



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Tecnológico de Tlalnepantla

“2020, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata”

---

---

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TLALNEPANTLA**  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“EVALUACIÓN DE MODELOS CINÉTICOS DE DIFUSIÓN PARA ESTIMAR EL  
CRECIMIENTO DE LAS CAPAS Fe<sub>2</sub>B EN UN ACERO BORURADO AISI O1 ”**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

**PRESENTA:  
ANDRÉS SOTO GARCÍA**

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

**TLALNEPANTLA DE BAZ, ENERO 2020.**



**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE  
TLALNEPANTLA**



"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Tlalnepantla de Baz, Estado de México, 05/febrero/2020

OFICIO DEPI 032/02/2020

ASUNTO: Autorización de impresión de tesis

**C. ANDRÉS SOTO GARCÍA**  
**CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**  
**PRESENTE**

Por este conducto, tengo el agrado de comunicarle que el Comité Tutorial asignado a su trabajo de tesis titulado "EVALUACIÓN DE MODELOS CINÉTICOS DE DIFUSIÓN PARA ESTIMAR EL CRECIMIENTO DE LAS CAPAS  $Fe_2B$  DE UN ACERO BORURADO AISI O1" ha informado a esta Jefatura que están de acuerdo con el trabajo presentado. Por lo anterior, se le autoriza que proceda con la impresión definitiva de su trabajo de tesis.

Esperando que el logro del mismo sea acorde con sus aspiraciones profesionales, reciba un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**

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

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

C.p. Dr. Oscar A. Gómez Vargas. - Presidente del Consejo de Posgrado  
Estudiante  
Expediente





"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Tlalnepantla de Baz, Estado de México, 03/febrero/2020

OFICIO No. 034/02/2020

ASUNTO: Aceptación de documento de tesis

**M.C. MIGUEL A. PAREDÉS RUEDA**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**PRESENTE**

Por este conducto, los integrantes del Comité Tutorial de la C. ANDRÉS SOTO GARCÍA, con número de control M02250668, de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería, le informamos que hemos revisado la tesis profesional que lleva por título "EVALUACIÓN DE MODELOS CINÉTICOS DE DIFUSIÓN PARA ESTIMAR EL CRECIMIENTO DE LAS CAPAS Fe<sub>2</sub>B DE UN ACERO BORURADO AISI O1", y encontramos que se realizaron todas las correcciones y observaciones indicadas, por lo que acordamos aceptar el manuscrito y le solicitamos la autorización de impresión definitiva.

**ATENTAMENTE**

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

**DIRECTOR**

\_\_\_\_\_  
**DR. OSCAR ARMANDO GÓMEZ VARGAS**

**CO-DIRECTOR**

\_\_\_\_\_  
**DR. MARTÍN ORTÍZ DOMÍNGUEZ**

**REVISOR**

\_\_\_\_\_  
**DR. JOSÉ SOLÍS ROMERO**

C.p. Dr. Oscar A. Gómez Vargas. - Presidente del Consejo de Posgrado  
Estudiante  
Expediente.





## **Agradecimientos:**

*A Dios y a la Virgen de Guadalupe, por llevarme de la mano a diario, por escuchar mis plegarias en los momentos difíciles y por bendecirme en toda ocasión.*

*A mi mamita porque a diario me alimenta con su sonrisa, la cual me llena de energía, te admiro por tu entrega y total compromiso como madre. Gracias mamá por tus sacrificios y consejos que son parte de este momento y sobre todo por confiar en mí. Te amo.*

*A mi papi por sus consejos, por todo el sacrificio que ha realizado durante todo este tiempo, el cual ha sido pilar fundamental para este momento de mi vida, te agradezco muchísimo te admiro y te amo papá.*

*A mi abuelita Mary por todo su apoyo y confianza en mí, porque a diario me demostraste tu preocupación para lograr este objetivo, por todo tu esfuerzo y entrega como madre y abuela, te agradezco y aprovecho para dedicarte este trabajo, te amo abuelita con todo mi corazón.*

*A mis coordinadores de tesis Dr. Oscar Armando Gómez Vargas y Dr. Martin Ortiz Domínguez por permitirme trabajar en esta línea de investigación, por compartirme de su admirable conocimiento y por su total apoyo para la realización de este trabajo, agradezco infinitamente por ayudarme a lograr este objetivo.*



## Resumen

En este trabajo de investigación se estudió la cinética de crecimiento de las capas de boruro de hierro ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) formadas sobre la superficie de un acero borurado AISI, a través de cuatro modelos de difusión 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 puede estimar el coeficiente de difusión del boro ( $D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ ). Para validar los modelos de difusión propuestos, se hizo una comparación de los espesores obtenidos experimentalmente y los estimados por los modelos 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).

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





## Abstract

In this research work we studied the growth kinetics of the iron boride (Fe<sub>2</sub>B) layers formed on the surface of an AISI steel, through four diffusion models in the temperature range of 1123-1273 K for each treatment time of 2, 4, 6 and 8 h. Bordered layers with sawn morphology were obtained by thermochemical treatment of borurization.

A mass balance equation was established in the growth interface (Fe<sub>2</sub>B / substrate). Likewise, it was assumed that the growth of the thickness of the layers obeys the parabolic growth law ( $v^2 = 4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}} t$ ) and with that the boron diffusion coefficient ( $D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ ) can be estimated. To validate the proposed diffusion models, a comparison was made of the experimentally obtained thicknesses and those estimated by the diffusion models for different treatment time and temperature conditions.

Finally, physicochemical characterization was carried out by means of optical microscopy (MO), scanning electron microscopy (MEB), and X-ray diffraction (DRX) tests.

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



# Índice

<b>Introducción.....</b>	<b>12</b>
<b>Antecedentes .....</b>	<b>19</b>
<b>Estudio del problema .....</b>	<b>22</b>
<b>Propuesta de solución.....</b>	<b>24</b>
<b>Justificación.....</b>	<b>24</b>
<b>Objetivo general .....</b>	<b>25</b>
<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>26</b>
<b>Metodología.....</b>	<b>26</b>
<b>Aportaciones.....</b>	<b>29</b>
<b>Alcance.....</b>	<b>29</b>
<b>Limitaciones .....</b>	<b>30</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>31</b>
<b>Capítulo 1 Endurecimiento Superficial .....</b>	<b>35</b>
<b>1.1 Métodos de difusión termoquímica .....</b>	<b>37</b>
<b>1.2 Métodos energéticos o térmicos aplicados .....</b>	<b>37</b>
1.2.1 Recubrimientos de superficie o métodos de modificación de superficies.....	37
<b>1.3 Métodos de difusión ó Tratamientos termoquímicos .....</b>	<b>37</b>
<b>1.4 Carburación .....</b>	<b>39</b>
1.4.1 Carburación en gas.....	40
1.4.2 Carburación en vacío.....	40
1.4.3 Carburación por plasma (ion).....	41
1.4.4 Carburación líquida o baño de sales.....	41
1.4.5 Carburación de empaquetamiento en caja.....	42
<b>1.5 Nitruración .....</b>	<b>42</b>
1.5.1 Nitruración en gas .....	42
1.5.2 Nitruración líquida.....	43

1.5.3 Nitruración por plasma (ion).....	43
<b>1.6 Carbonitruración y Nitrocarburation Ferrítica.....</b>	<b>44</b>
1.6.1 Carbonitruración.....	44
1.6.2 Nitrocarburation ferrítica.....	44
<b>1.7 Borurización.....</b>	<b>45</b>
<b>1.8 Procesos de difusión térmica.....</b>	<b>45</b>
<b>1.9 Endurecimiento superficial mediante energía aplicada.....</b>	<b>46</b>
1.9.1 Endurecimiento por flama.....	46
1.9.2 Calentamiento por inducción.....	47
<b>1.10 Endurecimiento por haz de electrones.....</b>	<b>49</b>
<b>1.11 Endurecimiento superficial mediante recubrimiento o modificación superficial.....</b>	<b>50</b>
<b>1.12 Cromado duro.....</b>	<b>51</b>
1.12.1 Aplicaciones.....	51
<b>1.13 Recubrimiento de niquelado electrolítico.....</b>	<b>52</b>
1.13.1 Descripción del Proceso.....	52
1.13.2 Aplicaciones.....	52
<b>1.14 Pulverización térmica.....</b>	<b>53</b>
1.14.1 Descripción del Proceso.....	53
<b>1.15 Endurecimiento por soldadura.....</b>	<b>54</b>
1.15.1 Descripción del proceso.....	54
1.15.2 Aplicaciones.....	54
<b>1.16 Deposición de vapor químico (CVD).....</b>	<b>55</b>
1.16.1 Descripción del Proceso.....	55
1.16.2 Aplicaciones.....	56
<b>1.17 Deposición de vapor físico (PVD).....</b>	<b>56</b>
1.17.1 Descripción del Proceso.....	56
1.17.2 Aplicaciones.....	57
<b>1.18 Implantación iónica.....</b>	<b>58</b>
1.18.1 Descripción del proceso.....	58
1.18.2 Aplicaciones.....	58

