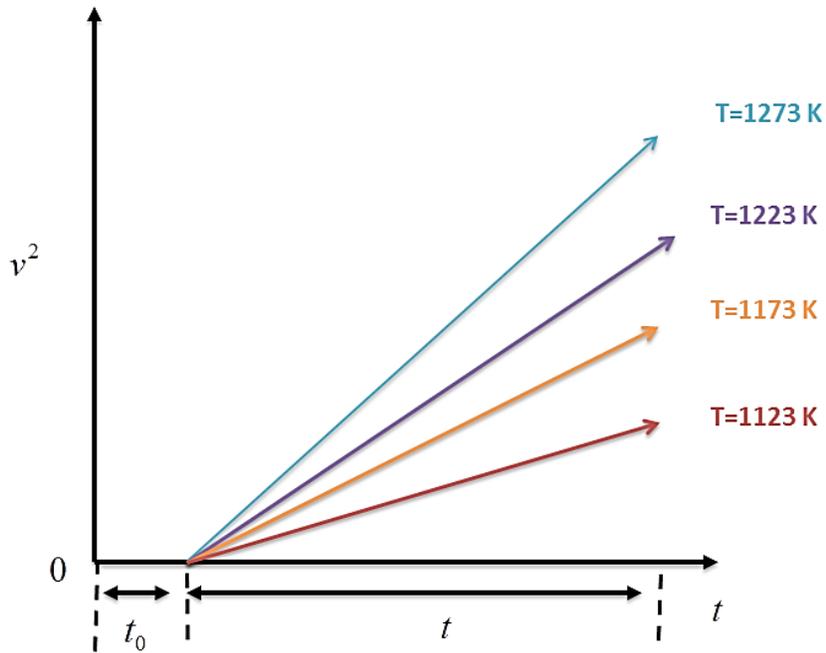
Esta línea cruza el eje de las  $x$ , cuando  $y = 0$ . El valor correspondiente de  $x_0$  está dado por:

$$x = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}. \quad (4.59)$$

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 (4.50) empleando en método de Newton-Raphson es:

$$\varepsilon^2 = 1.747141 \times 10^{-3} \quad (4.60)$$

Con  $\varepsilon^2 (= 1.747141 \times 10^{-3})$  de la Ecuación (4.60) es posible determinar los coeficientes de difusión de boro ( $D_{Fe_2B}$ ) respectivos a cada temperatura, con ayuda de las pendientes del grafico  $v^2$  vs  $t$  (ver Figura 4.4).



**Figura 4.4.** Pendientes relativas respecto a cada temperatura de tratamiento.

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

$$v = 2D_0^{1/2} \varepsilon_{Fe_2B} e^{-Q/2RT} t^{1/2}. \quad (4.61)$$

## Referencias

- Lajtín, Y. and Arzamásov, B., (1987), *Tratamiento químico-térmico de los metales*. Moscú, Rusia, Mir.
- Matuschka, Graf von, (1989), *Boronizing*. Carl Hanser Verlag, Munich.
- Singhal, S. C., (1977), *A hard diffusion boride coating for ferrous materials*, Thin Solid Films, 45; 321–329.
- Takeuchi, E., (1979), *Sliding wear characteristics of gas boronized steel*, Wear, 55; 121–130.
- Teneva, D., (1979), *Increasing the wear resistance of rings for spinning machines through boriding*, Journal of the Less Common Metals, 67; 493–497.
- Habig, K. H., (1980), *Wear Protection of Steels by Boriding, Vanadizing, Nitriding, Carburising, and Hardening*, Materials in Engineering, 2; 83–91.
- Habig, K. H. and Chatterjee-Fischert, R., (1981), *Wear behaviour of boride layers on alloyed steels*, Tribology international, 14: 209–215.
- Bozkurt, N., Gekinli, A. E. and Gekinli, M., (1983), *Autoradiographic Study on Boronized Steel*, Materials Science and Engineering, 57; 181–186.
- Tsipas, D. N., Noguera, H., and Rus, (1987), *Corrosion behaviour of boronized low carbon steel*, Materials Chemistry and Physics, 18; 295–668.
- Wang, A. G. and Hutchings, I. M., (1988), *Mechanisms of abrasive wear in a boronized alloy steel*, Wear, 124; 149–163.

- Alwart, S. and Ulrich, C. P., (1998), *Abrasive resistant hard steel surfaces produced by boriding*, Industrial Heating, 65; 47–50.
- Selcuk, B., Ipek, R., Karamis, M. B. and Kuzucu, V., (2000), *An investigation on surface properties of treated low carbon and alloyed steels (boriding and carburizing)*, Journal of Materials Processing Technology, 103; 310–317.
- Cevdet, M., Salim, S. and Selim Sarper Y., (2000), *Investigation of the effect on boride layer of powder particle size used in boronizing with solid boron-yielding substances*, Materials Research Bulletin, 35; 2165–2172.
- Ipek, R., Selcuk, B., Karamis, M. B., Kuzucu, V. and Yucel, A., (2000), *An evaluation of the possibilities of using borided GG25 cast iron instead of chilled GG25 cast iron (surface properties)*, Journal of Materials Processing Technology, 105; 73–79.
- Enver, A., Umut, Y. and Cevdet, M., (2003), *The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels*, Tribology International, 36; 155–161.
- González Fernández de Castro, M., (1999), *Boración de aceros*, Tesis de Doctorado, Universidad Politécnica de Madrid, España.
- Wahl, G., (1975), Durferrit-Technical Information. Reprint from VDIZ, 117; 785–789.
- Kulka, M. and Pertek, A., (2003), *Characterization of complex (B + C + N) diffusion layers formed on chromium and nickel-based low-carbon steel*, Applied Surface Science, 218; 113–122.

- Kulka, M. and Pertek, A., (2004), *Microstructure and properties of borocarbured 15CrNi6 steel after laser surface modification*, Applied Surface Science, 236; 98–105.
- Yu, L. G., Chen, X. J., Khor, K. A. and Sundararajan, G., (2005), *FeB/Fe<sub>2</sub>B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics*, Acta Materialia, 53; 2361–2368.
- Chen, X. J., Yu, L. G., Khor, K. A. And Sundararajan, G., (2008), *The effect of boron-pack refreshment on the boriding of mild steel by the spark plasma sintering (SPS) process*, Surface and Coatings Technology, 202; 2830–2836.
- Campos-Silva, I., Ortiz-Domínguez, M., Keddám, M., López-Perrusquia, N., Carmona-Vargas, A. and Elias-Espinosa, M., (2009), *Kinetics of the formation of Fe<sub>2</sub>B layers in gray cast iron: Effects of boron concentration and boride incubation time*, Applied Surface Science, 255; 9290–9295.
- Campos-Silva, I., Ortiz-Domínguez, M., Cimenoglu, H., Escobar-Galindo, R., Keddám, M., Elias-Espinosa, M., López-Perrusquia, N., (2009), *Diffusion model for growth of Fe<sub>2</sub>B layer in pure iron*, Surface Engineering, 27; 189-195.
- Campos-Silva, I., Ortiz-Domínguez, M., López-Perrusquia, N., Meneses-Amador, A., Escobar-Galindo, R., Martínez-Trinidad, J., (2010), *Characterization of AISI 4140 borided steels*, Applied Surface Science, 256; 2372–2379.
- Keddám, M., Ortiz-Domínguez, M., Campos-Silva, I. and Martínez-Trinidad J., (2010), *A simple model for the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B iron boride on pure iron substrate*, Applied Surface Science, 256; 3128–3132.
- Campos-Silva, I., Ortiz-Domínguez, M., Bravo-Bárcenas, O., Doñu-Ruiz, M. A., Bravo-Bárcenas, D., Tapia-Quintero, C. and Jiménez-Reyes, M. Y., (2010),

*Formation and kinetics of FeB/Fe<sub>2</sub>B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels*, Surface and Coatings Technology, 205; 403–412.

Campos, I., Bautista, O., Ramírez, G., Islas, M., De La Parra, J. and Zúñiga, L., (2005), *Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B boride layers during the boriding process*, Applied Surface Science, 243; 429–436.

Campos, I., Torres, R., Bautista, O., Ramírez, G. and Zuñiga, L., (2006), *Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of polyphase boride coatings during the boriding process*, Applied Surface Science, 252; 2396–2403.

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

Campos, I., Oseguera, J., Figueroa, U., García, J.A., Bautista, O., Kelemenis, G., (2003), *Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process*, Mater. Sci. Eng. A352; 261–265.

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

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

Mehrer, H., (2007), *Diffusion in Solids–Fundamentals*, Methods, Materials, Diffusioncontrolled. Processes, Springer Series in Solid-State Sciences.

Cohen, T. H. and Glicksman, E., (1995), *Multicomponent diffusion: implementation of square-root diffusivity method via the Profiler computer program*, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 3; 585–596.

Ortiz-Domínguez M., Hernández-Sánchez, E., Martínez-Trinidad, J., Keddám, M., Campos-Silva, I., (2010), *A kinetic model for analyzing the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B layers in AISI 4140 steel*, Kovove Mater., 48; 1–6.

Endre, S., and Mayers, D., (2003), *An Introduction to Numerical Analysis*, Cambridge University Press.

Dybkov, V. I., (2010), *Reaction diffusion and solid state chemical kinetics*, Second ed., Trans Tech Publications, Switzerland-UK-USA.

Izar Landeta, J. M., (1998), *Elementos de Métodos para ingeniería*. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. México.

Campos Aranda, D. F., (1998), *Introducción a los Métodos Numéricos. Software en Básico y aplicaciones en Hidrología Superficial*. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. México.

# CAPITULO V

## Implementación del tratamiento termoquímico de borurización

En este capítulo, se describe el tratamiento termoquímico de borurización, así como la caracterización de las probetas del acero AISI 12L14, la preparación de la mezcla empleada Ekabor™ (tetraflouoroborato de potasio ( $\text{KBF}_4$ ) como catalizador, carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ) como diluyente, carburo de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ) como agente donante de boro y oxígeno ( $\text{O}_2$ ) el cual se encuentra presente en la atmósfera donde se aplique el tratamiento), y los parámetros empleados en el tratamiento termoquímico de borurización.

## 5.1. Procedimiento experimental

### 5.1.1. Borurización en polvo

Se empleó un acero AISI 12L14, con una composición química nominal (ver Tabla 5.1). El acero comercial AISI 12L14, también se vende bajo el nombre AISI-SAE 12L14, es un acero de bajo carbono con adición de plomo. Acero con muy alto índice de maquinabilidad diseñado para la fabricación de piezas confeccionadas en tornos automáticos con alta velocidad de corte. Aunque su análisis químico puede responder adecuadamente a los tratamientos térmicos a los que se someten los aceros de bajo carbono, se sugiere no realizar ningún tipo de tratamiento térmico por su susceptibilidad a sufrir agrietamiento.

La soldabilidad del acero 12L14 es alta y se puede conseguir a través de la mayoría de los métodos comerciales. Aleación de acero 12L14 es usado en tornillería, casquillos, bujes, acoples y en general, para la fabricación de piezas en serie que deban ser hechas en máquinas automáticas o semiautomáticas de gran rendimiento como tornos automáticos, copiadores, estampadores en frío y roscadores. La adición de plomo tiene un efecto mínimo en propiedades como la resistencia a la tensión, límite de cadencia y ductilidad. Puede ser endurecido superficialmente por medio de tratamientos termoquímicos.

Elemento	Contenido (%)
Hierro, Fe	97.91 – 98.7
Manganeso, Mn	0.85 – 1.15
Carbono, C	0.150 – 0.130
Azufre, S	0.260 – 0.35
Fosforo, P	0.040 – 0.090
Plomo, Pb	0.15 – 0.35

**Tabla 5.1.** Composición química del acero AISI 12L14

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

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

Las propiedades mecánicas del acero al carbono AISI 12L14 estirado en frío se describen en la Tabla 5.2.

Propiedades	Métrico
Resistencia a la tracción	540 MPa
Módulo al cortante (típico del acero)	80.0 GPa
Módulo de elasticidad	190-210 GPa
Coefficiente de Poisson	0.27-0.30
Dureza, Brinell	163
Dureza, Knoop (convertido de la dureza Brinell)	184
Dureza, Rockwell B (convertida de la dureza Brinell)	84
Dureza, Vickers (convertida de la dureza Brinell)	170

**Tabla 5.2.** Propiedades mecánicas del acero AISI 12L14

A continuación, se presenta una breve descripción de los elementos de aleación del acero AISI 12L14:

**Manganeso (Mn):** Se encuentra en gran variedad de los aceros en cantidades de 0.30% o más. Es esencialmente un desoxidante y un desulfurizador. El manganeso es beneficioso para la calidad de la superficie en todos los rangos de carbono (con la excepción de los aceros con contenido de carbono extremadamente bajo). El manganeso afecta favorablemente la forjabilidad y la soldabilidad. En grandes cantidades (> 2% Mn) dan como resultado una mayor tendencia al agrietamiento y la distorsión durante el enfriamiento ([Totten George E., 2007](#)).