<b>1.19 Procesamiento de superficie con láser .....</b>	<b>59</b>
1.19.1 Descripción del proceso.....	59
1.19.2 Aplicaciones .....	60
<b>1.20 Consideraciones importantes para la selección del proceso de endurecimiento superficial .....</b>	<b>60</b>
1.20.1 Requisitos de rendimiento.....	60
1.20.2 Limitaciones de diseño .....	61
1.20.3 Análisis económico .....	61
<b>1.21 Costo .....</b>	<b>64</b>
<b>1.22 Distorsión o cambio de tamaño.....</b>	<b>65</b>
<b>1.23 Espesor de revestimiento alcanzable .....</b>	<b>67</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>68</b>
<b><i>Capítulo 2 Borurización.....</i></b>	<b><i>69</i></b>
<b>2.1 Introducción .....</b>	<b>70</b>
<b>2.2 Borurización .....</b>	<b>71</b>
2.2.1 Técnicas y Generalidades del tratamiento termoquímico de borurización .....	71
2.2.2 Borurización en polvo e Influencia del B <sub>4</sub> C, KBF <sub>4</sub> y SiC, en las mezclas borurantes.....	73
2.2.3. Mezclas borurantes comerciales.....	80
2.2.4. Características de las capas boruradas, su morfología, propiedades fisicoquímicas y mecánicas	81
2.2.5. Morfología de las capas boruradas .....	82
2.2.6. Propiedades fisicoquímicas y mecánicas de los boruros de hierro .....	84
2.2.7. Influencia de los elementos de aleación en el crecimiento de los boruros .....	86
2.2.8. Aleaciones ferrosas susceptibles al proceso de borurización y algunas de las aplicaciones de los aceros borurados .....	89
<b>Referencias .....</b>	<b>91</b>
<b><i>Capítulo 3 Deducción de la primera y segunda ley de Fick.....</i></b>	<b><i>95</i></b>
<b>3.1 Equilibrio .....</b>	<b>95</b>
<b>3.2 La energía libre de Gibbs en aleaciones binarias .....</b>	<b>98</b>
<b>3.3 Determinación de la frecuencia de saltos <math>w</math> .....</b>	<b>107</b>

3.4 Relación de saltos atómicos con el coeficiente de difusión .....	111
3.5 Conclusiones .....	120
Referencias .....	122
<b>Capítulo 4 Estudio de la cinética de crecimiento de los boruros de hierro en la superficie del acero AISI O1 .....</b>	<b>125</b>
4.1 Introducción .....	126
4.2 Caso estacionario .....	127
4.3 Caso transitorio .....	136
4.4 Modelo cinético basado en el método integral .....	157
4.5 Modelo de la cinética de crecimiento sin considerar un perfil de concentración .....	164
Referencias .....	172
<b>Capítulo 5 Procedimiento experimental.....</b>	<b>175</b>
5.1 Borurización en polvo.....	175
5.2 Preparación metalográfica .....	180
Ataque: .....	184
5.3 Difracción de rayos X.....	188
5.4 Medición de la capa borurada .....	193
Referencias .....	194
<b>Capítulo 6 Resultados y discusiones.....</b>	<b>197</b>
6.1 Mecanismo de difusión y la formación de la capa borurada .....	197
6.1.1 Etapas de crecimiento de los boruros de hierro (etapa 1 de crecimiento).....	198
6.1.2 Crecimiento de los cristales Fe <sub>2</sub> B dentro del sustrato (etapa 2 de crecimiento) .....	203
6.1.3 Establecimiento de una fuerte textura Fe <sub>2</sub> B en (002) (etapa 3 de crecimiento).....	205
6.2 Microfotografías ópticas de las capas boruradas .....	206
6.3 Microfotografías de las capas boruradas obtenidas con microscopía electrónica de barrido .....	211

<b>6.4 Observaciones con microscopía electrónica de barrido y análisis de EDS (Espectroscopia de Dispersión de Energía) .....</b>	<b>213</b>
<b>6.5 Análisis de la difracción de rayos X.....</b>	<b>215</b>
<b>6.6 Estimación de la energía de activación del boro con el modelo independiente del tiempo (estado estacionario) .....</b>	<b>216</b>
<b>6.7 Estimación de la energía de activación del boro con el modelo dependiente del tiempo (estado no estacionario) .....</b>	<b>220</b>
<b>6.8 Estimación de la energía de activación del boro con el método integral .....</b>	<b>222</b>
<b>6.9 Estimación de la energía de activación del boro sin la consideración de un perfil de concentración de boro .....</b>	<b>224</b>
<b>6.10 Comparación de los cuatro modelos de difusión .....</b>	<b>226</b>
<b>6.11 Validación experimental de los modelos cinéticos de difusión.....</b>	<b>229</b>
<b>6.12 Conclusiones .....</b>	<b>231</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>232</b>

## Introducción

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

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

Los tratamientos más comunes son carburización, nitruración, carbonitruración y borurización o boruración (Davis, J. R., 2002). Estos procesos se aplican comúnmente a piezas de acero de bajo carbono para lograr una capa exterior dura, resistente al desgaste reteniendo un núcleo tenaz y dúctil. Una de las principales razones para endurecer el acero es retardar el desgaste en superficies. El temple superficial se realiza calentando la capa superficial del acero hasta una temperatura superior al punto crítico, para austenitización, y con el enfriamiento posterior a una velocidad superior a la crítica para obtención de la martensita. El objetivo fundamental del temple superficial es aumentar la dureza superficial, la resistencia al desgaste y el límite de fatiga de la pieza que se trata. El núcleo de la pieza se conserva dúctil y tenaz y soporta las cargas de impacto. Los aceros de medio y alto



carbono pueden endurecerse en la superficie por endurecimiento mediante flama, por inducción y en electrolito.

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

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

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

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

En el componente sometido a tratamiento de borurización, se pueden formar una fase  $Fe_2B^2$  o dos fases boruradas  $FeB^3/Fe_2B$ . Por ello, la estimación del espesor de la capa de boruro de hierro formada sobre la superficie del substrato, permite la optimización y la automatización del proceso de borurización sólida, en donde el conocimiento de los parámetros experimentales como lo es el tiempo, la temperatura de tratamiento y el potencial químico es esencial (Anthymidis, K. G., Stergioudis, E., & Tsipas, D. N., 20; Anthymidis, K. G., Stergioudis, G., & Tsipas, D. N., 2002; Anthymidis, K. G., Zinoviadis, P., Roussos, D. & Tsipas, D. N., 2002; Batsch, K. & Leonhardt, A., 1999; Bourithis, L. & Papadimitriou, G. D., 2003; Bourithis, L., Papaefthymiou, S. & Papadimitriou, G. D., 2002; Brakman, C. M., Gommers, A. W. J., & Mittemeijer, E. J., 1989; Cabeo, E. R., Laudien, G., Biemer, S., Rie, K. T. & Hoppe, S., 1999; Davis, J. A., Wilbur, P. J., Williamson, D. L., Wei, R. & Vajo, J. J., 1998; Gidikova, N., 1999; Keddam, M., Ortiz Domínguez, M., Campos Silva, I. & Martínez Trinidad, J., 20; Kulka M. & Pertek, A., 2003; Kulka, M. & Pertek, A., 2003; Lee, S. Y., Kim, G. S. & Kim, B. S., 2004; Lei, T. C., Jiang, B. L. & Liu, W. 1990).

---

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

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

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

El AISI O1 es un acero especial empleado para trabajos en frío en aplicaciones como corte, doblado, estampado y extrusión, entre otros.

**Características:**

Es un acero de media aleación templado en aceite y de baja deformación. Posee alta resistencia al desgaste aliada a una buena tenacidad. En estado recocido tiene buen mecanizado.

**Estado de provisión:**

Recocido, con dureza máxima de 212 HB.

**Aplicaciones típicas:**

En herramientas de cortes, especialmente machos, cojinetes, brocas, punzones, cuchillas para corte de papel, herramientas para trabajo en madera, clavos de guía, rollos para laminados de roscas, estampas e matrices en general, calibres, patrones y reglas.

**Alivio de tensiones:**

Después del mecanizado de las piezas y antes del templado. Es importante para aquellas con grabados y perfiles, en las cuales el retiro del material fue del 30%. Es importante realizarlo para minimizar las deformaciones que puedan ocurrir durante el proceso de templado. La temperatura deberá encontrarse entre los 500 y 600°C y el calentamiento debe ser lento tanto como el enfriamiento dentro del horno hasta los 200°C.

**Templado:**

El calentamiento para el templado debe ser entre los 790 y 820°C. Se recomienda precalentar las herramientas. Enfriar en aceite apropiado con agitador y calentado entre 40 y 70°C, baño de sal fundido mantenido entre 180 y 230°C, sin corrientes de aire. No puede ser templado al vacío.

**Revenido:**

Las herramientas deben revenirse inmediatamente después del templado, apenas alcancen los 60°C. Realizar como mínimo, dos revenidos y, entre cada uno de ellos, las piezas deberán enfriarse hasta alcanzar la temperatura ambiente. La temperatura del revenido será elegida, según la dureza deseada. El tiempo de cada revenido debe ser, de no menos de dos horas. Para piezas mayores que 70 mm, se debe calcular el tiempo en función de su dimensión. Considerar una hora para cada pulgada de espesor.

La selección del acero AISI O1, es debido al amplio espectro de propiedades útiles en piezas que son sometidas a esfuerzos a un bajo costo. Al templarlo se logra una gran dureza tanto en la superficie como en el núcleo, teniendo además un comportamiento muy homogéneo, de igual manera también tienen una muy buena resistencia al desgaste. En las Figuras (a), (b), (c), (d) y (e), se presentan las aplicaciones más importantes de este acero.

- Cojinete



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

- Brocas



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

- Punzón



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

- Cuchillas para corte de papel



**Figura (d)** cuchillas para corte de papel. **Fuente:** Bilbao Exhibition Centre, (28).

- Válvulas



**Figura (e)** Clavos guía. **Fuente:** Aficionados a la mecánica. (24).

## Antecedentes

El tratamiento termoquímico de borurización ha sido objeto de estudio con el creciente interés de optimizar y automatizar dicho proceso en aplicaciones industriales con la finalidad de sustituir algunos aceros por otros de menor costo y/o que presenten mejores propiedades físicas, mecánicas y químicas superficialmente (Löbig, G. & Hunger, H. J., 1997; Maragoudakis, N. E., Stergioudis, G., Omar, H., Pavlidou, E. & Tsipas, D. N., 2002). En la actualidad muchas empresas se encuentran inmersas en proyectos de mejora u optimización de procesos y automatización de estos, con el fin de lograr óptimos niveles de eficiencia y efectividad al menor costo posible que les permita ser competitivos, rentables y se diferencien de su competencia por su calidad de procesos y servicio al cliente.

En consecuencia, durante la ejecución de un proceso intervienen personas, recursos tecnológicos, materiales, tiempo, infraestructura física entre otros. La buena o mala utilización de estos recursos determina al final el grado de satisfacción del cliente final y como consecuencia la rentabilidad de la empresa.

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

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

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

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

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

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

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

Otra aportación hecha por Oliveira et al., (20) para el acero borurado AISI D2, en la cual las capas  $FeB$  y  $Fe_2B$  fueron formadas a través del tratamiento de borurización en sales considerando temperaturas de 1123 y 1273 K con un tiempo de exposición constante de 4h.

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

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

Donde  $d$  es el espesor de capa,  $k$  es la constante de crecimiento parabólico y  $t$  es el tiempo de tratamiento La caracterización fue realizada por Microscopia Óptica, Microdureza Vickers, Difracción de Rayos X (XRD) y Espectroscopia Óptica por



Descarga (GDOES)<sup>4</sup>. Las capas obtenidas son de morfología de diente de sierra en la interface del substrato, espesores de capa de 60 a 120  $\mu\text{m}$  y durezas en el rango de 1596-1744 HV.

Sista et al. (21), desarrollo el tratamiento de borurización electroquímico sobre la superficie de un acero AISI D2 sometidos a temperaturas de 1123, 1173, 1223, 1273 K con tiempos de exposición de 10 a 60 minutos por cada temperatura. El crecimiento de las capas formadas obedece a la ecuación (1.3), donde la constante de crecimiento  $k$  está en función de la difusión del boro y la temperatura de tratamiento, de acuerdo a la siguiente expresión:

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

Siendo  $k_0$  una constante pre-exponencial,  $Q$ <sup>5</sup> la energía de activación,  $T$  la temperatura de tratamiento y  $R$ <sup>6</sup> la constante universal de gases ideales. Las capas boruradas se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y XRD, ensayos de dureza y adhesión. Los resultados obtenidos son la formación de la capa  $\text{Fe}_2\text{B}$  con un espesor de 30  $\mu\text{m}$  con 15 min de tratamiento, mientras que para un tiempo de 60 min se forman las capas  $\text{FeB}$  y  $\text{Fe}_2\text{B}$  con un espesor total de 60  $\mu\text{m}$ , la dureza obtenida están en un rango de 14 a 22 GPa. La energía de activación requerida para producir la difusión de boro en las capas duras fue de 137 kJ/mol.

---

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

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

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

La caracterización mecánica de boruros de hierro ha tenido un interés particular en años recientes para determinar propiedades superficiales presentes en aceros sometidos al proceso de borurización. Técnicas de micro y nanoindentación instrumentada han sido aplicadas exitosamente en la caracterización de capas duras formadas en la superficie de diversos aceros, para evaluar algunas propiedades mecánicas tales como el módulo de elasticidad, la tenacidad a la fractura, los esfuerzos residuales, entre otros (Sinha, A. K., 1991; Sista, V., Kahvecioglu, O., Erylmaz, O. L., Erdermir, A. & Timur, S., 21; Stewart, K., 1997; Suwattananont, N., 2004; Yan, P. X. & Su, Y. C., 1995; Yoon, J. H., Jee, Y. K. & Lee, S. Y., 1999; Yu, L. G., Khor, K. A. & Sundararajan, G., 2002). Es importante mencionar que las técnicas en pasta y en polvo son capaces de ser procesadas en varias aplicaciones, mientras que las técnicas a base de líquidos o gases no se utiliza debido a su alta toxicidad (Suwattananont, N., 2004).

### **Estudio del problema**

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

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

relevancia, la alta productividad, un bajo impacto ambiental que supone el compromiso que se tiene con el medio ambiente y la conservación de los recursos no renovables.

El uso de la tecnología de endurecimiento superficial de borurización se ha incrementado debido a los altos costos de los materiales avanzados y a los crecientes requerimientos de ciclo de vida de los sistemas de alto desempeño, tomando en cuenta esto es posible usar un material económico como sustrato y aplicar un recubrimiento para protegerlo de la condición agresiva. La combinación resultante puede tener mejores propiedades físicas, químicas o costos más económicos que el uso de un solo metal o aleación. Esto ha llevado al rápido desarrollo de la tecnología de recubrimientos para el uso en diversas aplicaciones de ingeniería.

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

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

## **Propuesta de solución**

El presente trabajo de investigación tiene como propósito fortalecer la investigación básica y aplicada en el endurecimiento superficial de materiales metálicos, como es el caso del acero AISI O1, a través del tratamiento termoquímico de borurización, el cual permitirá incrementar las propiedades superficiales mecánicas, físicas y químicas de este material. Finalmente, se propone la optimización y automatización del tratamiento termoquímico de borurización, a través de cuatro modelos matemáticos con y sin dependencia en el tiempo y temperatura que estime el espesor de la capa formada sobre la superficie del componente mecánico, sin necesidad de hacer pruebas experimentales.

## **Justificación**

La optimización y automatización del proceso termoquímico de borurización está orientado en ayudar a las empresas a rediseñar sus procesos de negocio con el objetivo de reducir costos y mejorar la eficiencia, obteniendo así el mayor beneficio posible usando las herramientas de mejora adecuada, cuyo uso es fundamental para lograr resultados efectivos. Un proceso defectuoso genera sobrecostos y resta competitividad y eventualmente afecta la rentabilidad. En la búsqueda de minimizar costos de operación y maximizar el rendimiento de maquinarias y equipos, el desgaste tiene un papel protagónico. El desgaste es un gran enemigo en muchas de las industrias, pues con su acción tiende a retirar recursos prematuramente. Los ingenieros han comenzado una lucha contra él, a través de hacer análisis técnicos económicos, buscando no ser derrotados y evitando alimentar patios con desechos.

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

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

La borurización de empaquetamiento en caja tiene sus ventajas de simplicidad y economía en comparación con otros procesos de endurecimiento superficial como lo son la carbonización, la sulfinización y la nitruración. Por tal motivo es de gran importancia, controlar a los parámetros que intervienen en el proceso, que afectan crecimiento de las capas boruradas  $Fe_2B$  que está directamente relacionado con el desgaste de los componentes mecánicos, con el fin de optimizar y automatizar el proceso. Pese a la importancia del proceso de borurización, no se ha hecho una comparación de la estimación del espesor de las capas boruradas con los diferentes modelos de difusión propuestos.

### **Objetivo general**

Estimar el espesor de las capas boruradas  $Fe_2B$  formadas en la superficie de un acero AISI O1, a través de cuatro modelo matemáticos de difusión, para optimizar y automatizar el tratamiento termoquímico de borurización de empaquetamiento en caja.

## Objetivos específicos

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

## Metodología

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

- A) Preparación de las muestras de acero AISI O1.
- B) Aplicación del tratamiento termoquímico de borurización, que consiste en la variación de los parámetros experimentales tales como el tiempo (2, 4, 6, y 8 h) y temperatura de tratamiento (1123, 1173, 1223 y 1273 K).
- C) Preparación metalográfica de las probetas boruradas, las cuales se colocan en dispositivos especiales, estos ayudan a tener mejor manipulación y mayor agarre de la probeta al momento de desbastar.
- D) Efectuar el ataque químico para revelar la microestructura incluyendo defectos y fases presentes.

- E) Con el propósito de verificar la fase presente  $Fe_2B$  sobre la capa borurada. Se realizará un análisis por Difracción de Rayos X.
- F) Medición de la profundidad de los frentes de crecimiento de las capas boruradas formadas en la superficie del acero AISI O1, para diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento, empleando el software MSQ Plus 6.5.
- G) Determinación de las pendientes de crecimiento a partir del gráfico del espesor al cuadrado de la capa borurada en contra del tiempo de tratamiento ( $v^2$  vs.  $t$ ).

### **Estructura de la tesis**

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

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

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

En el tercer capítulo se hace una deducción detallada de la primera<sup>7</sup> y segunda<sup>8</sup> ley de Fick utilizadas en los mecanismos de difusión.

---

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

<sup>8</sup> Predice la forma en que la difusión causa que la concentración cambie con el tiempo.

En el capítulo cuatro se proponen los modelos de difusión para estimar el crecimiento de la capa  $Fe_2B$  en el acero AISI O1, los cuales se denominan modelo lineal (sin dependencia en el tiempo), modelo transitorio (con dependencia en el tiempo), modelo sin consideración de un perfil de concentración del boro y modelo integral. Para su resolución, se propone una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento  $Fe_2B$ /sustrato considerando la diferencia entre el flujo de entrada y flujo de salida.

En el quinto capítulo se presenta la estimación del crecimiento de la capa borurada  $Fe_2B$  en el acero AISI O1, con los modelos de difusión. Asimismo, se hace una comparación de los resultados obtenidos por los modelos de difusión, con la finalidad de evaluar si el tratamiento es realmente efectivo, para poder ser aplicado a este tipo de aceros, usando el tratamiento de borurización base polvo como medio de aporte, y poder vislumbrar la posibilidad de aplicación que tendrían estos aceros a nivel industrial.

Finalmente en el sexto capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización que se realizó a las probetas después del tratamiento termoquímico de borurización. Las pruebas de caracterización que se realizaron fueron, microscopía 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.



## **Aportaciones**

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

- Se proponen cuatro modelos de difusión para estudiar la cinética de crecimiento de las capas boruradas.
- Se propuso una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento  $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrato.
- Se determinó, el valor del parámetro de crecimiento  $\varepsilon_{\text{Fe}_2\text{B}}$  de la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$ , empleando el método numérico de Newton-Raphson.
- Se determinó la energía de activación del acero borurado AISI O1.
- Se propuso una expresión para el coeficiente de difusión del boro con dependencia en la temperatura de tratamiento para el acero borurado AISI O1.
- Se propuso un modelo matemático que estima el espesor de la capa borurada con dependencia en el tiempo y temperatura de tratamiento.