**Carbono (C):** Como aumenta el contenido de C de los aceros, la calidad de la superficie se deteriora. El carbono es el principal elemento de endurecimiento en todos los aceros, excepto el acero inoxidable austenítico de endurecimiento por precipitación (PH). Tiene una fuerte tendencia a segregar los defectos en los aceros (como los límites de los granos y las dislocaciones). Los elementos de formación de

carburo pueden interactuar con el carbono y formar carburos de aleación. El efecto fortalecedor de C en los aceros consiste en el fortalecimiento de la solución sólida y el fortalecimiento de la dispersión del carburo. A medida que aumenta el contenido de C en el acero, la resistencia aumenta, pero la ductilidad y la soldabilidad disminuyen (Totten George E., 2007).

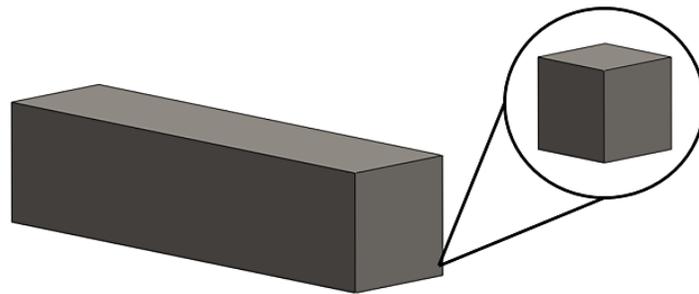
**Azufre (S):** Este tiene una tendencia muy fuerte a segregarse en los límites del grano y causa la reducción de la ductilidad en caliente en los aceros aleados. Sin embargo, el azufre en el rango de 0.08-0.33% se agrega intencionalmente a los aceros de mecanizado libre para una mayor maquinabilidad. El azufre mejora la vida de fatiga de los aceros, porque (1) el coeficiente térmico en la inclusión es mayor que el de la matriz, pero el coeficiente térmico de las inclusiones de óxido es menor que el de la matriz, (2) capa de inclusiones u óxidos de cubierta (tal como alúmina, silicato y espinela), reduciendo de ese modo las tensiones de tracción en la matriz circundante (Totten George E., 2007).

**Fósforo (P):** Se genera durante la solidificación, pero en menor medida que C y S. El fósforo se disuelve en la ferrita y aumenta la resistencia de los aceros. A medida que aumenta la cantidad de P, disminuyen la ductilidad y la resistencia al impacto de los aceros. El fósforo tiene una fuerte tendencia a segregarse en los límites de los granos y causa la fragilización del temple de los aceros aleados, especialmente en los aceros Mn, Cr, Mn-Si, Cr-Ni y Cr-Mn. El fósforo también aumenta la templabilidad y retarda la descomposición de Si martensítico en aceros. El contenido alto de P a menudo se especifica en aceros de mecanizado libre de bajo carbono para mejorar la maquinabilidad. En aceros estructurales de baja aleación que contienen ~ 0.1% C, P aumenta la resistencia y la resistencia a la corrosión atmosférica. En aceros austeníticos Cr-Ni, la adición de P puede causar efectos de precipitación y un aumento en los puntos de rendimiento. En el agente oxidante fuerte, P causa la corrosión del límite del grano en aceros inoxidables austeníticos

después del tratamiento con solución sólida como resultado de la segregación de P en los límites del grano (Totten George E., 2007).

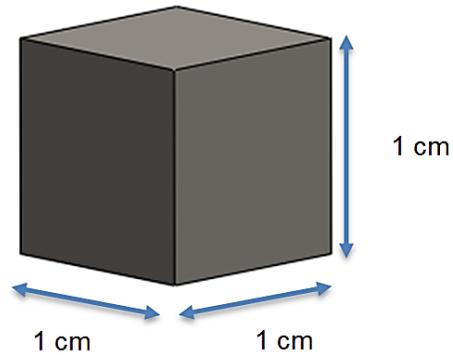
**Plomo (Pb):** Se añade plomo al acero para mejorar su maquinabilidad. Además es una característica clave de los aceros con bajo contenido de carbono y de fácil corte (fácil mecanización o decoletaje) de primera calidad. El punto de fusión del plomo es mucho más bajo que el del acero y el hecho de que sea insoluble en el acero significa que durante la mecanización se funde y forma una capa lubricante en el punto de contacto entre la herramienta de mecanización y el acero que se lamina o perfora. Dicha lubricación permite que la mecanización del acero sea mucho más rápida debido a velocidades más altas de rotación y alimentación y además alarga la vida de la herramienta de corte. El plomo del acero ayuda también a reducir el esfuerzo de deformación. Algunos aceros de fácil mecanización también contienen bismuto o telurio en lugar plomo, aunque los aceros al plomo siguen considerando. Su importancia en el sector industrial está reconocida por la Unión Europea, que excluye a los aceros al plomo de su directiva sobre sustancias peligrosas siempre que el contenido de plomo no sea superior al 0.35%. Sin embargo, la eliminación de los residuos de acero al plomo (virutas) es mucho más costosa.

Continuando con la preparación de las muestras del acero AISI 12L14, se cortó una pequeña sección de un lingote de acero AISI 12L14 (ver Figura 5.1) con una cortadora de la marca DoALL modelo C-916<sup>a</sup>.



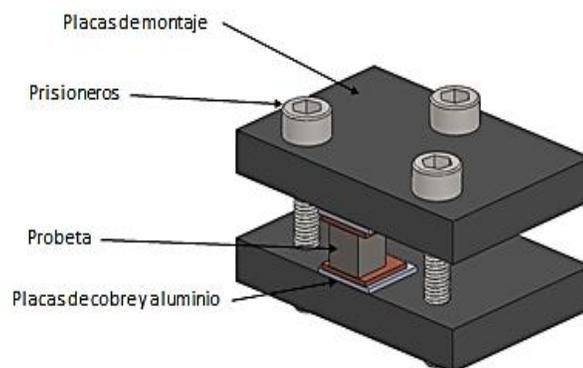
**Figura 5.1.** Sección del lingote de acero AISI 12L14.

Posteriormente, se cortaron veinte probetas de forma cúbica con dimensiones de un centímetro por lado, como se muestra en la Figura 5.2.



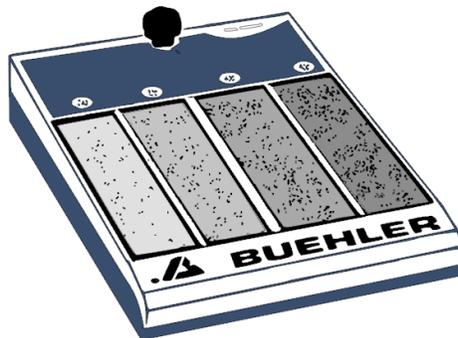
**Figura 5.2.** Probeta de acero AISI 12L14

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



**Figura 5.3.** Dispositivo montador de probetas.

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



**Figura 5.4.** Pulidora Buehler.

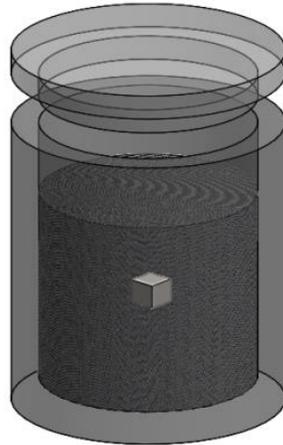
Una vez terminado el proceso de desbaste delgado, las probetas se lavan con agua para limpiar la superficie y se introducen en alcohol etílico para ser secadas rápidamente y evitar indicios de corrosión. Finalmente, las muestras se desmontan teniendo cuidado de evitar cualquier contacto, disminuyendo así la probabilidad de rayado. El tratamiento termoquímico de borurización en polvo está compuesto por: tetrafluoroborato de potasio ( $\text{KBF}_4$ ), que funciona como catalizador, carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ), su función es diluir la composición química, carburo de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ), es el agente donante de boro y oxígeno ( $\text{O}_2$ ) el cual se encuentra presente en la atmósfera donde se aplique el tratamiento.

Las probetas mencionadas anteriormente, se introducen en pequeños contenedores fabricados de acero AISI 316L<sup>25</sup> y con dimensiones superiores de acuerdo al tamaño de las probetas. El siguiente paso para el tratamiento de

---

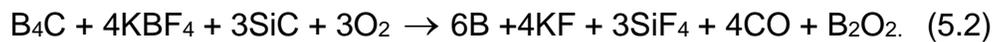
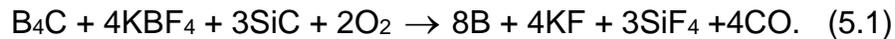
<sup>25</sup> Acero utilizado para el manejo de productos químicos y equipos de manejo de alimentos.

borurización, es colocar una base de polvo del agente químico<sup>26</sup> aproximadamente de un centímetro de espesor dentro del contenedor, posteriormente se coloca la probeta sobre del polvo, se embebe totalmente y se coloca su tapa de tal modo que ajuste correctamente (ver Figura 5.5).



**Figura 5.5.** Contenedor para tratamiento de borurización.

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

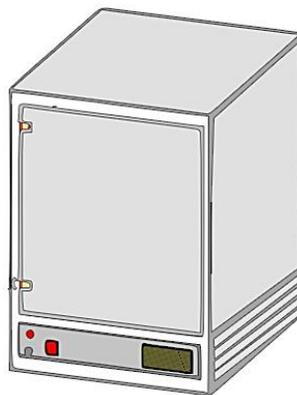


Las ecuaciones químicas anteriores muestran como varia la concentración de boro dependiendo de la cantidad presente de oxígeno en la atmósfera, en la Ecuación (5.1) se observa, el contenido de cuatro átomos de oxígeno en forma gaseosa y se liberan ocho átomos de boro en forma gaseosa, mientras que en la Ecuación (5.2)

<sup>26</sup>  $\text{KBF}_4 + \text{SiC} + \text{B}_4\text{C}$ . Compuestos químicos contenidos en el medio borurante.

se tienen seis átomos de oxígeno y se liberan seis átomos de boro. Esto significa, a mayor presencia de oxígeno en la atmósfera, la oxidación ocurre más fácilmente y disminuye la concentración de boro en forma gaseosa. Debido a lo anterior, es recomendable que la tapa del contenedor ajuste perfectamente para evitar el exceso de oxígeno en el interior del contenedor. El modo más adecuado para obtener la máxima efectividad del tratamiento, es utilizar una atmósfera controlada de argón para evitar la oxidación.

Continuando con el proceso de borurización, las probetas se introducen en los contenedores y se preparan para ser introducidas en una mufla de la marca Carbolite modelo RFW1200 con atmósfera controlada de argón, considerando un tiempo de incubación ( $t_0$ ) aproximado de treinta minutos (Brakman C. M., Gommers A. W. J., and Mittemeijer E. J., 1989). El horno se mantiene en un rango de temperatura de (1123 – 1273 K) con una corriente continua de gas (argón) y únicamente se toman en cuenta los tiempos de borurización (2, 4, 6 y 8 h) (ver Figura 5.6).



**Figura 5.6.** Mufla con atmósfera controlada para tratamiento termoquímico.

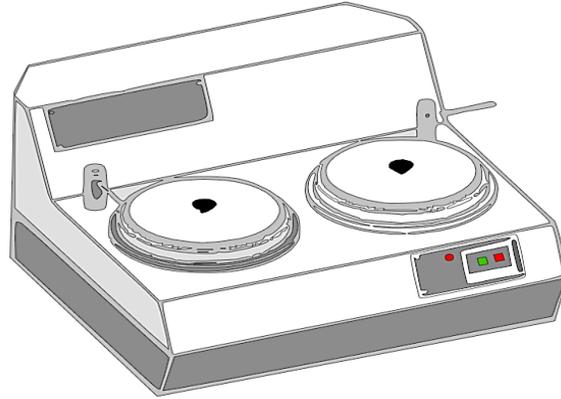
Posteriormente, al término del tiempo de tratamiento, los contenedores son retirados de la mufla y se dejan enfriar al aire libre sin utilizar algún otro método de enfriado,

esto se hace con el fin de evitar desprendimientos de capa debido a choques térmicos (Vandér Voort G., 1999). Finalmente, las muestras se extraen de los contenedores y se inicia la preparación metalográfica de las probetas.

### **5.1.2. Preparación metalográfica**

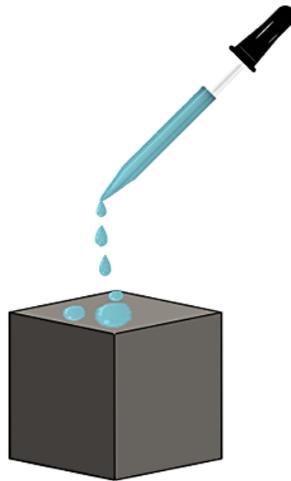
Las probetas de acero AISI 12L14 se montaron en dispositivos especiales (ver Figura 5.3), los cuales poseen varios objetivos; mejor manipulación, mayor agarre y evitar la formación de caras en la probeta al momento del desbaste, la dureza que presentan las placas de montaje es mayor en comparación a la baquelita, ya que éste es otro material comúnmente usado para el montaje de muestras metalográficas, por lo tanto, se evita la formación de caras. Otro aspecto importante es la colocación de la probeta dentro del dispositivo de montaje, primeramente, se utilizan unas placas de cobre y aluminio que se insertan entre la probeta y las placas de montaje con el fin de evitar deformaciones en la probeta por la presión ejercida al cerrar los prisioneros del dispositivo.