## **Alcance**

La trascendencia de esta investigación radica en presentar cuatro modelos que contribuya a la optimización y automatización del proceso de endurecimiento superficial de un acero AISI O1, de esta forma se puede hacer una estimación del espesor de capa formado sobre la superficie del substrato, con esto se ahorra tiempo en el momento de que se desee aplicar a un proceso real.

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

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

### **Limitaciones**

- Los modelos matemáticos propuestos sólo consideran la difusión de átomos de boro en la dirección x.
- No se considera la influencia de los esfuerzos residuales<sup>9</sup> en los modelos matemáticos de difusión.
- Las capas boruradas poseen un rango de dureza de 1800 a 2000 HV sin embargo, debido a esta propiedad mecánica, se presenta gran fragilidad. A pesar de esto, también se presenta una alta adherencia de las capas con el sustrato, originado por la morfología aserrada de las fases boruradas.
- Se considera que las concentraciones en la superficie e interface de crecimiento no dependen de la temperatura de tratamiento.

---

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

## Referencias

- Aficionados a la mecánica. (24). Elementos móviles. Recuperado de <http://www.aficionadosalamecanica.net/motor-distribucion.htm>
- Anthymidis, K. G., Stergioudis, E., & Tsipas, D. N. (20). Boriding in a fluidized bed reactor. *Materials Letters*, 67(3), 303-311.
- Anthymidis, K. G., Stergioudis, G., & Tsipas, D. N. (2002). Boride coatings on nonferrous materials in a fluidized bed reactor and their properties. *Surface Science and Technology*, 200, 203-218.
- Anthymidis, K. G., Zinoviadis, P., Roussos, D. & Tsipas, D. N. (2002). Boriding of Nickel in a fluidized bed reactor. *Materials Research Bulletin*, 37, 512-522.
- Batsch, K. & Leonhardt, A. (1999). Formation of iron boride layers on steel by D.C.-plasma boriding and deposition processes. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 386-390.
- Bilbao Exhibition Centre. (28). Mesas rotativas perfeccionadas TC/NC. Recuperado de <http://biemh.bilbaoexhibitioncentre.com/en/exhibitor/WEISS-ESPAA-SL/new/MESAS-ROTATIVAS-PERFECCIONADAS-TCNC/2134/?idioma=US>
- Bourithis, L. & Papadimitriou, G. D. (2003). Boriding a plain carbon steel with the plasma transferred arc process using boron and chromium diboride powders: microstructure and wear properties. *Materials Letters*, 157, 1835-1839.
- Bourithis, L., Papaefthymiou, S. & Papadimitriou, G. D. (2002). Plasma transferred arc boriding of a low carbon steel: microstructure and wear properties. *Applied Surface Science*, 200, 203-218.
- Brakman, C. M., Gommers, A. W. J., & Mittemeijer, E. J. (1989). Bonding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics. *Journal of Materials Research*, 4, 1354-1370.

- Cabeo, E. R., Laudien, G., Biemer, S., Rie, K. T. & Hoppe, S. (1999). Plasmaassisted boriding of industrial components in a pulsed D.C. glow discharge. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 229-233.
- Campos, I., Oseguera, J., Figueroa, U., García, J. A., Bautista, O. & Kelemenis, G. (2003). Kinetic study of boron diffusion on the paste-boriding process. *Materials Science and Engineering: A*, 352, 261-265.
- Davis, J. A., Wilbur, P. J., Williamson, D. L., Wei, R. & Vajo, J. J. (1998). Ion implantation boriding of iron and AISI M2 steel using a high-current density, low energy, broad-beam ion source. *Surface and Coatings Technology*, 103-104, 52-57.
- Davis, J. R. (2002). Boriding. En *Surface hardening of Steels- Understanding the basics*. (pp. 213 – 226). Ohio: ASM International.
- Educativa aragonesa. (24). Elementos mecánicos transformadores de movimiento. Recuperado de [http://educativa.catedu.es/447065/aula/archivos/repositorio/1000/1102/html/1\\_pincremallera.html](http://educativa.catedu.es/447065/aula/archivos/repositorio/1000/1102/html/1_pincremallera.html)
- Gidikova, N. (1999). Vanadium boride coatings on steel. *Materials Science and Engineering: A*, 278, 181-186.
- Keddam, M., Ortiz Domínguez, M., Campos Silva, I. & Martínez Trinidad, J. (20). A simple model for the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B iron boride on pure substrate. *Applied Surface Science* 256, 3128-3132.
- Kulka M. & Pertek, A. (2003). Characterization of complex (B+C+N) diffusion layers formed on chromium and nickel-based low-carbon steel. *Applied Surface Science*, 218, 114-123.
- Kulka, M. & Pertek, A. (2003). Microstructure and properties of boride 41Cr4 steel after surface modification with re-melting. *Applied Surface Science*, 214, 278-288.

- Lee, S. Y., Kim, G. S. & Kim, B. S. (2004). Mechanical properties of duplex layer formed on AISI 403 stainless steel by chromizing and boronizing treatment. *Surface and Coatings Technology*, 177-178, 178-184.
- Lei, T. C., Jiang, B. L. & Liu, W. (1990). Effect of cold deformation on boronizing processes and wear behavior of low carbon Steel AISI 1020. *Material Chemistry and Physics*, 26, 445-454.
- Löbig, G. & Hunger, H. J. (1997). Generation of boride layers on steel and nickel alloys by plasma activation of boron trifluoride. *Thin Solid Films*, 310, 244-250.
- Maragoudakis, N. E., Stergioudis, G., Omar, H., Pavlidou, E. & Tsipas, D. N. (2002). Boro-Nitriding of steel US 37-1. *Materials Letters*, 57, 949-952.
- Oliveira, C. K. N., Casteletti, L. C., Lombardi-Neto, A., Totten, G. E. & Hecks, S. C. (20). Productions and characterization of borided layers on AISI D2 tool steel. *Vacuum*, 84, 792-796.
- Pertek, A. & Kulka, M. (2003). Two-step treatment carburizing followed by boriding on medium-carbon steel. *Surface and Coatings Technology*, 173, 309-314.
- Sinha, A. K. (1991). Boriding (Boronizing). En *ASM Handbook (Vol. 4)*. (pp. 437 – 447). Ohio: ASM International.
- Sista, V., Kahvecioglu, O., Eryilmaz, O. L., Erdermir, A. & Timur, S. (21). Electrochemical boriding and characterization of AISI D2 steel. *Thin Solid Films*, 520, 1582-1588.
- Stewart, K. (1997). Boronizing Protect Metals Against Wear. *Advanced Materials Processing*, 155(3), 23-25.
- Suwattananont, N. (2004). *Surface treatment of ferrous alloys with boron*. (Tesis de Maestría). Faculty of New Jersey Institute of Technology. New Jersey EE.UU.
- Yan, P. X. & Su, Y. C. (1995). Metal surface modification by B-C-N in a two temperature- stage process. *Materials Chemistry Physics*, 39, 304-308.

- Yoon, J. H., Jee, Y. K. & Lee, S. Y. (1999). Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304. *Surface and Coatings Technology*, 112, 71-75.
- Yu, L. G., Khor, K. A. & Sundararajan, G. (2002). Boriding of mild steel using the spark plasma sintering (SPS) technique. *Surface and Coatings Technology*, 157, 226- 230.

# Capítulo 1 Endurecimiento Superficial

La modificación de la superficie, es la tecnología de modificar la superficie de un material aportando características físicas, químicas o biológicas diferentes de las que se encuentran originalmente en la superficie de un material. El Manual de la ASM define la modificación de la superficie como "el tratamiento de la superficie y de las regiones cercanas a la superficie de un material para permitir que la superficie realice funciones distintas de las que se exigen de la mayor parte del material". En el presente capítulo, se explica detalladamente el endurecimiento superficial del acero, el cual se puede conseguir fundamentalmente, mediante dos procedimientos: modificando la composición química de la superficie mediante la difusión de algún elemento químico (carbono, nitrógeno, azufre, boro, aluminio, zinc, cromo, etc.) en cuyo caso se le conoce como tratamiento termoquímico, o modificando sólo la microestructura de la superficie por tratamiento térmico, conociéndose entonces como tratamiento térmico superficial. Cualquiera de estas dos formas de endurecimiento puede proporcionar altos niveles de dureza.

En la actualidad y debido al creciente desarrollo tecnológico es necesario disponer de materiales metálicos con características específicas las cuales deben de mantenerse en condiciones de servicio críticas, por ejemplo, las matrices metálicas que se usan en los diferentes procesos metalúrgicos de trabajo en frío y en caliente, las cuales dadas las condiciones de trabajo necesitan de una alta tenacidad y elevada dureza superficial. El endurecimiento superficial, un proceso que incluye una amplia variedad de técnicas como se muestra en la Tabla 1.1, se utiliza para mejorar la resistencia al desgaste de las piezas sin afectar el interior más suave y resistente de la pieza. Esta combinación de superficie dura y resistencia a la rotura en caso de impacto es útil en piezas como un engranaje de leva o anillos que debe tener una superficie muy dura para resistir el desgaste, junto con un interior duro para resistir el impacto que ocurre durante la operación. Además, el endurecimiento de la superficie del acero tiene una ventaja sobre el templado, porque es menos caro en aceros de bajo-medio carbono los cuales pueden ser endurecidos superficialmente sin los problemas de distorsión y del agrietamiento asociado con el templado de secciones gruesas ((Davis J. R., 2002; Lampman S., 1991).

Existen tres enfoques claramente diferentes para los diversos métodos de endurecimiento de superficies (ver Tabla 1.1):

**Tabla 1.1.** Métodos de ingeniería para el endurecimiento superficial de aceros.

Métodos de difusión	Métodos de energía aplicada	Modificación superficial y recubrimiento
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Carburizado.</li> <li>- Nitrurado.</li> <li>- Carbonitrurado.</li> <li>- Nitrocarburizado.</li> <li>- Borurizado.</li> <li>- Proceso de difusión térmica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Endurecimiento por flama.</li> <li>- Endurecimiento por inducción.</li> <li>- Endurecimiento por rayo láser.</li> <li>- Endurecimiento por haz de electrones.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cromado duro.</li> <li>- Niquelado electrolítico.</li> <li>- Pulverización térmica.</li> <li>- Soldadura dura.</li> <li>- Deposición química de vapor.</li> <li>- Deposición física de vapor.</li> <li>- Implantación iónica.</li> <li>- Procesamiento de superficie con láser.</li> </ul>



### **1.1 Métodos de difusión termoquímica**

Son aquellos que modifican la composición química de la superficie con especies endurecedoras como carbono, nitrógeno y boro. Los métodos de difusión permiten el endurecimiento efectivo de toda la superficie de una pieza y se utilizan generalmente cuando un gran número de piezas se van a endurecer superficialmente. Los tratamientos más comunes en la industria son carburización, nitruración, carbonitruración y borurización (Díaz del Castillo F, 2007).

### **1.2 Métodos energéticos o térmicos aplicados**

Son los que no modifican la composición química de la superficie, sino que mejoran sus propiedades alterando la metalurgia superficial, es decir, producen una superficie templada dura sin especies de aleación adicionales.

#### **1.2.1 Recubrimientos de superficie o métodos de modificación de superficies**

Son aquellos que impliquen la acumulación intencional de una nueva capa sobre el sustrato de acero o, en el caso de la implantación iónica, alteren la composición química del sub-superficial. Cada uno de estos enfoques para el endurecimiento de superficies se examina brevemente en este capítulo, haciendo hincapié en las comparaciones de procesos para facilitar la selección de procesos. En los capítulos siguientes se ofrece información más detallada sobre el método que se empleará en esta tesis.

### **1.3 Métodos de difusión ó Tratamientos termoquímicos**

Como se mencionó anteriormente, el endurecimiento de superficie por difusión implica la modificación química de una superficie (ver Tabla 1.2). El proceso básico utilizado es termoquímico, ya que se necesita algo de calor para mejorar la difusión de las especies de endurecimiento en las regiones de superficie y subsuelo de una parte. La profundidad de difusión presenta una dependencia tiempo-temperatura tal que:

$$\text{Profundidad} \propto k\sqrt{\text{Tiempo}} \dots (1.1)$$

donde la constante de difusividad  $k$ , depende de la temperatura, la composición química del acero y el gradiente de concentración de una especie de endurecimiento dada. En términos de temperatura, la constante de difusividad aumenta exponencialmente en función de la temperatura absoluta. Los gradientes de concentración dependen de la cinética de la superficie y de las reacciones de un proceso particular.

**Tabla 1.2.** Características típicas de los tratamientos difusivos.

Proceso	Naturaleza de recubrimiento	Temperatura de proceso °C (°F)	Profundidad típica de recubrimiento	Dureza HRC	Metal base típico	Características del proceso
<b>Carburización</b>						
Empaquetamiento	Carbono difundido	815-1090 (1500-2000)	125 $\mu\text{m}$ -1.5mm (5-60 mils)	50-63(a)	Acero de bajo-carbono, acero aleado de bajo-carbono.	Bajo costo de equipo, difícil de controlar la profundidad de la capa con precisión
Gaseosa	Carbono difundido	815-980 (1500-1800)	75 $\mu\text{m}$ -1.5mm (3-60 mils)	50-63(a)	Acero de bajo-carbono, acero aleado de bajo-carbono.	Buen control de la profundidad de la capa, adecuado para un funcionamiento continuo, se requieren buen control de gas, puede ser peligroso
Líquida	Carbono difundido y posibilidad de nitrógeno	815-980 (1500-1800)	50 $\mu\text{m}$ -1.5mm (2-60 mils)	50-65(a)	Acero de bajo-carbono, acero aleado de bajo-carbono.	Más rápido que los procesos de empaquetamiento y gas, puede plantear problemas de eliminación de sal, los baños de sal requieren mantenimiento frecuente
Vacío	Carbono difundido	815-1090 (1500-2000)	75 $\mu\text{m}$ -1.5mm (3-60 mils)	50-63(a)	Acero de bajo-carbono, acero aleado de bajo-carbono.	Excelente control de proceso, partes brillantes, más rápido que la carburación de gas, equipo de alta costo
<b>Nitruración</b>						
Gaseosa	Nitrógeno difundido, compuestos de nitrógeno	480-590 (900-1100)	125 $\mu\text{m}$ -0.75mm (5-30 mils)	50-70	Acero aleado, aceros nitrurados, aceros inoxidables.	Recubrimiento mas duro para aceros de nitruración, no se requiere temple, baja distorsión, el proceso es lento, generalmente es un proceso por lotes
Salas	Nitrógeno difundido, compuestos de nitrógeno	510-565 (950-1050)	2.5 $\mu\text{m}$ -0.75mm (0.1-30 mils)	50-70	Metales muy ferrosos incluyendo fundición de hierro.	Normalmente se usa para recubrimientos duros delgados <25 $\mu\text{m}$ (1 mil), sin capa blanca, la mayoría son procesos patentados
Iónica	Nitrógeno difundido, compuestos de nitrógeno	340-565 (650-1050)	75 $\mu\text{m}$ -0.75mm (3-30 mils)	50-70	Acero aleado, aceros nitrurados, aceros inoxidables.	Más rápido que la nitruración de gas, sin capa blanca, altos costos de equipo, control de recubrimiento cerrado
<b>Carbonitruración</b>						
Gaseosa	Carbono y nitrógeno difundido	760-870 (1400-1600)	75 $\mu\text{m}$ -0.75mm (3-30 mils)	50-65(*)	Acero de bajo-carbono, Acero aleado de bajo-carbono, acero inoxidable.	Temperatura inferior a la de carburación (menos distorsión), recubrimiento ligeramente más duro que la carburación, control de gas crítico
Líquida(cianuración)	Carbono y nitrógeno difundido	760-870 (1400-1600)	2.5-125 $\mu\text{m}$ (0.1-5 mils)	50-65(*)	Acero de bajo-carbono.	Bueno para recubrimientos delgados en partes no críticas, proceso por lotes, problemas de eliminación de sal
Nitrocarburación ferrítica	Carbono y nitrógeno difundido	565-675 (1050-1250)	2.5-25 $\mu\text{m}$ (0.1-1 mils)	40-60(*)	Acero de bajo-carbono.	Proceso de baja distorsión para recubrimiento delgado en aceros con bajo contenido de carbono, la mayoría de los procesos son patentados
<b>Otros</b>						
Boruración	Boro difundido, compuestos de boro	400-1150 (750-2100)	12.5-50 $\mu\text{m}$ (0.5-2 mils)	40->70	Acero aleado, acero herramienta, aleaciones de cobalto y níquel.	Produce una capa compuesta dura, aplicada principalmente sobre aceros herramienta endurecidos, la alta temperatura del proceso puede causar distorsión
Proceso de difusión térmica	Capas de carburo difundidas a través del procesamiento de baño en sal	800-1250 (1475-2285)	2-20 $\mu\text{m}$ (0.08-0.8 mils)	>70	Acero de bajo-carbono.	Produce una capa compuesta dura, aplicada principalmente sobre aceros herramienta endurecidos, la alta temperatura del proceso puede causar distorsión

Los métodos de endurecimiento por difusión incluyen varias variaciones de especies endurecedoras (como carbono, nitrógeno o boro) y del método de proceso utilizado para manejar y transportar las especies de endurecimiento a la superficie de la pieza. Los métodos de proceso de exposición implican el manejo de especies

endurecedoras en forma de gas, líquido o iones. Estas variaciones de proceso producen naturalmente diferencias típicas en la profundidad y dureza (ver Tabla 1.2). Los factores que influyen en la idoneidad de un método de difusión particular son el tipo de acero, la dureza y la profundidad del recubrimiento deseado (Davis J. R., 2002; Budiniski K. G., 1988).

También es importante distinguir entre la profundidad total y la profundidad efectiva del recubrimiento. La profundidad efectiva suele ser de aproximadamente dos tercios a tres cuartos de la profundidad total del recubrimiento. La profundidad efectiva requerida debe especificarse de manera que el tratamiento térmico pueda procesar las piezas en el momento correcto a la temperatura adecuada.

#### **1.4 Carburación**

Carburación es la adición de carbono en la superficie de los aceros de bajo carbono a temperaturas generalmente entre 850 y 950°C, (1560 y 1740°F) en la que la austenita, con su alta solubilidad para el carbono, es la estructura cristalina estable. El endurecimiento del componente se logra quitando la pieza y templando o permitiendo que la pieza se enfríe lentamente y luego recalentando a la temperatura de austenización para mantener la propiedad de superficie muy dura. En el temple, un buen recubrimiento martensítico de alto carbono resistente al desgaste y la fatiga se superpone a un núcleo de acero duro y de bajo carbono.

Los aceros carburizados utilizados en el cementado suelen tener un contenido de carbono básico de aproximadamente 0.2% en peso, siendo el contenido de carbono de la capa carburada fijado entre 0.8 y 1.0% en peso. Los métodos de carburación incluyen carburación en gas, carburación en vacío, carburación en plasma (ion), carburación en baño de sal, y carburación de empaquetamiento en caja. La gran mayoría de las piezas carburadas se procesan mediante carburación de gas, utilizando gas natural, propano o butano. La carburación por vacío y plasma es útil debido a la ausencia de oxígeno en la atmósfera del horno. La carburación de baño

de sales y de empaquetamiento en caja tienen poca importancia comercial, pero todavía se hacen ocasionalmente.

### **1.4.1 Carburación en gas**

La carburación de gas se puede ejecutar como un lote o un proceso continuo. Las atmósferas del horno consisten en un gas portador y un gas enriquecedor. El gas portador se suministra a un alto caudal para garantizar una presión positiva del horno, minimizando la entrada de aire en el horno. El tipo de gas portador afecta la tasa de carburación. La carburación por metano es más lenta que por la descomposición del monóxido de carbono (CO). El gas de enriquecimiento proporciona la fuente de carbono y se suministra a un ritmo necesario para satisfacer la demanda de carbono de la carga de trabajo.