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



**Figura 5.7.** Pulidora Phoenix Beta.

Al finalizar el proceso de desbaste, se inicia el proceso de pulido, utilizando paño para pulir y alúmina de diferentes tamaños de partícula (5.0, 1,0, 0.3  $\mu\text{m}$ ) durante un tiempo aproximado de sesenta minutos con el fin de eliminar cualquier ralladura y obtener un acabado espejo. Posteriormente, las probetas se desmontan de los dispositivos y se realizó un ataque químico para la revelación de la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  (ver Figura 5.8).



**Figura 5.8.** Ataque químico.

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

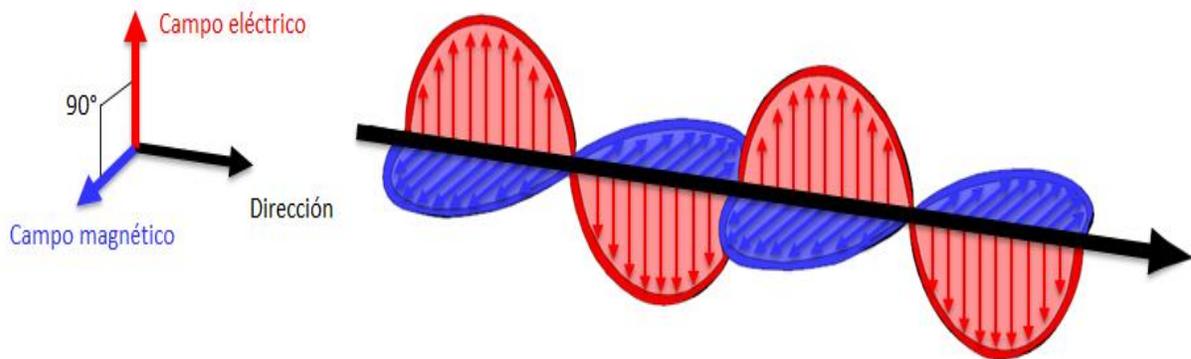
Finalmente, el crecimiento de la capa  $Fe_2B$ , se observa en un microscopio metalográfico de la marca Olympus modelo GX51, en el que cuenta con cámara fotográfica para la captura de imágenes.



**Figura 5.9.** Microscopio metalográfico marca Olympus GX51 ([www.apokromat.hu/\\_iserv/dlfiles/dl.php%3Fddl%3Dgx71-gx51-en.ver3.pdf](http://www.apokromat.hu/_iserv/dlfiles/dl.php%3Fddl%3Dgx71-gx51-en.ver3.pdf)).

### 5.1.3. Difracción de rayos X

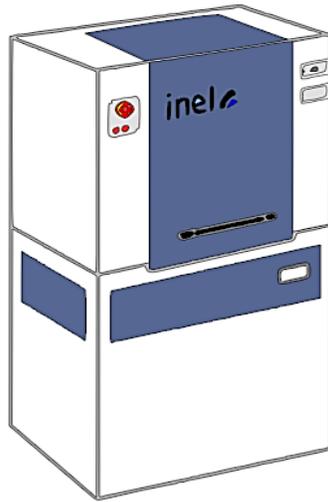
Los Rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X (radiación electromagnética) (ver Figura 5.10). En ese mismo año se descubrió la difracción de rayos x en cristales y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia ([https://www.upct.es/~minaeees/difraccion\\_rayosx.pdf](https://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf)).



**Figura 5.10.** Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta ([https://www.upct.es/~minaeees/difraccion\\_rayosx.pdf](https://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf)).

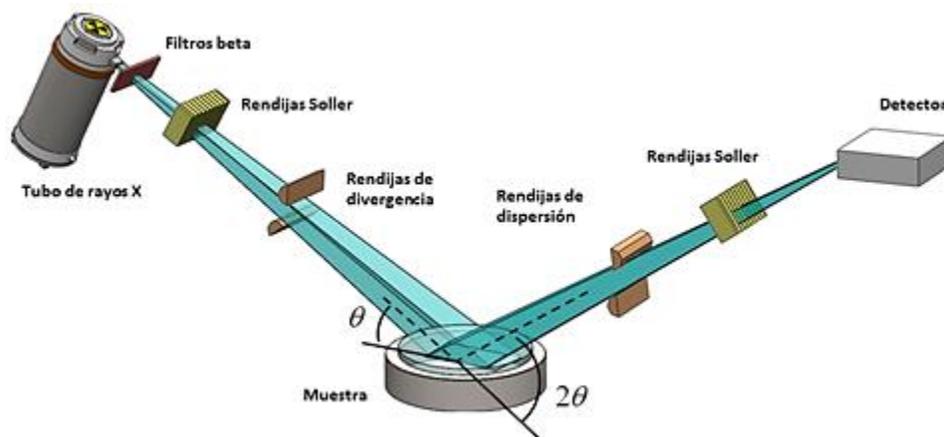
La unidad de medida en la región de los rayos X es el angstrom ( $\text{\AA}$ ), igual a  $10^{-10}$  m y los rayos x usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango  $0.5 - 2.5 \text{\AA}$  que corresponde a la distancia entre planos de átomos de sólidos cristalinos ([https://www.upct.es/~minaeees/difraccion\\_rayosx.pdf](https://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf)). Una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico. El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esa fase. Con el propósito de verificar la fase presente ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) formada sobre la superficie del acero borurado AISI 12L14, se

realizó un análisis por Difracción de rayos X aplicado sobre la probeta borurada de acero AISI 12L14.



**Figura 5.11.** Difractómetro Inel, modelo EQUINOX 2000.

Se empleó una radiación con una lámpara de cobalto ( $\text{CoK}_\alpha$ ) con una longitud de onda  $1.78 \text{ \AA}$ , utilizando un difractómetro de la marca Inel modelo EQUINOX 2000 (ver Figura 5.11). En la Figura 5.12, se muestra un esquema para ilustrar la forma en que los rayos X inciden sobre una muestra. Los rayos X viajan desde el tubo de rayos X hasta la muestra, estos rayos chocan con los átomos superiores de la probeta y reemiten una radiación formando un ángulo. Existen ángulos privilegiados formados entre el haz incidente y el difractado en el que la emisión de radiación se encuentra en fase y satisface la Ley de Bragg ([Kittel C., 1997](#)).



**Figura 5.12.** Esquematización del funcionamiento de un difractómetro de rayos X.

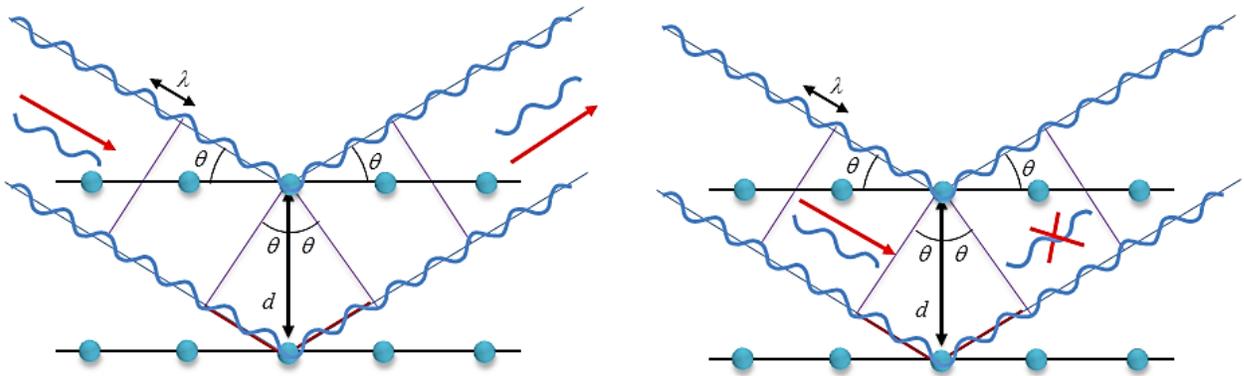
El proceso de determinación de una estructura mediante difracción de rayos X comienza con la toma de datos con suficiente precisión en un intervalo amplio de  $2\theta$ . La siguiente etapa es el indexado, los programas más habituales para llevar a cabo el indexado son ITO, TREOR, MATCH y DICVOL entre otros. La siguiente etapa, ajuste de perfil, permite asignar intensidades, forma y anchura de picos, background; existen dos técnicas diferentes: el método de Le Bail y el método de Pawley. Una vez obtenidas las intensidades de las reflexiones es necesario obtener una aproximación inicial de la estructura, para ello se pueden emplear métodos tradicionales como los de Patterson o directos, así como métodos basados en el espacio directo. Por último, se realiza el refinamiento de la estructura utilizando el método de Rietveld en el que se minimiza la diferencia entre la intensidad calculada y la medida experimentalmente.

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

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

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

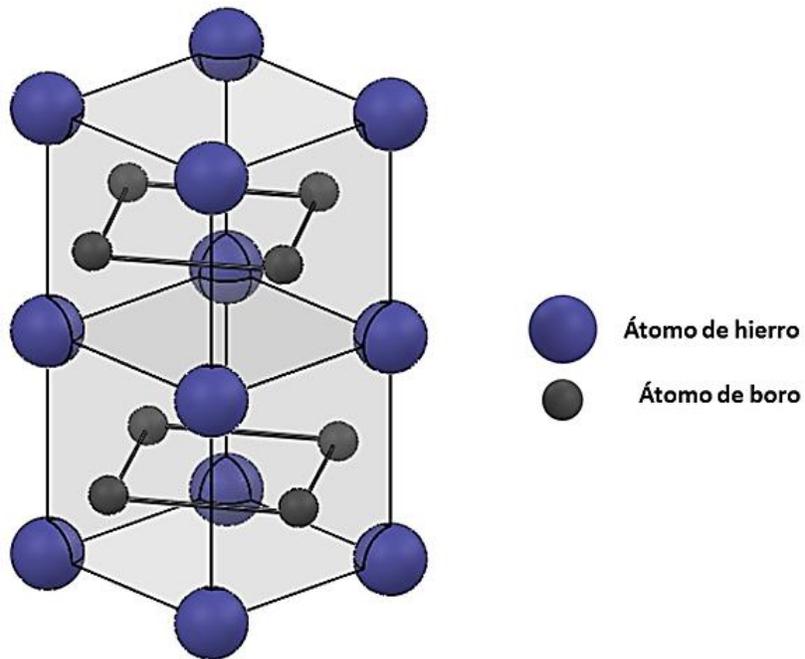
En la Ecuación anterior  $n$  representa un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar<sup>27</sup> y  $\theta$  es el ángulo entre el rayo incidente y el dispersado. La emisión de ondas debida a la interacción entre un haz emitido y el haz difractado, produce interferencia la cual puede ser constructiva o destructiva (ver Figura 5.13). El valor del ángulo adecuado de  $2\theta$  para satisfacer la Ley de Bragg en los cristales de la capa Fe<sub>2</sub>B es entre 30° y 90° (Villa Velázquez Mendoza C. I., 2009).



**Figura 5.13.** Interferencias de acuerdo al ángulo de desviación ( $2\theta$ ).

<sup>27</sup> Distancia entre dos planos de átomos paralelos adyacentes.

La estructura cristalina para la fase Fe<sub>2</sub>B es tetragonal centrada en el cuerpo como se representa en la Figura 5.14.



**Figura 5.14.** Estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo de la fase Fe<sub>2</sub>B, donde  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  y  $a = b (\neq c)$ , con  $a = 0.5109$  nm y  $c = 0.4249$  nm.

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

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

#### 5.1.4. Medición de la capa borurada

Las capas boruradas obtenidas en el acero AISI 12L14, presentan una morfología acerrada debido a los elementos de aleación encontrados en este (González Fernández de Castro M., 1999). La medición de los espesores de las capas se realiza estadísticamente, considerando un promedio de las longitudes de cada diente como se muestra en la Figura 5.15 (Villa Velázquez Mendoza C. I., 2009; Ortiz Domínguez M., 2013; Ramírez Sandoval G., 2006; Tapia Quintero C., 2010).

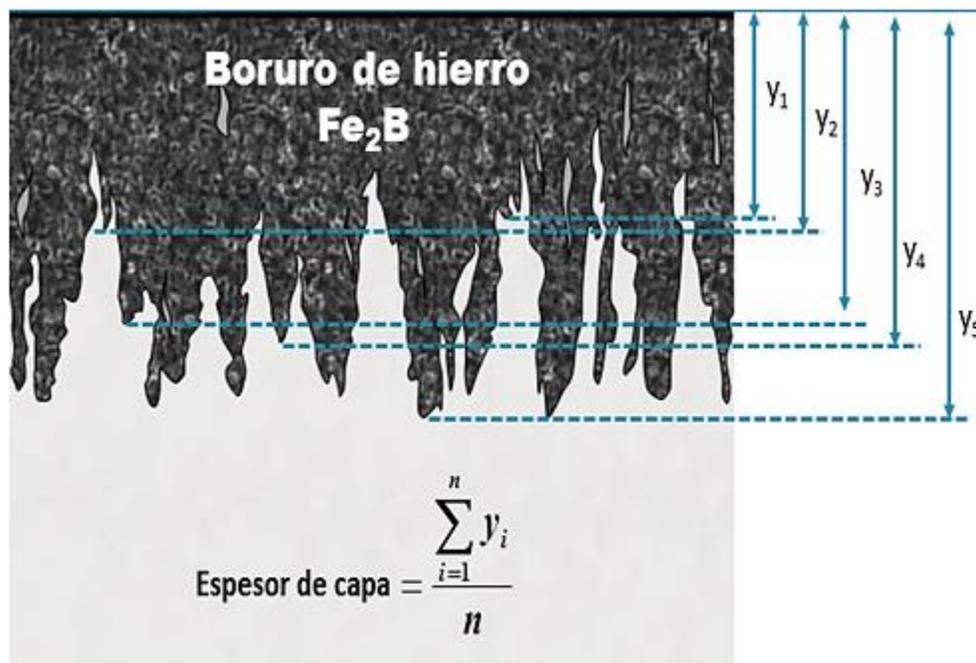


Figura 5.15. Medición de capas boruradas.