La mayor parte de la carburación de gas se realiza en condiciones de potencial de carbono controlado mediante la medición del contenido de CO y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). El objetivo del control es mantener un potencial de carbono constante, igualando la pérdida de carbono en la pieza de trabajo con el suministro de gas de enriquecimiento. El proceso de carburación es complejo, y un modelo completo de carburación requiere algoritmos que describen los diversos pasos en el proceso, incluyendo la difusión de carbono, cinética de la reacción superficial, cinética de la reacción entre el endogas y el gas de enriquecimiento, purga (para procesos por lotes), y el sistema de control atmosférico.

### **1.4.2 Carburación en vacío**

Es un proceso de carburación de tipo de impulso no equilibrado en que la austenización tiene lugar en un vacío en bruto, seguido de la carburación en una presión parcial de gas hidrocarburo, difusión en un vacío en bruto, y luego templado en cualquier aceite o gas. La carburación en vacío ofrece las ventajas de una excelente uniformidad y reproducibilidad debido a la mejora del control del proceso con hornos de vacío, la mejora de las propiedades mecánicas debido a la falta de

oxidación intergranular y la reducción del tiempo de ciclo. Las desventajas de la carburación en vacío están principalmente relacionadas con los costes de equipo y rendimiento.

### **1.4.3 Carburación por plasma (ion)**

Este método de carburación es básicamente un proceso de vacío que utiliza tecnología de descarga luminosa para introducir iones portadores de carbono en la superficie de acero para su posterior difusión. Este proceso es eficaz para aumentar las tasas de carburación, ya que el proceso pasa por alto varios pasos de disociación que producen carbono soluble activo. Por ejemplo, debido al efecto ionizante de los plasmas, el carbono activo para la adsorción puede formarse directamente a partir del gas metano ( $\text{CH}_4$ ). Las altas temperaturas se pueden utilizar en la carburación en plasma, ya que el proceso se lleva a cabo en un vacío sin oxígeno, produciendo así una mayor profundidad de capa carburizada que en la carburación en gas atmosférico y en vacío.

### **1.4.4 Carburación líquida o baño de sales**

Es un método de cementación de acero en un baño de sal fundida que contiene los productos químicos necesarios para producir una capa comparable con una resultante de la carburación en gas o de empaquetamiento en caja. La carburación en baños de sal líquida proporciona un método conveniente de cementado, con baja distorsión y considerable flexibilidad y uniformidad de control de la capa. Sin embargo, el gasto y los problemas ambientales asociados con la eliminación de los baños de sal, en particular los que contienen cianuro, han limitado el uso de este proceso, aunque se han desarrollado sales no cianuradas.

### **1.4.5 Carburación de empaquetamiento en caja**

Es el proceso de carburación más antiguo. En este método de cementado, las piezas se envasan en una mezcla de coque y carbón vegetal con *activadores* y luego se calientan en un recipiente cerrado. Aunque se trata de un proceso intensivo en mano de obra, la carburación de empaquetamiento en caja se sigue practicando en algunas salas de herramientas, porque los requisitos de las instalaciones son mínimos.

## **1.5 Nitruración**

El nitrurado es un proceso similar a la carburación, en el que el nitrógeno se difunde en la superficie de un producto ferroso para producir una capa dura. A diferencia de la carburación, el nitrógeno se introduce entre 500 y 550°C (930 y 1020°F), que está por debajo de la temperatura de formación de austenita ( $A_{c1}$ ) para los aceros ferríticos, y el temple no es necesario. Como resultado de no austenización y temple para formar martensita, en la nitruración la distorsión resulta mínima y un control excelente. Los diversos procesos de nitruración se muestran en la Tabla 2.2, e incluyen nitruración en gas, nitruración líquida, y nitruración en plasma (ion).

### **1.5.1 Nitruración en gas**

Es un proceso de cementado que tiene lugar en presencia de gas amoníaco. Se puede utilizar un proceso de una o dos etapas cuando se nitrura con amoníaco anhídrico. El proceso de una sola etapa, en el que se utiliza una temperatura de 495 a 525°C (925 a 975°F), produce la zona compuesta rica en nitrógeno frágil conocida como capa de nitruro blanco en la superficie del recubrimiento nitrurado. El proceso de doble etapa, o proceso de Floe, tiene la ventaja de reducir el espesor de la capa de nitruro blanco. Después de la primera etapa, se añade una segunda etapa, ya sea continuando con la temperatura de la primera etapa o aumentando la

temperatura a 550 a 565°C (1025 a 1050°F). El uso de la segunda etapa de temperatura más alta reduce la dureza del recubrimiento y aumenta la profundidad del mismo.

### **1.5.2 Nitruración líquida**

Es también conocida como (nitruración en un baño de sal fundida), utiliza temperaturas similares a las utilizadas en la nitruración en gas y un medio de cementado en baño de sal fundida, con nitrógeno, que contiene cianuros o cianatos. Similar a la carburación en baño de sal, la nitruración líquida tiene la ventaja de procesar piezas acabadas porque la estabilidad dimensional se puede mantener debido a las temperaturas sub-críticas utilizadas en el proceso. Además, a las temperaturas más bajas de nitruración, el nitrurado líquido añade más nitrógeno y menos carbono a los materiales ferrosos que el obtenido con tratamientos de alta temperatura porque la ferrita tiene una solubilidad mucho mayor para el nitrógeno (0.4% máx) que el carbono (0.02% máx).

### **1.5.3 Nitruración por plasma (ion)**

Es un método de endurecimiento superficial empleando tecnología de descarga luminosa para introducir nitrógeno naciente (elemental) en la superficie de una pieza metálica para su posterior difusión en el material. El proceso es similar a la carburación de plasma en que un plasma se forma en un vacío utilizando energía eléctrica de alto voltaje, y los iones de nitrógeno se aceleran hacia la pieza de trabajo. El bombardeo iónico calienta la pieza, limpia la superficie y proporciona nitrógeno activo. El proceso proporciona un mejor control del recubrimiento químico, uniformidad de recubrimiento y baja distorsión en la pieza en comparación con la nitruración en gas.

## **1.6 Carbonitruración y Nitrocarburación Ferrítica**

### **1.6.1 Carbonitruración**

En este proceso se introduce tanto carbono como nitrógeno en la austenita del acero. El proceso es similar a la carburación en que la composición austenítica es mejorada y la alta dureza de la superficie se produce por temple para formar martensita. Este proceso es una forma modificada de carburación en gas en la que se introduce amoníaco en la atmósfera de carburación de gas. Como en la nitruración en gas, el nitrógeno elemental se forma en la superficie de la pieza de trabajo y se difunde junto con el carbono en el acero. Típicamente, la carbonitruración tiene lugar a una temperatura más baja y un tiempo de tratamiento más corto que la carburación en gas, produciendo un recubrimiento menos profundo. Los aceros con un contenido de carbono de hasta el 0,2% son comúnmente carbonitrurados.

### **1.6.2 Nitrocarburación ferrítica**

Es un proceso subcrítico de tratamiento térmico, realizado por líquido, técnicas gaseosas o plasmáticas, e implica la difusión de carbono y nitrógeno en la fase ferrítica. El proceso resulta en la formación de una fina capa blanca o capa compuesta con una zona de difusión subyacente de nitrógeno disuelto en hierro, o nitruros de aleación. La capa blanca mejora la resistencia de la superficie al desgaste y la zona de difusión aumenta el límite de resistencia a la fatiga, especialmente en aceros al carbono y de baja aleación. Se pueden tratar aceros aleados, hierro fundido y algunos aceros inoxidable. El proceso se utiliza para producir una capa delgada y dura, normalmente de menos de 25  $\mu\text{m}$  (1 mil) de espesor, en aceros de bajo carbono en forma de piezas de chapa metálica, piezas metalúrgicas en polvo, pequeños piñones de eje, etc.



## 1.7 Borurización

El borurado, o borurizado, es un proceso termoquímico de endurecimiento superficial que se puede aplicar a una amplia variedad de materiales ferrosos, no ferrosos y cermet. El proceso de borurización de empaquetamiento en caja es similar a la carburación en caja, con las partes a recubrir que se envasa con un compuesto que contiene boro como polvo de boro o ferrobورو. Se añaden activadores como compuestos de cloro y flúor para mejorar la producción del gas rico en boro en la superficie de la pieza. El procesamiento de aceros para herramientas de alta velocidad que fueron previamente templados se realiza a 540°C (1000°F). La borurización a temperaturas más altas hasta 1090°C (2000°F) hace que aumenten las tasas de difusión, reduciendo así el tiempo de proceso. El recubrimiento de boro no tiene que ser templado para obtener su alta dureza, pero los aceros herramienta procesados en el rango de la temperatura de austenización necesitan ser templados a la temperatura del revestimiento para endurecer el sustrato. La borurización se aplica con mayor frecuencia a los aceros para herramientas u otros sustratos que ya están endurecidos por el tratamiento térmico. Las superficies de boruro delgadas (12 a 15  $\mu\text{m}$ , o 0.48 a 0.6 mil) proporcionan una mayor dureza, mejorando la vida útil del desgaste. La distorsión de las altas temperaturas de procesamiento es un problema importante para revestimientos borurizados. Las piezas terminadas que son capaces de tolerar unas milésimas de pulgada (75  $\mu\text{m}$ ) de distorsión son más adecuadas para esta secuencia de proceso, porque el delgado revestimiento no puede ser acabado de tierra. En el capítulo 2 del presente trabajo se describe a detalle el proceso de borurización.