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 boruradas, posteriormente, se obtuvo un promedio de 50 mediciones a partir de la distancia entre dos líneas paralelas colocadas entre la superficie y la punta de cada diente.

## Referencias

Continental Steel & Tube Company, (2018), *Alloy Steel 12L14*, Fort Lauderdale, FL, Recuperado de <http://www.hemeva.com/site/moldes/hojas%20tecnicas/HolderBlock>

HeMeVa Tecnologia & Calidad, (2018), *Aceros para inyección de plásticos. Moldes estándar*, Recuperado de <http://www.hemeva.com>

A. Finkl & Sons Co, (2011), Holder Die Steel, Data Sheet. Finkl HB Holder Block, Recuperado de <http://www.hemeva.com/site/moldes/hojas%20tecnicas/HolderBlock>

Azo Materials, (2012), *AISI 12L14 Alloy Steel (UNS G12L140)*, Recuperado de <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6770>

Totten, G. E., (2007), *Steel Heat Treatment Handbook*. Taylor & Francis Group. USA.

Guzmán, F., (2013), *Análisis de Aceros por Microscopía Óptica*. Tesis de Ingeniería, Instituto Politécnico Nacional, México.

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

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

Olympus, (2013), *Inverted Metallurgical Microscopes. GX Series*, Recuperado de [www.apokromat.hu/iserv/dlfiles/dl.php%3Fddl%3Dgx71-gx51-en.ver3.pdf](http://www.apokromat.hu/iserv/dlfiles/dl.php%3Fddl%3Dgx71-gx51-en.ver3.pdf)

Difracción de rayos X. Recuperado de [https://www.upct.es/~minaeees/difraccion\\_rayosx.pdf](https://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf)

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

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

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

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

Ramírez, G., (2006), *Caracterización de grietas auto-afines en capas borurizadas para aceros estructurales AISI 1045*. Tesis de Maestría, SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.

Tapia C., (2010), *Estimación de la cinética de crecimiento de los boruros FeB y Fe<sub>2</sub>B en aceros para herramienta de corte AISI M2*. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México.

# CAPITULO VI

## Resultados y discusiones

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

## 6.1. Microscopía electrónica de barrido

Se prepararon metalográficamente los sustratos revestidos, para poder obtener microfotografías, para poder evaluar si hubo formación de una capa difusiva, y en caso de haber presencia de esta capa, poder determinar su espesor. El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que deseemos (aumentos) mientras en un monitor se visualiza la información que hayamos seleccionado en función de los detectores que haya disponibles.

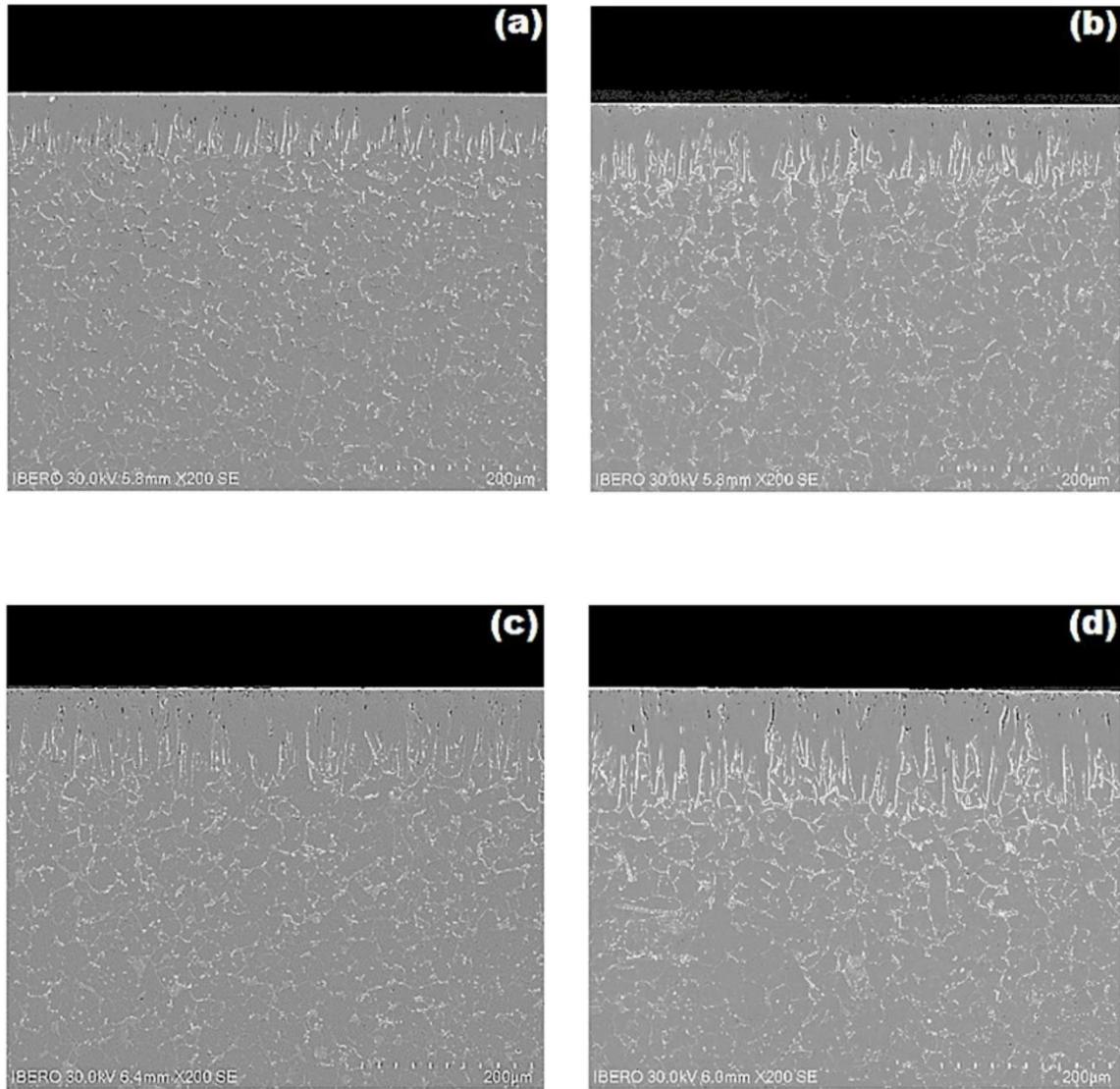
**Detector de electrones secundarios (SE):** es el que ofrece la típica imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Es la señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución.

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

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

Asimismo, en la Figura 6.1, se presenta fotomicrografías obtenidas con la técnica de microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de las muestras

borradas del acero AISI 12L14 a la temperatura de 1173 K, para diferentes tiempos de tratamiento: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.

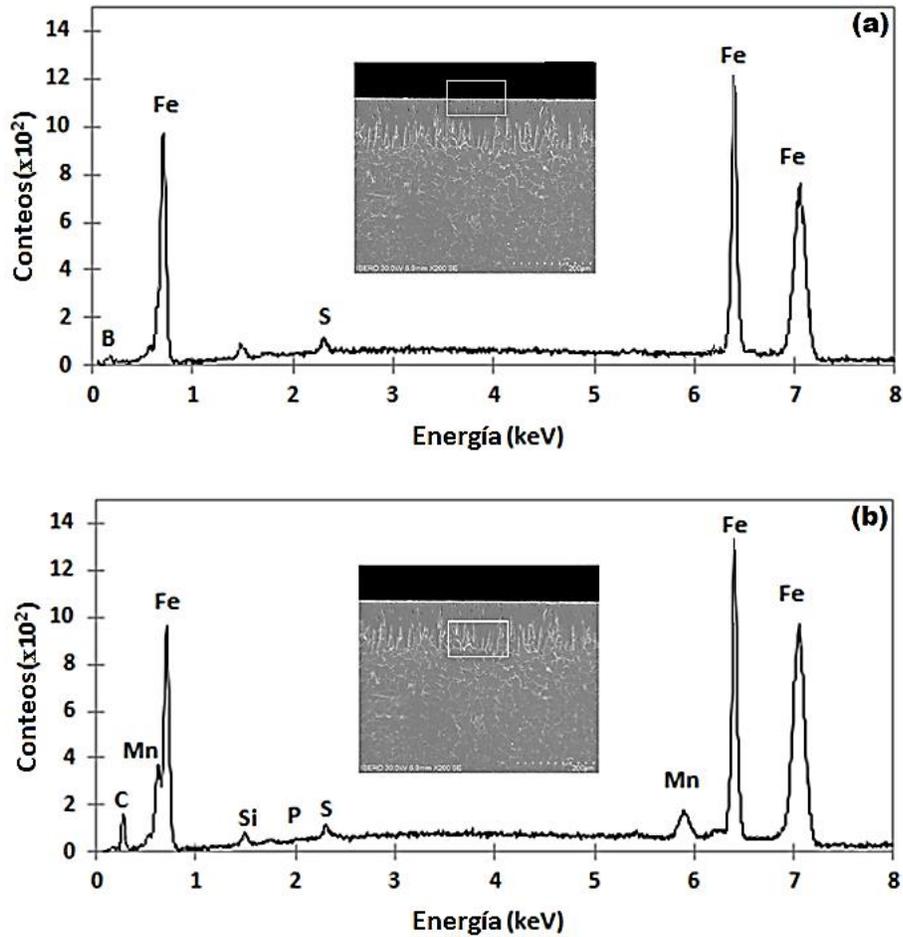


**Figura 6.1.** Fotomicrografías obtenidas con Microscopía Electrónica de Barrido en la sección transversal de las muestras borradas del acero AISI 12L14 a la temperatura de 1173 K durante diferentes tiempos de tratamiento: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h, and (d) 8 h.

### 6.1.1. Electrones retrodispersados (EDS)

Para poder tener imágenes diferentes de un microscopio óptico y que puedan proporcionar información de la morfología de muestras tratadas termoquímicamente es posible utilizar un microscopio electrónico de barrido utilizando la técnica de electrones secundarios y retrodispersados. Los electrones secundarios se utilizan para obtener imágenes de la muestra dentro de la cámara del microscopio, los electrones secundarios son aquellos que rebotan de la superficie con una energía inferior a las 50 eV (electron-Volts). La intensidad de los electrones retrodispersados dependen del número atómico de las fases presentes en el material (a mayor número atómico mayor intensidad) y esto es lo que permite distinguir un área determinada ([ASTM Metals Handbook, 1986](#)).

A través del microscopio electrónico de barrido es posible realizar un análisis por EDS (Espectrómetro de Dispersión de Energía) en diferentes zonas en la interface de crecimiento. La adquisición de un espesor por EDS consiste en recoger durante un intervalo de tiempo los fotones de rayos-X que emanan de la superficie de la muestra, producto del choque del haz de electrones y que se clasifican según su energía. Las fotomicrografías mostradas en la Figura 6.1 con una temperatura de tratamiento de 1173 K para diferentes tiempos de exposición (2, 4, 6 y 8 h), es muy común que se presenten algunos poros o grietas como se puede apreciar, independientemente del tiempo de exposición ([Ortiz-Domínguez, M., Gómez-Vargas, O. A., Keddam, M., Arenas-Flores, A., García-Serrano, 2017](#)). La Figura 6.2 (a) y (b), presenta el espectro con dispersión de energías en donde el eje horizontal son unidades de energía de kiloelectrón-Volts (keV) y sobre el eje vertical se presenta el número de cuentas o intensidad y que se va auto ajustado a medida que crece el número de cuentas de la energía del pico más alto.



**Figura 6.2.** Micrografías SEM de las secciones transversales de la imagen de microestructura de la capa de boruro AISI 12L14 obtenida a 1173 K con un tiempo de exposición de 8 h, (a) y (b) espectro EDS de la muestra borurada.

Los resultados que se muestran en la Figura 6.2 (a) se observa que todos los elementos de aleación son desplazados hacia la interface de crecimiento ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrato). En la Figura 6.2 (b), los espectros de análisis EDS resultante revelaron que el manganeso, el carbono, fósforo, azufre y el silicio no se disuelven significativamente en la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  y no se difunden a través de la capa de boruro, se desplazan a la zona de difusión y forman junto con boro, soluciones sólidas (Brakman C. M., Gommers A. W. J., Mittemeijer E. J., 1989; Eyre T. S., 1975; Dukarevich I. S., Mozharov M.V. Shigarev A. S., 1973). En el proceso de borurización, el carbono es desplazado a la interface de crecimiento

(Fe<sub>2</sub>B/substrato) y, junto con el boro, forma borocementita, Fe<sub>3</sub>(B, C) como una capa separada entre Fe<sub>2</sub>B y la matriz con aproximadamente 4% en masa B correspondiente a Fe<sub>3</sub>(B<sub>0.67</sub>C<sub>0.33</sub>) (Brakman C. M., Gommers A. W. J., Mittemeijer E. J., 1989). Por lo tanto, parte del boro suministrado se utiliza para la formación de borocementita. Del mismo modo, el silicio junto con boro forma soluciones sólidas, conocidos como boruros de silicio (FeSi<sub>0.4</sub>B<sub>0.6</sub> y Fe<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>) (Dukarevich I. S., Mozharov M.V. Shigarev A. S., 1973).

### 6.1.2. Análisis de la difracción de rayos X

La Figura 6.3 se presenta el patrón de XRD realizado en la superficie del acero borurado AISI 12L14 a las temperaturas de 1123 K y 1273 K para tiempos de tratamiento de 2 h y 8 h respectivamente. Los patrones de difracción de rayos X (ver Figura 6.3) muestran la presencia de la fase Fe<sub>2</sub>B que está bien compactada.

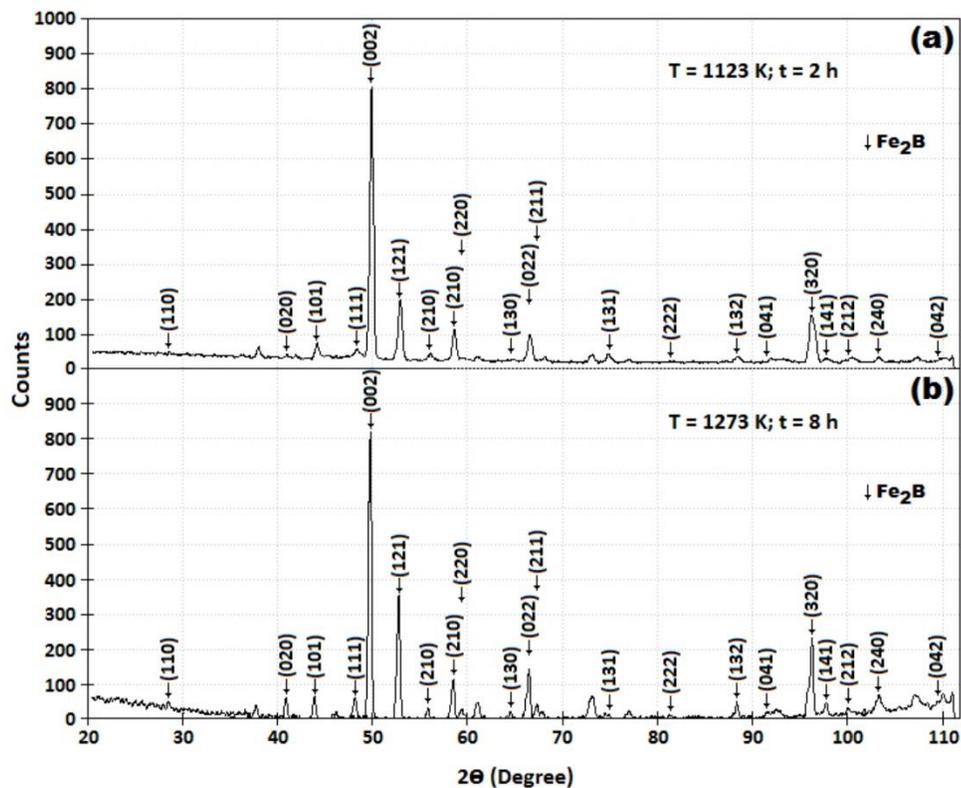


Figura 6.3. Difractograma del acero borurado AISI 12L14.

El crecimiento de la capa de Fe<sub>2</sub>B tiene una naturaleza altamente anisotrópica. La dirección cristalográfica [001] es el camino más fácil para la difusión de los átomos boro para la formación de la fase Fe<sub>2</sub>B, debido a la tendencia de los cristales de boruro a crecer a lo largo de una dirección de resistencia mínima, perpendicular a la superficie externa. A medida que se cubre la superficie metálica, un número creciente de cristales de Fe<sub>2</sub>B entran en contacto con cristales adyacentes y se les obliga a crecer en la dirección del sustrato del material, manteniendo una forma acicular (Palombarini G. and Carbucicchio M., 1987).

### 6.1.3. Etapas de crecimiento de los boruros de hierro (etapa 1 de crecimiento)

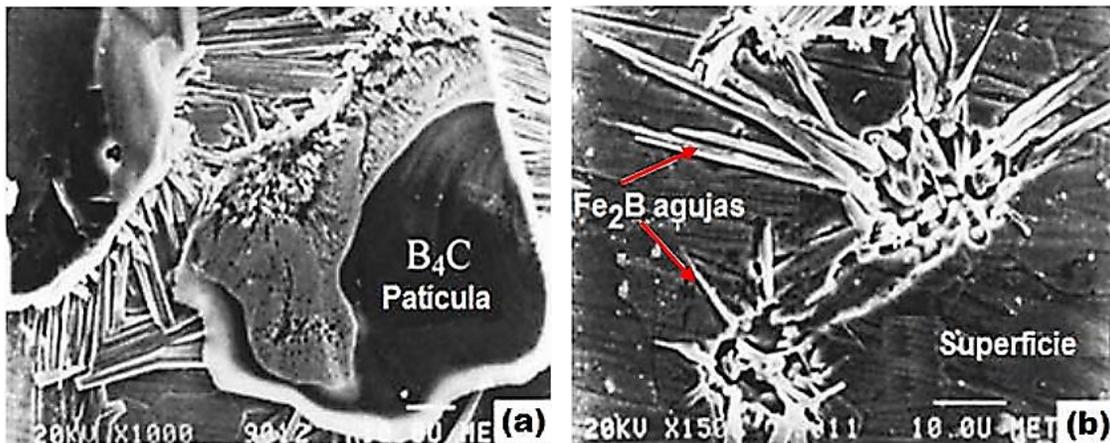
A continuación, se presenta un resumen del mecanismo de crecimiento de las capas boruradas con el tratamiento de borurización de polvo (empaquetamiento en caja) a un hierro puro ARMCO con un 99% de pureza usando diferentes mezclas de polvo con un control de potencial químico de boro (Ortiz Domínguez M., 2013). Las muestras de hierro puro fueron boruradas a la temperatura de 1123 K y un tiempo de tratamiento de 15 h usando diferentes potenciales de polvo B<sub>4</sub>C, los potenciales utilizados fueron: bajo, intermedio y alto respectivamente. Las mezclas utilizadas de carburo de boro se presentan en la Tabla 6.1.

Potencial químico de boro	B <sub>4</sub> C	SiC	KBF <sub>4</sub>
Bajo	10	90	-
Intermedio	100	-	-
Alto	90	-	10

**Tabla 6.1.** Potenciales químicos de carburo de boro (B<sub>4</sub>C).

La considerable dilución de  $B_4C$  con carburo de silicio ( $SiC$ ) disminuye la tasa del potencial químico de carburo de boro y permite que las primeras etapas de crecimiento de la fase ( $Fe_2B$ ) se puedan estudiar a detalle. Con el potencial intermedio se pueden obtener capas gruesas de  $Fe_2B$ . Por otra parte, para el potencial alto, el carburo de boro se mezcla con activador ( $KBF_4$ ) para estudiar las etapas posteriores de crecimiento, que se relacionan con la formación de bicapas ( $FeB-Fe_2B$ ). Durante el proceso mantienen una atmósfera controlada, sin la presencia de oxígeno ya que este reacciona con el medio borurante. Como ya se ha demostrado, el oxígeno reduce considerablemente la reactividad del hierro-boro.

Etapa 1: Cuando el sustrato se mantiene en contacto con un potencial de boro bajo (ver Tabla 6.1), la reacción de las partículas de carburo de boro y el sustrato reaccionan a un ritmo muy bajo, lo que permite observarlos con cuidado.



**Figura 6.4.** Muestra de hierro con un tiempo de tratamiento de 1 h a la temperatura de 1123 K en contacto con potencial químico de boro bajo (ver Tabla 6.1): (a) imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido de cristales de  $B_4C$  (áreas oscuras) en la superficie del sustrato y cristales a circulares 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.

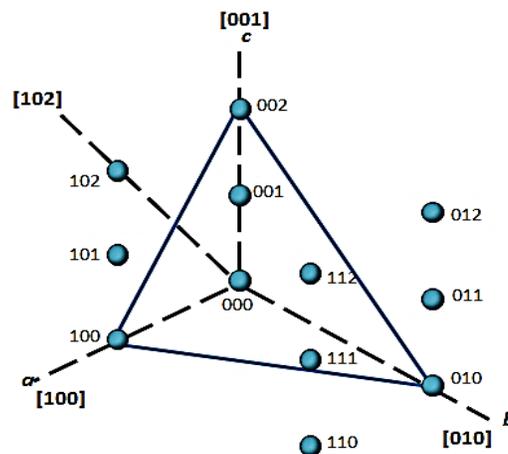
En las Figuras 6.4 (a) y (b) se presenta la morfología de los boruros de hierro sobre el substrato tratado a la temperatura de 1123 K en un tiempo corto de tratamiento de 1 h. en las primeras etapas de crecimiento, cristales a circulares  $\text{Fe}_2\text{B}$  crecen en direcciones radiales a partir de las zonas de contacto entre la superficie del metal y las partículas  $\text{B}_4\text{C}$  (ver Figura 6.4 (a)).

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

(i) Sólo se produjeron reacciones en estado sólido y, en consecuencia, átomos de boro activado fueron suministrados sólo en las zonas de contacto entre la superficie del metal y las partículas de  $\text{B}_4\text{C}$ .

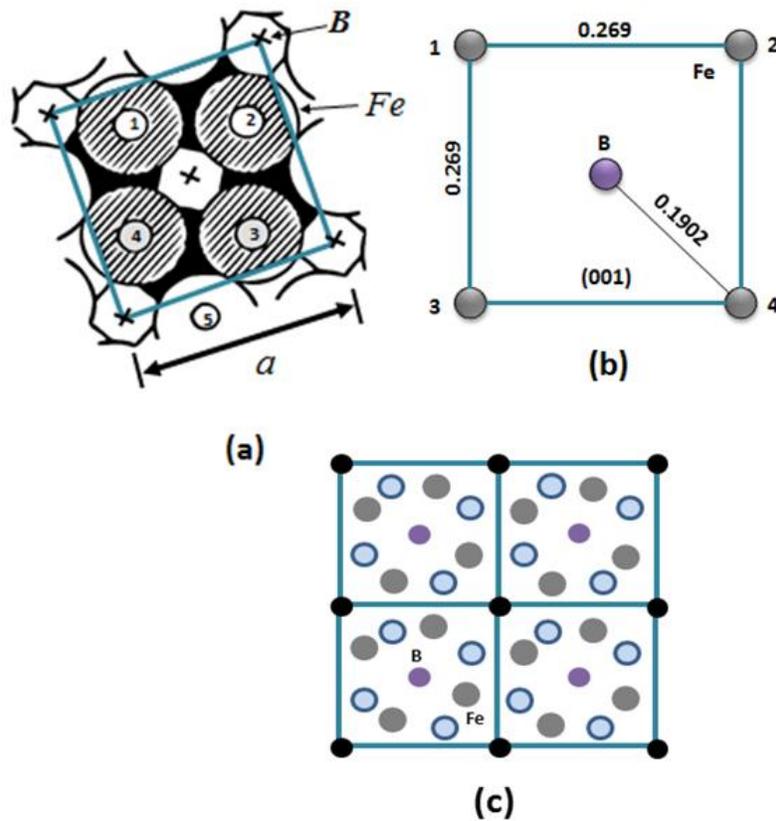
(ii) Los cristales  $\text{Fe}_2\text{B}$  preferentemente crecen a lo largo de la dirección cristalográfica  $[001]$  (ver Figura 6.5), es decir, la dirección que tiene la distancia más corta entre los átomos vecinos de boro y, por lo tanto, constituye el camino más fácil para la difusión del boro en la red tetragonal centrada en el cuerpo de la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

(iii) El crecimiento de las agujas  $\text{Fe}_2\text{B}$  sobre la superficie del material encuentran cada vez menos resistencia mecánica del material base, debido a un aumento considerable en el volumen (16%) asociado con la transformación de Fe en  $\text{Fe}_2\text{B}$ .



**Figura 6.5.** Direcciones y planos cristalográficos.

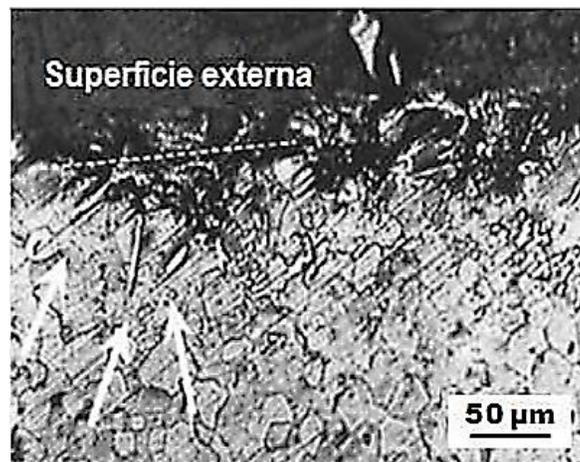
Utilizando los datos cristalográficos de la estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo para la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $a = 0.5109 \text{ nm}$ ) y ( $c = 0.4249 \text{ nm}$ ), la distancia más corta entre un átomo de Fe y un átomo de B difundido en la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  a lo largo de su trayectoria perpendicular a (001) es aproximadamente igual a  $0.1902 \text{ nm}$  (en este momento el átomo de boro B está rodeado por cuatro átomos de Fe a esta distancia; (ver Figura 6.6 (a), (b) y (c)).