## 1.8 Procesos de difusión térmica

El proceso de difusión térmica (*TD por sus siglas en inglés*) es un método de recubrimiento de aceros con una capa dura y resistente de carburos, nitruros o carbonitruros. En el proceso TD, el carbono y el nitrógeno en el sustrato de acero se difunden en una capa depositada con un elemento formador de carburo o nitruro, como vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno o tungsteno. El carbono difundido o nitrógeno reacciona con los elementos formadores de carburo y nitruro en el

recubrimiento depositado para formar una capa de carburo o nitruro densa y metalúrgicamente unida en la superficie del sustrato.

Los revestimientos de una aleación dura de carburo, nitruro y carbonitruro en el método TD se pueden aplicar a los aceros por medio de procesamiento de baño de sales o lechos fluidizados. El método de baño de sales utiliza bórax fundido con la adición de elementos formadores de carburos, tales como vanadio, niobio, titanio o cromo, que se combinan con el carbono del acero del sustrato para producir capas de aleación de carburos. Debido a que el crecimiento de las capas depende de la difusión de carbono, el proceso requiere una temperatura relativamente alta, de 800 a 1250°C (1470 a 2280°F), para mantener las tasas de recubrimiento adecuadas. Los espesores de los recubrimientos de carburo de 4 a 7 µm se producen en 10 min a 8 h, dependiendo de la temperatura del baño y el tipo de acero. Los aceros recubiertos pueden ser enfriados y recalentados para su endurecimiento, o la temperatura del baño puede ser seleccionada para corresponder a la temperatura de austenización del acero, permitiendo que el acero sea templado directamente después del recubrimiento.

## **1.9 Endurecimiento superficial mediante energía aplicada**

### **1.9.1 Endurecimiento por flama**

Consiste en austenitizar la superficie de acero calentando con una antorcha de oxiacetileno u oxihidrógeno y enfriando inmediatamente con agua. Después del enfriamiento, la microestructura de la capa superficial consiste en martensita dura sobre un núcleo interior de menor resistencia de otras morfologías de acero, como la ferrita y la perlita. Un requisito previo para el correcto endurecimiento por llama es que el acero debe tener el carbono adecuado y otras adiciones de aleación para producir la dureza deseada, porque no hay cambio en la composición. El equipo de endurecimiento por llama utiliza el impacto directo de una llama de alta temperatura o de una alta velocidad de combustión de producto de gases para austenizar la

superficie del componente y enfriar rápidamente la superficie más rápido que la tasa de enfriamiento crítico para producir martensita en el acero.

Esto es necesario porque la capacidad de endurecimiento del componente se fija por la composición original del acero. Por lo tanto, el diseño del equipo es fundamental para el éxito de la operación. El equipo de calentamiento de llama puede ser una sola antorcha con una cabeza especialmente diseñada o un aparato elaborado que automáticamente indexa, calienta y apaga partes. Con mejoras en el equipo de mezcla de gas, medición y control de temperatura infrarroja, y el diseño de la instalación de quemadores, el endurecimiento de llama se ha aceptado como un proceso de tratamiento térmico fiable que se adapta al endurecimiento de superficies general o localizado para requisitos de producción pequeños o medianos a altos.

### **1.9.2 Calentamiento por inducción**

Es un método de calentamiento extremadamente versátil que puede realizar un endurecimiento uniforme de la superficie, endurecimiento localizado de la superficie, a través del endurecimiento, y el templado de piezas endurecidas. El calentamiento se logra colocando una pieza de acero en el campo magnético generado por la corriente alterna de alta frecuencia que pasa a través de un inductor, generalmente una bobina de cobre refrigerada por agua. La profundidad de calentamiento producida por inducción está relacionada con la frecuencia de la corriente alterna: cuanto más alta es la frecuencia, más delgado o más superficial es el calentamiento. Por lo tanto, profundidades más profundas e incluso a través del endurecimiento se producen mediante el uso de frecuencias más bajas.

**Tabla 1.3.** Comparación de procesos de endurecimiento por llama e inducción.

Características	Llama	Inducción
Equipamiento	Antorcha de oxcombustible, sistema especial de enfriamiento de la cabeza.	Fuente de alimentación, inductor, sistema de enfriamiento
Material aplicable	Aleaciones ferrosas, aceros al carbono, aceros aleados, fundiciones de hierro	Igual
Velocidad de calentamiento	Pocos segundos a pocos minutos	1-10s
Profundidad de endurecimiento	1.2-6.2 mm (0.050-0.250 in.)	0.4-1.5 mm (0.015-0.060 in.); 0.1 mm (0.004 in.) por impulso
Procesamiento	Una parte a la vez	Igual
Tamaño de pieza	No limitada	Debe caber en la bobina
Revenido	Requerido	Igual
Puede ser automatizado	Si	Si
Habilidades del operador	Habilidad significativa requerida	Se requiere poca habilidad después de la configuración
Control de proceso	Atención requerida	Muy preciso
Comodidad del operador	Caliente, requiere protección para los ojos	Se puede realizar con traje
<b>Costo</b>		
Equipo	Bajo	Alto
Por pieza	Mejor para trabajos grandes	Mejor para trabajos pequeños

Las consideraciones eléctricas involucran los fenómenos de histéresis y corrientes turbulentas. Debido a que el calor secundario y radiante están calcinados, el proceso es adecuado para áreas de línea de producción. En el Tabla 1.3 se comparan los procesos de endurecimiento por llama y por inducción.

Tratamiento térmico de superficie láser es ampliamente utilizado para endurecer áreas localizadas de acero y fundición componentes de máquinas de hierro. El calor generado por la absorción de la luz láser se controla para evitar la fusión y por lo tanto se utiliza en la austenitización selectiva de las regiones de superficie locales, que se transforman en martensita como resultado de la refrigeración rápida (auto-apagado) por la conducción del calor en la mayor parte de la pieza. Este proceso a veces se conoce como endurecimiento de transformación láser para diferenciarlo de los fenómenos de fusión de superficie láser.

No hay ninguna química cambio producido por el endurecimiento de transformación láser, y el proceso, similar a la inducción y el endurecimiento de llama, proporciona una técnica eficaz para endurecer materiales ferrosos selectivamente. El proceso produce profundidades de caja típicas para acero que van de 0.75 a 1.3 mm (0.030 a 0.050 pulgadas), dependiendo del rango de potencia láser, y valores de dureza tan altos como 60 HRC. El procesamiento láser tiene ventajas sobre el endurecimiento del haz de electrones en que el endurecimiento del láser no requiere vacío, son posibles perfiles de endurecimiento más amplios, y puede haber mayor accesibilidad para obtener áreas con la flexibilidad de la manipulación óptica de la energía de la luz.

#### **1.10 Endurecimiento por haz de electrones**

En el endurecimiento por haz de electrones, la superficie del acero endurecible se calienta rápidamente a la temperatura austenificante, generalmente con un haz de electrones desenfocado para evitar la fusión. La masa de la pieza conduce el calor lejos de la superficie tratada a un ritmo lo suficientemente rápido como para producir endurecimiento. Los materiales para la aplicación del endurecimiento con haz de electrones deben contener suficiente contenido de carbono y aleación para producir martensita. Con el rápido calentamiento asociado a este proceso, el contenido de carbono y aleación debe estar en una forma que permita rápidamente la solución sólida completa en la austenita a las temperaturas producidas por el haz de electrones. Además, la masa de la pieza de trabajo debe ser suficiente para permitir un enfriamiento adecuado; por ejemplo, el espesor de la pieza debe ser al menos diez veces la profundidad de endurecimiento, y las zonas endurecidas deben estar adecuadamente espaciadas para evitar el temple de áreas previamente endurecidas (Zenker R., & Mueller M., 1988).

Para producir un haz de electrones, se requiere un alto vacío de  $10^{-3}$  Pa ( $10^{-5}$  torr) en la región donde se emiten y aceleran los electrones. Este ambiente de vacío protege al emisor de la oxidación y evita la dispersión de los electrones mientras todavía están viajando a una velocidad relativamente baja. El endurecimiento con haz de electrones en unidades de vacío duro requiere que la pieza se coloque en una cámara lo suficientemente grande como para manipular el cañón de haz de electrones o la pieza de trabajo (Zenker R., John W., Rathjen D., & Fritsche G., 1989). Generalmente las unidades fuera de vacío implican envolver de la pieza de trabajo, en un vacío parcial (13 Pa, o  $10^{-2}$  torr), se obtiene en la zona de trabajo mediante bombas mecánicas.

### **1.11 Endurecimiento superficial mediante recubrimiento o modificación superficial**

Los tratamientos de recubrimiento o enchapado depositan capas de superficie dura con química, estructura y propiedades completamente diferentes en sustratos de acero y son aplicados por tecnologías bien establecidas como la electrodeposición, deposición sin electrodos, pulverización térmica, y recubrimiento duro mediante soldadura. En años más recientes, los métodos de recubrimiento o modificación de superficies han sido utilizados durante mucho tiempo en la industria electrónica para fabricar películas y dispositivos delgados para tratar los aceros. Estos incluyen técnicas de deposición de vapor y la implantación iónica. El procesamiento de superficies con láser (fusión, aleación y revestimiento) también se ha llevado a cabo en los aceros. Estos diversos tratamientos de ingeniería de superficies pueden depositar películas muy delgadas (por ejemplo, de 1 a 10  $\mu\text{m}$  para la deposición física de vapor) o revestimientos gruesos (por ejemplo, de 3 a 10 mm para el revestimiento duro de soldadura) (Krauss G., 1992).

## 1.12 Cromado duro

**Descripción del proceso.-** El cromado duro se produce por electrodeposición a partir de una solución que contiene ácido crómico ( $\text{CrO}_3$ ) y un anión catalítico en proporción adecuada. El metal así producido es extremadamente duro (850 a 1000 HV) y resistente a la corrosión. El espesor de chapado oscila entre 2.5 a 500  $\mu\text{m}$  (0.1 a 20 mm).