**Figura 6.6.** 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  $\text{Fe}_2\text{B}$ . 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:  $0.120 \text{ nm}$  (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

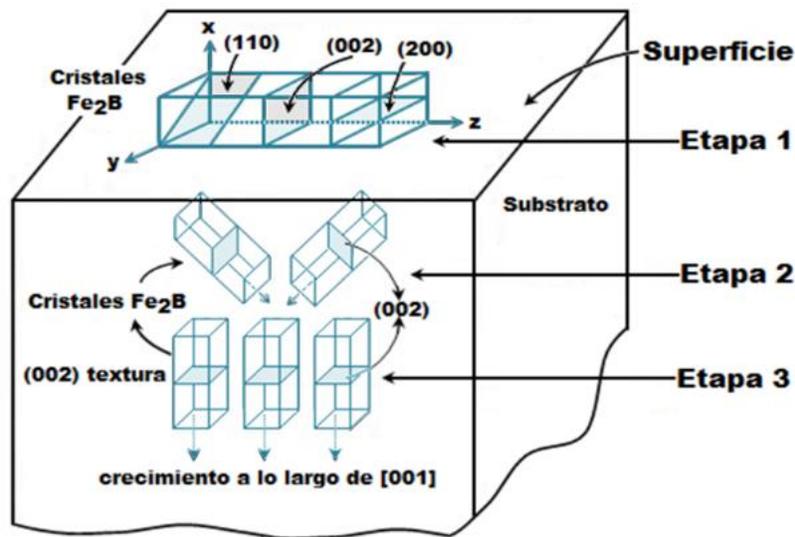
configuración del átomo de Fe alrededor del átomo de B para la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  en el momento de máximo acercamiento durante un salto atómico de B perpendicular a (001): y finalmente en (c) representa la misma estructura de la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  proyectada sobre el plano (001) con 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  $\text{Fe}_2\text{B}$  a lo largo de la dirección cristalográfica [001] cubre una distancia de  $c/2 = 0.212 \text{ nm}$ . Este tipo de crecimiento conduce a la formación de una primera capa de cristales orientados de manera diferente. Durante la primera etapa de crecimiento, algunas agujas de  $\text{Fe}_2\text{B}$  también pueden crecer en el interior del sustrato a lo largo de diferentes direcciones, como se muestra en la Figura 6.7. Estos cristales inducen en el sustrato esfuerzos y distorsiones de la red cristalina los cuales son particularmente altos en las regiones del material localizadas enfrente de las puntas de las agujas. El crecimiento de los boruros está limitado por la baja cantidad de boro activo difundido a través de la capa hasta la punta de la aguja. En esta etapa, la parte principal de boro es consumida por los cristales que crecen más rápidamente en la superficie del material.



**Figura 6.7.** Metalografía de una sección transversal de una muestra de hierro puro donde se puede apreciar cavidades en la superficie debido al crecimiento de cristales  $\text{Fe}_2\text{B}$  dentro del sustrato.

En los patrones de difracción de rayos X obtenidos para una muestra de hierro a la temperatura de 1123 K con 15 h de tratamiento lo siguiente: (i) la única fase presente es la  $\text{Fe}_2\text{B}$ , (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  $\text{Fe}_2\text{B}$ , en la Figura (6.8) se presenta la representación esquemática de las diferentes etapas de crecimiento de los cristales  $\text{Fe}_2\text{B}$ : en la etapa 1, los cristales tipo  $\text{Fe}_2\text{B}$  pueden crecer en diferentes zonas de la misma capa con sus ejes paralelos [001] a la superficie externa, asumiendo orientaciones las cuales pueden cambiar como consecuencia de diferencias locales en el proceso de acomodación en el metal subyacente.



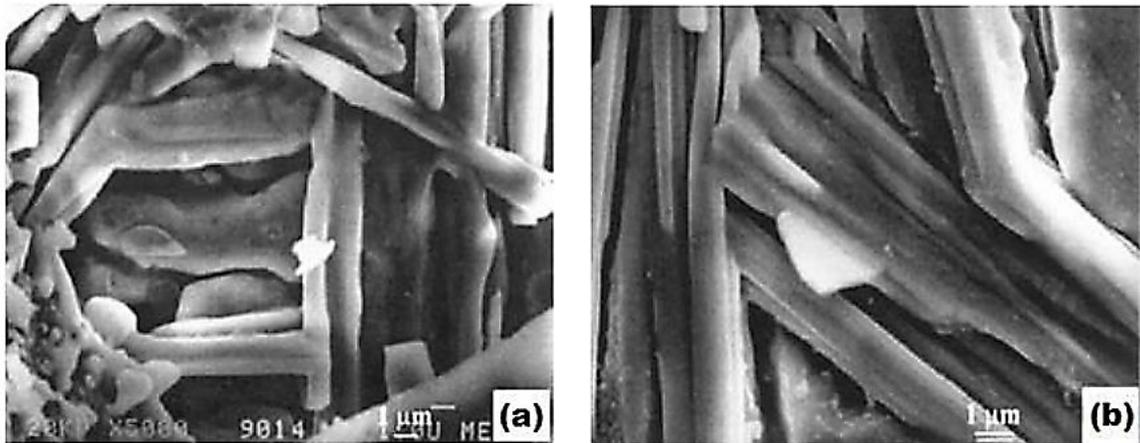
**Figura 6.8.** Representación esquemática de las etapas del crecimiento termoquímico de los cristales  $\text{Fe}_2\text{B}$ : etapa 1, crecimiento sobre la superficie del material; etapa 2, crecimiento en el interior del material; etapa 3, el crecimiento profundo conduce a una fuerte orientación preferencial (002).

#### **6.1.4. Crecimiento de los cristales Fe<sub>2</sub>B dentro del sustrato (etapa 2 de crecimiento)**

El crecimiento de los cristales Fe<sub>2</sub>B dentro del sustrato es predominante en esta etapa, como la demuestran los análisis de difracción de rayos X, en capas de 15 a 50 μm, la única fase presente a la misma temperatura utilizando un potencial químico intermedio es la fase Fe<sub>2</sub>B. 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<sub>2</sub>B/sustrato sólo muestra el pico de difracción (002) de Fe<sub>2</sub>B.

La segunda etapa de crecimiento Fe<sub>2</sub>B 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<sub>4</sub>C, hay un incremento en el número de cristales (creciendo sobre la superficie del material a lo largo de la dirección [001]), que entran en contacto con, cristales no paralelos adyacentes, además se someten a fuertes esfuerzos mecánicos.

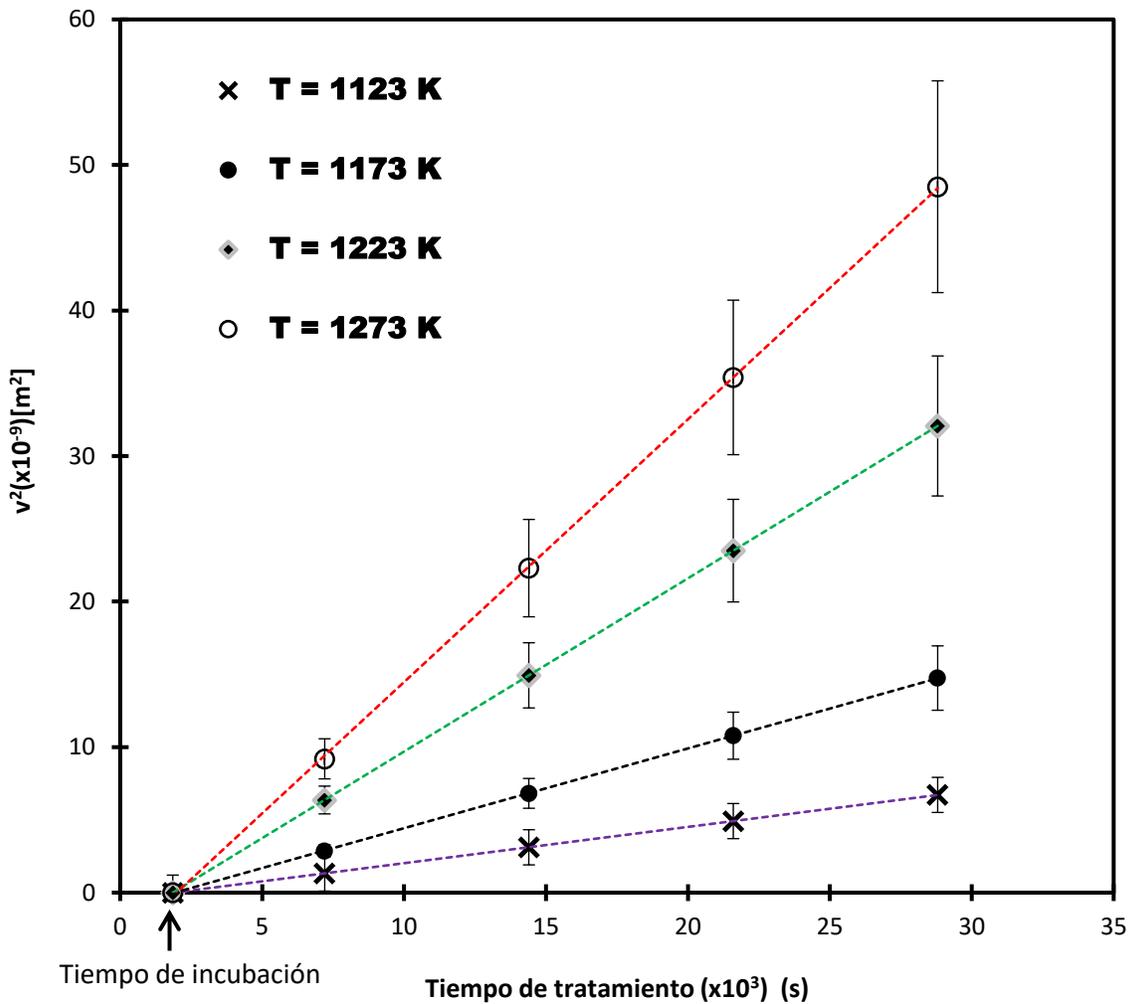
Debido a estos obstáculos, algunos cristales detienen su crecimiento (ver Figura 6.9 (a)), mientras que otros cristales sólo pueden crecer después de cambiar de dirección en la superficie del sustrato (ver Figura 6.9 (b)). En esta etapa, esquematizado en la Figura 6.9, (etapa 2), un número cada vez mayor de cristales se ven obligados a crecer dentro del material, es decir, a la dirección [001], eje de fácil crecimiento no paralelo a la superficie del material. Por otra parte, el crecimiento de las agujas de los boruros dentro del sustrato se ven favorecidos por el hecho de que la cantidad de boro consumido por el crecimiento de los cristales en la superficie del sustrato disminuye y, en consecuencia, más boro puede difundirse hacia las puntas de las agujas de crecimiento.



**Figura 6.9.** Micrografías con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de cristales  $\text{Fe}_2\text{B}$  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.

### 6.1.5. Estimación de la energía de activación del boro

En la Figura 6.10, se representa gráficamente la dependencia temporal del valor al cuadrado del espesor de la capa borurada  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $v^2$ ) para diferentes temperaturas vs. el tiempo de tratamiento ( $t$ ). Las pendientes de las líneas rectas en la Figura 6.10, proporcionan los valores de las constantes de crecimiento ( $= 4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ ). Estos valores se pueden obtener mediante un ajuste lineal de cada curva.



**Figura 6.10.** Espesor al cuadrado de la capa borurada  $Fe_2B$  ( $v^2$ ) vs. Tiempo de borurización ( $t$ ) para diferentes temperaturas.

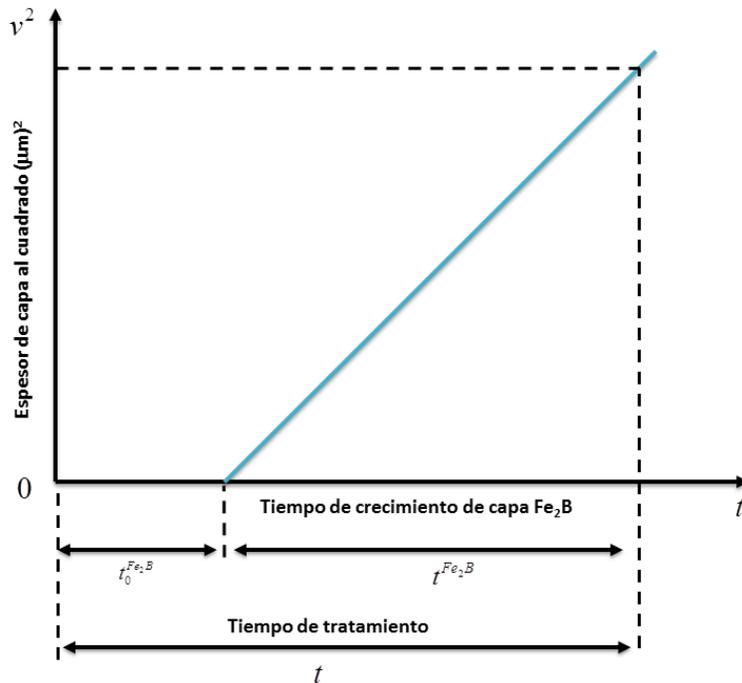
El tiempo de incubación de boruro para la fase  $Fe_2B$  también se puede deducir de las líneas rectas mostradas en la Figura 6.10, extrapolando a un espesor de capa de boruro nulo. En la Tabla 6.2, se proporcionan las constantes de crecimiento ( $4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$ ) a cada temperatura, así como el valor de normalización al cuadrado de la interface de crecimiento ( $Fe_2B$ /substrato), se estimó numéricamente mediante el método de Newton-Raphson a partir de la Ecuación (4.60) ( $\varepsilon^2 = 1.747141 \times 10^{-3}$ ).

Como consecuencia, la energía de activación de boro ( $Q_{\text{Fe}_2\text{B}}$ ) y el factor pre-exponencial ( $D_0$ ) se pueden calcular a partir de la pendiente e intercepción de la línea recta que se muestra en el sistema de coordenadas: como una función del inverso de la temperatura de tratamiento (ver Figura 6.11).

Temperatura (K)	Tipo de capa	$\varepsilon^2$ (Modelo de difusión con dependencia en el tiempo)	Constantes de crecimiento $4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ ( $\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )
1123	<b>Fe<sub>2</sub>B</b>	$\varepsilon^2 = 1.747141 \times 10^{-3}$	0.000139
1173			0.003609
1223			0.008821
1273			0.001690

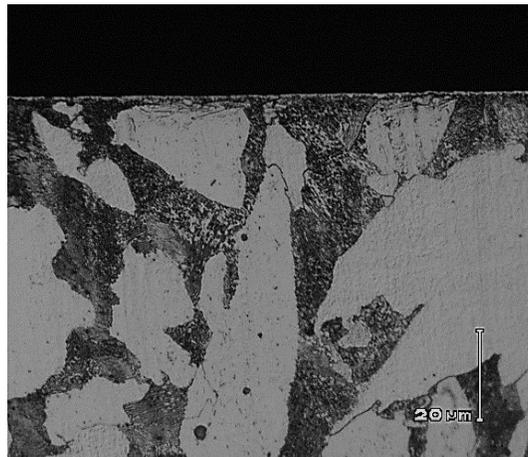
**Tabla 6.2.** El parámetro de crecimiento normalizado al cuadrado y las constantes de crecimiento como una función de la temperatura de borurización.

Al momento de iniciar la difusión, los átomos de boro comienzan a incubar ( $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$ ) formando núcleos en toda la superficie del material, generando una película base, finalmente esta etapa termina cuando comienzan a aparecer los primeros boruros de hierro ( $t_v$ ) como se muestra en la Figura 6.11. El tiempo de incubación se puede observar en la intersección en el eje de las abscisas en la Figura 6.11 ( $t = t_v + t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$ ).



**Figura 6.11.** Representación del tiempo de tratamiento.

El tiempo de incubación de los boruros de hierro en el acero AISI 12L14 para el tratamiento de borurización fue de 1773 s, en el que es posible observar una pequeña capa delgada correspondiente a la fase  $Fe_2B$  como se muestra en la Figura 6.12.



**Figura 6.12.** Sección transversal de acero AISI 12L14 con  $t_0^{Fe_2B} = 29.54$  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 6.3.

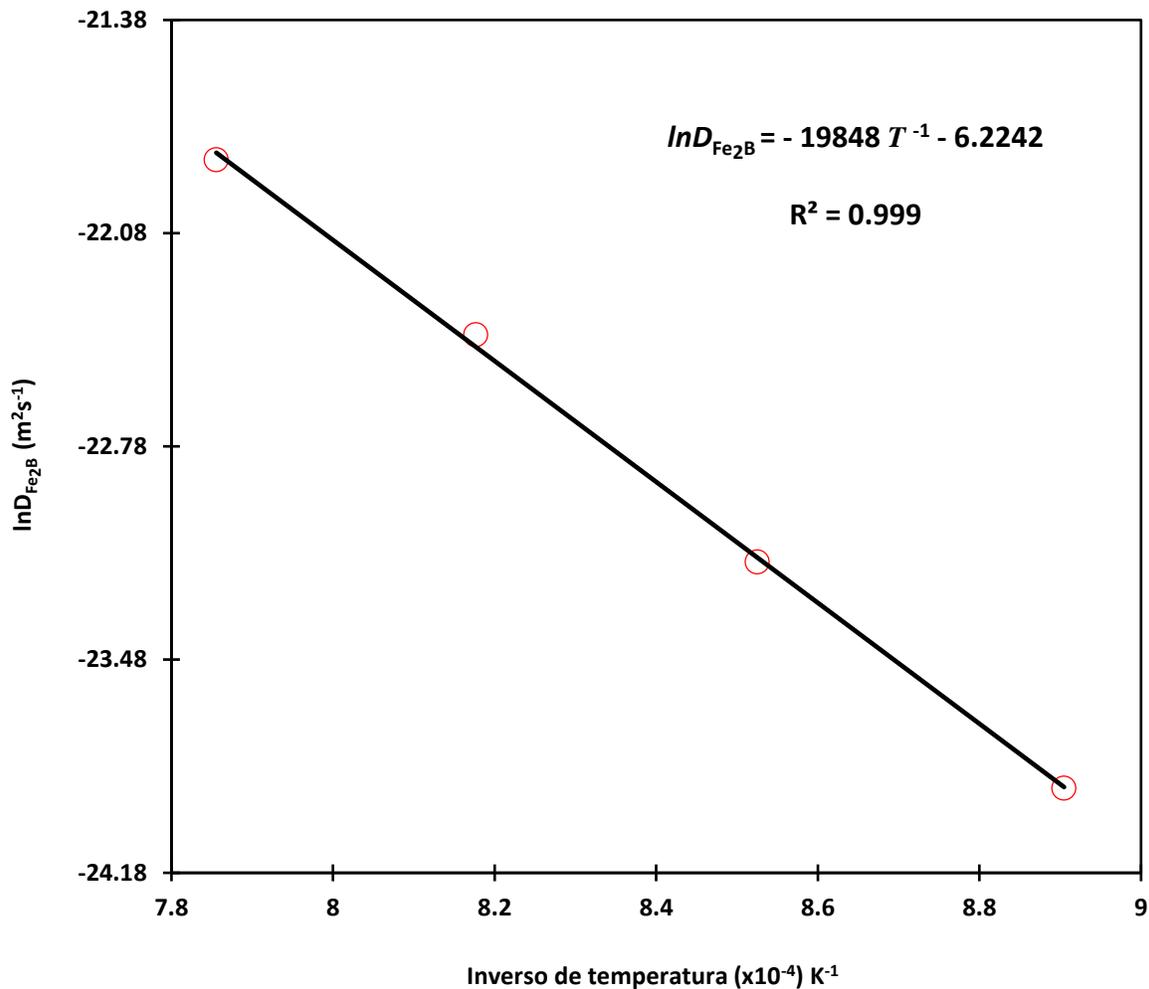
<b>Temperatura</b>	Coeficientes de difusión	
	$D_{Fe_2B}$	(m <sup>2</sup> /s)
1123 K	4.1632x <sup>-11</sup>	
1173 K	8.7570x <sup>-11</sup>	
1223 K	1.8459x <sup>-10</sup>	
1273 K	3.2768x <sup>-10</sup>	

**Tabla 6.3.** Coeficientes de difusión ( $D_{Fe_2B}$ ).

Asumiendo un comportamiento tipo Arrhenius de los coeficientes de difusión tomados de la Tabla 6.3, la energía de activación  $Q_{Fe_2B}$  es la cantidad necesaria de energía para penetrar la superficie del acero AISI 12L14. La energía de activación calculada fue de 197.931 kJmol<sup>-1</sup> y se obtiene a partir de la pendiente del gráfico representado en la Figura 6.13. El coeficiente de difusión vía relación de Arrhenius se puede expresar con la Ecuación 6.1:

$$D_{Fe_2B} = 1.9809 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{165.016 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right) (\text{m}^2\text{s}^{-1}). \quad (6.1)$$

De la Ecuación (6.1),  $R$  es la constante universal de los gases ( $= 8.314 \text{ J/molK}$ ), y  $T$  representa la temperatura absoluta (K). El valor de la energía de activación<sup>28</sup>  $Q_{Fe_2B}$  indica la energía necesaria para estimular la difusión de boro a lo largo de la dirección cristalográfica [001] en la fase  $Fe_2B$ .



**Figura 6.13.** Las pendientes del gráfico de  $\ln D_{Fe_2B}$  vs  $1/T$  determinan la energía de activación  $Q_{Fe_2B}$ .

<sup>28</sup>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).

De la Ecuación (6.1), el factor pre-exponencial ( $D_0 = 1.9809 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ ) y los valores de energía de activación ( $Q_{\text{Fe}_2\text{B}} = 165.016 \text{ kJmol}^{-1}$ ) se ven afectados por la superficie de contacto entre el medio de boruración y el sustrato, así como la composición química del sustrato (Elias-Espinosa M., Ortiz-Domínguez M., Keddám M., Flores-Rentería M. A., Damián-Mejía O., Zuno-Silva J., Hernández-Ávila J., Cardoso-Legorreta E., Arenas-Flores A., 2014; Ortiz-Domínguez M., Keddám M., Elias-Espinosa M., Damián-Mejía O., Flores-Rentería M. A., Arenas-Flores A., Hernández-Ávila J., 2014; Ortiz-Domínguez M., Flores-Rentería M. A., Keddám M., Elias-Espinosa M., Damián-Mejía O., Aldana-González J. I., Zuno-Silva J., Medina-Moreno S. A., González-Reyes J. G., 2014; Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Tapia-Quintero C., Rodríguez-Castro G., Jiménez-Reyes M. Y., Chavez-Gutierrez E., 2012; Campos-Silva I., Bravo-Bárcenas, Meneses-Amador A., Ortiz-Domínguez M., Cimenoglu H., Figueroa-López U., Tadeo-Rosas R., 2013; **Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Bravo-Bárcenas O., Doñu-Ruiz M. A., Bravo-Bárcenas D., Tapia-Quintero C. and Jiménez-Reyes M. Y., 2010**).

#### **6.1.6. Validación experimental del modelo de difusión**

Los modelos sugeridos se validaron comparando los valores experimentales de los espesores de las capas de Fe<sub>2</sub>B con los resultados numéricos. Usando la Ecuación (4.61) para el modelo matemático de difusión:

$$v = \sqrt{4(1.747141 \times 10^{-3})1.9809 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{165.016 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right)t} \text{ [m]}, \quad (6.2)$$

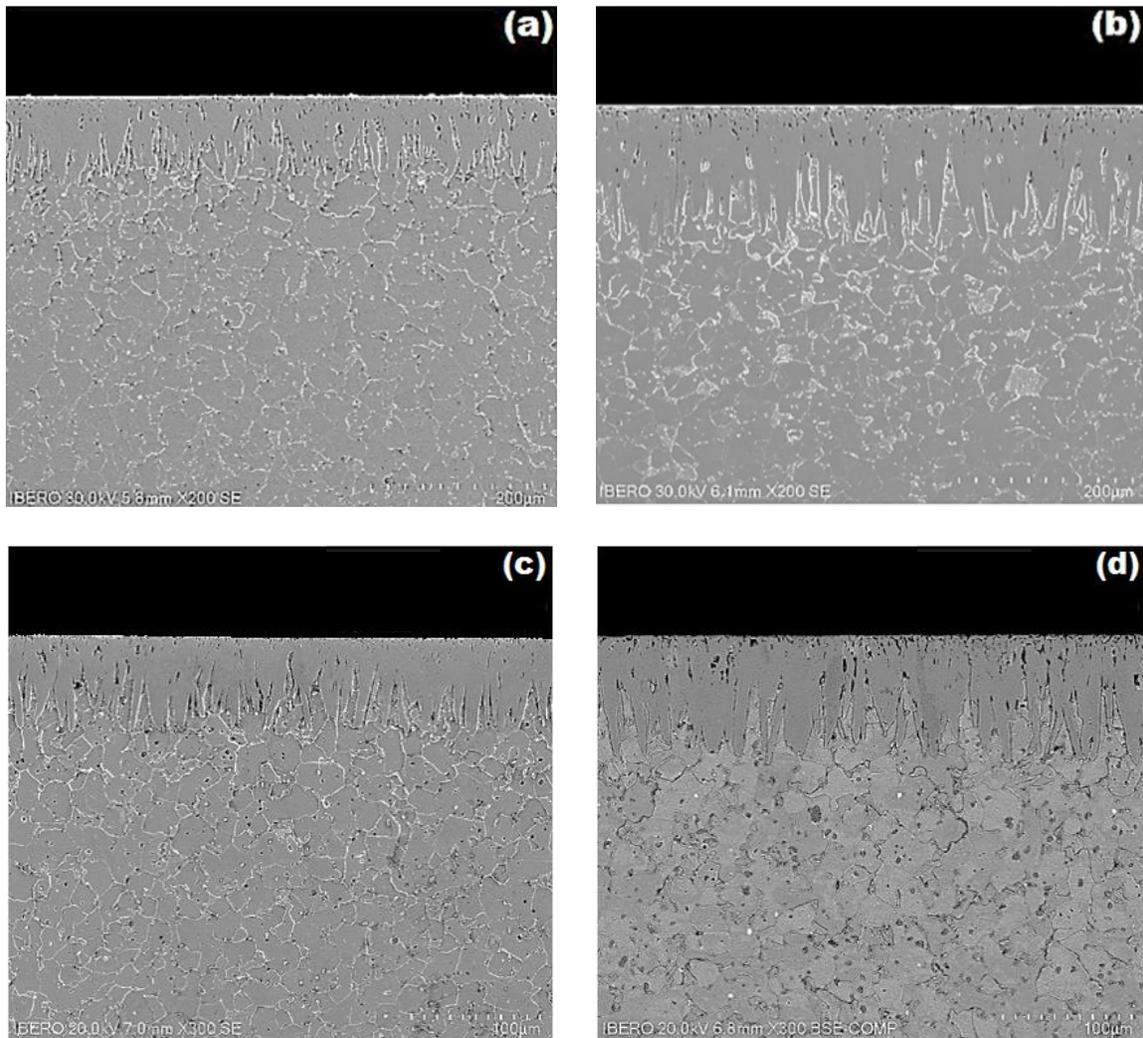
Con  $t = t' - t_0^{Fe_2B}$ , recordando que  $t'$  es el tiempo de tratamiento.

En la Tabla 6.4, se hace una comparación de los espesores de capa obtenidos experimentalmente y los estimados por las Ecuación (6.2)

Temperatura	Espesor de capa ( $\mu\text{m}$ ) obtenidos experimentalmente			
[K]	2h	4h	6h	8h
1123	39.7399 $\pm$ 8.36	60.6173 $\pm$ 11.80	75.958 $\pm$ 17.80	88.684 $\pm$ 18.90
1173	57.6309 $\pm$ 10.70	87.9075 $\pm$ 14.1	110.155 $\pm$ 18.2	128.611 $\pm$ 21.3
1223	83.671 $\pm$ 13.40	127.628 $\pm$ 15.9	159.928 $\pm$ 23.4	186.721 $\pm$ 27.4
1273	111.481 $\pm$ 14.9	170.047 $\pm$ 19.8	213.082 $\pm$ 29.3	248.781 $\pm$ 32.1
Temperatura	Espesor de capa ( $\mu\text{m}$ ) obtenidos por la Ecuación (6.2)			
[K]	2h	4h	6h	8h
1123	39.814	60.730	76.099	88.848
1173	58.026	88.510	110.91	129.49
1223	82.005	125.08	156.74	183.00
1273	112.78	172.03	215.57	251.69

**Tabla 6.4.** Comparación de los espesores de capa obtenidos experimentalmente y los estimados por la Ecuación (6.2).

Finalmente, en la Figura 6.14, se presenta fotomicrográficas que no se usaron para validar el modelo matemático obtenidas con la técnica de microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de las muestras boruradas del acero AISI 12L14 a la temperatura de 1173 K diferentes tiempos de tratamiento: (a) 2.5 h y (b) 3.5 h; y a la temperatura de 1253 (c) 1.5 h y (d) 4.5 h.



**Figura 6.14.** Fotomicrográficas obtenidas con Microscopía Electrónica de Barrido en la sección transversal de las muestras boruradas del acero AISI 12L14 a la temperatura de 1173 K durante diferentes tiempos de tratamiento: (a) 2.5 h y (b) 3.5 h; a la temperatura de 1253 K durante diferentes tiempos de tratamiento: (c) 1.5 h y (d) 4.5 h.

En la Tabla 6.5, se hace una comparación de los espesores de capa obtenidos experimentalmente y los estimados por las Ecuación (6.2)

Temperatura	Espesor de capa ( $\mu\text{m}$ ) obtenidos experimentalmente	
[K]	2.5 h	3.5 h
1173	$61.03 \pm 12.90$	$79.87 \pm 19.10$
	Espesor de capa ( $\mu\text{m}$ ) obtenidos por la Ecuación (6.2)	
	2.5 h	3.5 h
1173	66.91	81.90

Temperatura	Espesor de capa ( $\mu\text{m}$ ) obtenidos experimentalmente	
[K]	1.5 h	4.5 h
1253	$75.85 \pm 16.81$	$163.64 \pm 21.96$
	Espesor de capa ( $\mu\text{m}$ ) obtenidos por la Ecuación (6.2)	
	1.5 h	4.5 h
1253	81.36	162.34

**Tabla 6.5.** Comparación de los espesores de capa obtenidos experimentalmente y los estimados por la Ecuación (6.2).

Por lo tanto, la Ecuación (6.2) se puede usar para estimar los espesores óptimos de capa de boruro de hierro para diferentes materiales ferrosos o no ferrosos borurados. Como regla general, las capas delgadas (por ejemplo, 15 a 20  $\mu\text{m}$ ) se

utilizan para proteger contra el desgaste del adhesivo (como moldes sin viruta y troqueles de metal y herramientas), mientras que las capas gruesas se recomiendan para combatir el desgaste abrasivo (herramientas de extrusión para plásticos con rellenos abrasivos y herramientas de prensado para la industria cerámica. En el caso de los aceros bajos en carbono y los aceros de baja aleación, el grosor óptimo de la capa de boruro varía de 50 a 250  $\mu\text{m}$ , y para los aceros de alta aleación, el grosor óptimo de la capa de boruro varía de 25 a 76  $\mu\text{m}$ . Además, este modelo puede ser extendido para predecir la cinética de crecimiento de un recubrimiento de boruro de dos capas ( $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ ) formada en la superficie de diferentes aleaciones ferrosas.

## Conclusiones

En este trabajo, el acero AISI 12L14 se endureció a través del tratamiento termoquímico de borurización en el rango de temperatura de 1123-1273 K durante un tiempo de exposición variable que oscila entre 2 y 8 h. Los puntos finales derivados del presente trabajo son los siguientes:

- Las capas de  $\text{Fe}_2\text{B}$  se formaron en acero AISI 12L14. Este resultado fue confirmado por el análisis de DRX.
- La cinética de crecimiento de las capas de  $\text{Fe}_2\text{B}$  siguió una ley de crecimiento parabólico con la presencia de un tiempo de incubación de boruro independiente de la temperatura del proceso.
- Se propuso un modelo cinético simple para estimar el coeficiente de difusión de boro en  $\text{Fe}_2\text{B}$  con dependencia en el tiempo.
- Se estimó un valor de la energía de activación para el acero AISI 12L14 se estimó en  $165.016 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- Se propuso una ecuación para estimar el espesor de la capa borurada  $\text{Fe}_2\text{B}$  en función de los parámetros de borurización (tiempo y temperatura).
- Se validó el modelo de difusión a través de la comparación de los espesores experimentales de la capa de  $\text{Fe}_2\text{B}$  con los pronosticados por la Ecuación (6.2). Se observó una buena aproximación.

## Referencias

- Hernández, A., (2010), *Tesis: “Análisis fractal, simulación y predicción del crecimiento de interfases complejas obtenidas por borurado”*, IPN, México, D.F.
- Bravo, D., (2010), *Tesis: “Formación y caracterización de capas duras en aceros AISI 1045”*, IPN, México, D.F.
- Bravo, O., (2010), *Tesis: “Endurecimiento superficial de una aleación base Fe-Cr-Ni cinética de crecimiento y caracterización mecánica de las capas boruradas”*, IPN, México, D.F.
- ASTM Handbook, (1986), *Materials Characterization – ASM International*, Recuperado de [https://www.asminternational.org/search/journal\\_content/56/10192/06358G/PUBLICATION](https://www.asminternational.org/search/journal_content/56/10192/06358G/PUBLICATION)
- Ortiz, M., Gómez, O. A., Keddani, M., Arenas, A. and García, J., (2017), *Kinetics of boron diffusion and characterization of Fe<sub>2</sub>B layers on AISI 9840 steel*, *Prot Met Phys Chem Surf*, 53; 534-547.
- Brakman, C. M., Gommers, A. W. J. and Mittemeijer, E. J., (1989), *Boriding Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics*, *J. Mater. Res*, 4; 1354-1370.
- Eyre, T. S., (1975), *Effect of boronising on friction and wear of ferrous metals*, *Wear*; 34(3): 383-397.

- Dukarevich, I. S., Mozharov, M. V. and Shigarev, A. S., (1973), *Redistribution of Elements In Boride Coatings*. Metallovedenie Termicheskaya i Obrabotka Metallov, 2: 64-66.
- Palombarini, G. and Carbucicchio M., *Growth of boride coatings on iron*, Journal of Materials Science Letter, 6; 415-416.
- Ortiz, M., (2013), *Contribución de la Modelación Matemática en el Tratamiento Termoquímico de Borurización*, PhD thesis. México: SEPI-ESIME from the Instituto Politécnico Nacional.
- Elias, M., Ortiz, M., Keddám, M., Flores, M. A., Damián O., Zuno, J., Hernández, J., Cardoso, E. and Arenas, A., (2014), *Growth Kinetics of the Fe<sub>2</sub>B Layers and Adhesion on Armco Iron Substrate*. Journal of Materials Engineering and Performance, 23, 2943-2952.
- Ferraro, G., (2008), *The Rise and Development of the Theory of Series up to the Early 1820s*, Denmark: Springer, 147-149.
- Kulka, M., Makuch, N., Pertek, A. & Maldzinski, L., (2013), *Simulation of the growth kinetics of boride layers formed on Fe during gas boriding in H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub> atmosphere*, Journal of Solid State Chemistry, 199; 196-203.
- Ortiz, M., Flores, M. A., Keddám, M., Elias, M., Damián, O., Aldana, J. I., Zuno, J., Medina, S. A. and González, J. G., (2014), *Simulation of growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B layers formed on gray cast iron during the powder-pack boriding*, Materiali in Tehnologije/Materials and Technology, 48, 905-916.
- Ortiz, M., Gómez, O. A., Keddám, M., Arenas, A. and García, J., (2017), *Kinetics of boron diffusion and characterization of Fe<sub>2</sub>B layers on AISI 9840 steel*, Prot Met Phys Chem Surf, 53, 534-547.

Ortiz, M., Keddani, M., Elias, M., Mejía, O. D., Flores, M. A., Arenas, A. and Hernández, J., (2014), *Investigation of boriding kinetics of AISI D2 steel*, Surface Engineering, 30; 490-497.

Palombarini, G. and Carbuicchio M., (1987), *Growth of boride coatings on iron*, Journal of Materials Science Letter, 6; 415-416.

Rubin, W. (1987). *Real and complex analysis*. USA: McGraw-Hill.

Wahl, G., (1975), *Boronizing, A Method for the Production of Hard Surfaces for Extreme Wear*, Durferrit-Technical Information, Germany: Reprint from VDI-Z117. 785-789.

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

Askeland, D. and Phulé, P., (2004), *Ciencia e ingeniería de los materiales*, México International Thomson Editores S.A. de C. V.

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

Martínez, L. E., (2017), *Aplicación de tratamiento termoquímico de borurización en válvulas de admisión*. Tesis de Maestría, Instituto Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.

## ANEXO

### Kinetic Investigation and Wear Properties of Fe<sub>2</sub>B Layers on AISI 12L14 Steel

M. KEDDAM, M. ORTIZ-DOMINGUEZ, M. ELIAS-ESPINOSA,  
A. ARENAS-FLORES, J. ZUNO-SILVA, D. ZAMARRIPA-ZEPEDA,  
and O.A. GOMEZ-VARGAS

In the current study, the powder-pack boriding was applied to the AISI 12L14 steel in the temperature range 1123 K to 1273 K for an exposure time between 2 and 8 hours. The produced boride layer was composed of Fe<sub>2</sub>B with a sawtooth morphology. A diffusion model based on the integral method was applied to investigate the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B layers. As a main result, the boron diffusion coefficients in Fe<sub>2</sub>B were estimated by considering the principle of mass balance at the (Fe<sub>2</sub>B / substrate) interface with an inclusion of boride incubation times. The value of activation energy for boron diffusion in AISI 12L14 steel was estimated as 165 kJ mol<sup>-1</sup> and compared with other values of activation energy found in the literature. An experimental validation of the present model was made by using four different boriding conditions. Furthermore, the Rockwell-C adhesion test was employed to assess the cohesion of boride layers to the base metal. The scratch and pin-on-disc tests were also carried out to analyze the effect of boriding on wear behavior of AISI 12L14 steel.

<https://doi.org/10.1007/s11661-018-4535-1>

© The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2018

#### I. INTRODUCTION

BORIDING is a thermochemical process in which the boron atoms are diffused into the surface of a workpiece to produce complex borides with the base metal. [1] The boriding treatment provides a high hardness corrosion resistance against acids and molten metals as well as an improvement in the wear resistance for the treated surfaces. In the case of ferrous alloys, the boriding process results in the formation of either a single layer (Fe<sub>2</sub>B) or double layer (FeB + Fe<sub>2</sub>B) with definite composition. By proper control of boron activity in the boriding agent for powder-pack boriding, it is possible to avoid the formation of FeB and to obtain a monolayer configuration (Fe<sub>2</sub>B). This monolayer configuration is desired since FeB is more brittle than Fe<sub>2</sub>B and is prone to crack under shock and impact. In the literature, several approaches have been developed for studying the kinetics of formation of boride layers and their properties on steels produced by different boriding methods (with and without boride incubation times).