### 1.12.1 Aplicaciones

El cromado duro se utiliza para productos como anillos de pistón, choque absorbentes, puntales, pistones de freno, vástagos de válvulas de motor, camisas de cilindros y varillas hidráulicas. Otras aplicaciones son para aeronaves de aterrizaje de engranajes, textiles y rollos de huecograbado, rollos de plástico, y matrices y moldes. La reconstrucción de piezas dañadas o desgastadas comprende grandes segmentos de la industria.

#### *Ventajas:*

- Tratamiento a baja temperatura (60°C, o 140°F).
- Alta dureza y resistencia al desgaste.
- Bajo coeficiente de fricción.
- Capas gruesas posibles.

#### *Desventajas:*

- Mala uniformidad de espesor en componentes complejos.
- Fragilidad por hidrógeno.
- Problemas ambientales asociados con la eliminación de baños de chapado. Los revestimientos de sustitución de cromo, como el níquel sin electrodos y los revestimientos de pulverización térmica, se utilizan cada vez más.

## **1.13 Recubrimiento de niquelado electrolítico**

### **1.13.1 Descripción del Proceso**

El recubrimiento es depositado por una reducción química autocatalítica de iones de níquel por hidrofosfito, aminoborano, o compuestos de borohidruro. Actualmente, los baños reducidos de ácido caliente de hipofosfito se eligen con más frecuencia para recubrir el acero. La dureza del depósito tratada con calor supera los 1000 HV.

### **1.13.2 Aplicaciones**

Los recubrimientos de níquel sin electrodos tienen buena resistencia a la corrosión y el desgaste y se utilizan para proteger la maquinaria que se encuentra en el petróleo, productos químicos, plásticos, óptica, impresión, minería, y las industrias alimentarias (Davis J. R., 2001).

#### *Ventajas:*

- Tratamiento a baja temperatura (< 100°C, o 212°F)
- Más resistencia a la corrosión que electrochapado en cromo.
- Capacidad de recubrir formas complejas uniformemente.
- Incorporación de partículas duras para aumentar dureza.
- Buena soldabilidad y brazeabilidad.

#### *Desventajas:*

- Costos más altos que el galvanizado.
- Malas características de soldadura.
- Velocidad de recubrimiento más lenta, en comparación con las tasas de métodos electrolíticos.
- Tratamiento térmico necesario para desarrollar óptimas propiedades.



## 1.14 Pulverización térmica

### 1.14.1 Descripción del Proceso

La pulverización térmica es un término genérico para un grupo de procesos en los que un metal, cerámica, cermet, y algunos materiales poliméricos en forma de polvo, alambre, o varilla se alimentan a una antorcha o pistola con la que se calientan a o ligeramente por encima de su punto de fusión. Las gotas fundidas o casi fundidas de material resultantes se aceleran en una corriente de gas y se proyectan contra el sustrato para formar un revestimiento. Los métodos comúnmente empleados de recubrimientos de pulverización térmica depositada se pueden clasificar como pulverización en llama de alambre, pulverización en llama de polvo, arco eléctrico, pulverización en plasma y pulverización de oxicorte de alta velocidad (*HVOF por sus siglas en inglés*). Las características de este proceso son mostradas en la Tabla 1.4.

**Tabla 1.4.** Comparación de los principales procesos de revestimiento por pulverización térmica.

Propiedades o características	Tipo de recubrimiento	Pulverización en llama de alambre	Pulverización en llama de polvo	Arco eléctrico	Pulverización en plasma	Pulverización (HVOF)
Fuerza de adherencia, MPa (10 <sup>3</sup> psi)	Metales ferrosos	14(2)	28(4)	41(6)	34+ (5+)	62(9)
	Metales no-ferrosos	21(3)	21(3)	41+ (6+)	34+ (5+)	70 (10.2)
	Aleaciones auto-fundentes	...	69+(10+)(*)	...	...	62 (9)(**)
	Cerámicos	...	14-34 (2-5)	...	21+ (3+)	...
	Carburos	...	34-48 (5-7)	...	55-69 (8-10)	83+ (12+)
Densidad, % de material forjado	Metales ferrosos	90	90	90	95	98+
	Metales no-ferrosos	90	90	90	95	98+
	Aleaciones auto-fundentes	...	100(*)	...	...	100(*)
	Cerámicos	...	95	...	95+	...
	Carburos	...	90	...	95+	98+
Dureza	Metales ferrosos	84 HRE-35	80 HRE-35 HRC	95 HRE-40 HRC	80 HRE-40 HRC	90 HRE-50 HRC
	Metales no-ferrosos	HRC	30 HRH-20 HRC	40 HRH-80 HRE	40 HRH-40 HRC	100 HRH-55 HRC
	Aleaciones auto-fundentes	HRC	30-60 HRC	HRC	...	50-60 HRC
	Cerámicos	...	50-65 HRC	...	50-70 HRC	...
	Carburos	...	50-60 HRC	...	50-60 HRC	55-65 HRC
Permeabilidad	Metales ferrosos	Medio	Medio	Alto	Bajo	Despreciable
	Metales no-ferrosos	Medio	Medio	Alto	Bajo	Despreciable
	Aleaciones auto-fundentes	...	Ninguno(*)	...	...	Ninguno(*)
	Cerámicos	...	Medio	...	Bajo	...
	Carburos	...	Bajo	...	Bajo	Despreciable
Limitación del espesor de revestimiento mm(in)	Metales ferrosos	1.25-2.5 (0.05-0.1)	1.25-2.5 (0.05-0.1)	1.25-2.5 (0.05-0.1)	1.25-2.5 (0.05-0.1)	1.25-2.5 (0.05-0.1)
	Metales no-ferrosos	1.25-5 (0.05-0.2)	1.25-5 (0.05-0.2)	1.25-5 (0.05-0.2)	1.25-5 (0.05-0.2)	2.5-5 (0.1-0.2)
	Aleaciones auto-fundentes	...	0.4-2.5 (0.015-0.1)	...	...	1.25 (0.05)
	Cerámicos	...	0.4 (0.015)	...	0.4 (0.015) max	...
	Carburos	...	0.4 (0.015)	...	0.4 (0.015) max	0.6 (0.025)

(\*) Revestimiento fundido, (\*\*) Revestimiento sin fundido.

## **1.15 Endurecimiento por soldadura**

### **1.15.1 Descripción del proceso**

La soldadura es un método de solidificación para aplicar recubrimientos con resistencia a la corrosión, el desgaste y la erosión. Los recubrimientos de soldadura, a veces conocido como revestimiento, ofrecen ventajas únicas sobre otros sistemas de recubrimiento en que la soldadura de recubrimiento/sustrato proporciona una unión metalúrgica que no es susceptible de separación y puede aplicarse fácilmente sin porosidad u otros defectos. Los depósitos soldados de aleaciones de superficie se pueden aplicar en espesores mayores que la mayoría de las otras técnicas, normalmente en el rango de 3 a 10 mm. La mayoría de los procesos de soldadura se utilizan para la aplicación de revestimientos de superficie, y la deposición *in situ* puede llevarse a cabo más fácilmente, especialmente con fines de reparación.

### **1.15.2 Aplicaciones**

Las aplicaciones de endurecido para el control del desgaste varían ampliamente, desde muy servicio de desgaste abrasivo severo, tal como trituración de roca y pulverización, a aplicaciones para minimizar el desgaste de metal a metal, tales como válvulas de control donde unas pocas milésimas de pulgada de desgaste es intolerable. El endurecido se utiliza para controlar el desgaste abrasivo, como se encuentra por los martillos de molino, herramientas de excavación, tornillos de extrusión, tijeras de corte, partes de equipos de movimiento de tierras, molinos de bolas, y piezas de trituradora. También se utiliza para controlar el desgaste de los contactos deslizantes de metal a metal no lubricados o mal lubricados, como válvulas de control, piezas de chasis de tractores y palas, y rodamientos de alto rendimiento. El endurecido también se utiliza para controlar las combinaciones de desgaste y corrosión.

*Ventajas:*

- Barato.
- Aplicable a componentes grandes.
- Posible recubrimiento localizado.
- Excelente recubrimiento/adherencia del sustrato.
- Altas tasas de deposición posibles.

*Desventajas:*

- Las tensiones residuales y la distorsión pueden causar problemas graves.
- Los defectos de soldadura pueden llevar a un fallo de la junta.
- Límites mínimos de espesor (no es práctico producir capas de menos de 2 a 3 mm de espesor).
- Número limitado de materiales de revestimiento disponibles, en comparación con la pulverización térmica.

## **1.16 Deposición de vapor químico (CVD)**

### **1.16.1 Descripción del Proceso**

La deposición de vapor químico (*CVD por sus siglas en inglés*) implica la formación de un recubrimiento en una superficie calentada por una reacción química de la fase de vapor o gas. Las temperaturas de deposición están generalmente en el rango de 800 a 1000 °C (1470 a 1830 °F). Los revestimientos resistentes al desgaste más ampliamente depositados son carburo de titanio (TiC), nitruro de titanio (TiN), carburo de cromo (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>), y alúmina (Al<sub>3</sub>O<sub>2</sub>). Los espesores se limitan a aproximadamente 10 μm debido a tensiones de desajuste de expansión térmica que se desarrollan al enfriamiento (Krauss G.,1992).

## 1.16.2 Aplicaciones

El uso del proceso CVD para aceros se ha limitado en gran medida al recubrimiento de aceros para herramientas para resistencia al desgaste.

### *Ventajas:*

- Alta dureza de recubrimiento; por ejemplo, los recubrimientos de TiN tienen una dureza de 2500 HV.
- Buena adherencia (siempre que el revestimiento no sea demasiado grueso).
- Buen poder penetración (es decir, uniformidad del revestimiento).

### *Desventajas:*

- Proceso de alta temperatura (distorsión un problema).
- El recubrimiento del borde del fragmento es difícil debido a tensiones de desajuste de expansión térmica.
- Gama limitada de materiales de se pueden recubrir.
- Preocupaciones medioambientales sobre los gases de proceso.

## 1.17 Deposición de vapor físico (PVD)

### 1.17.1 Descripción del Proceso

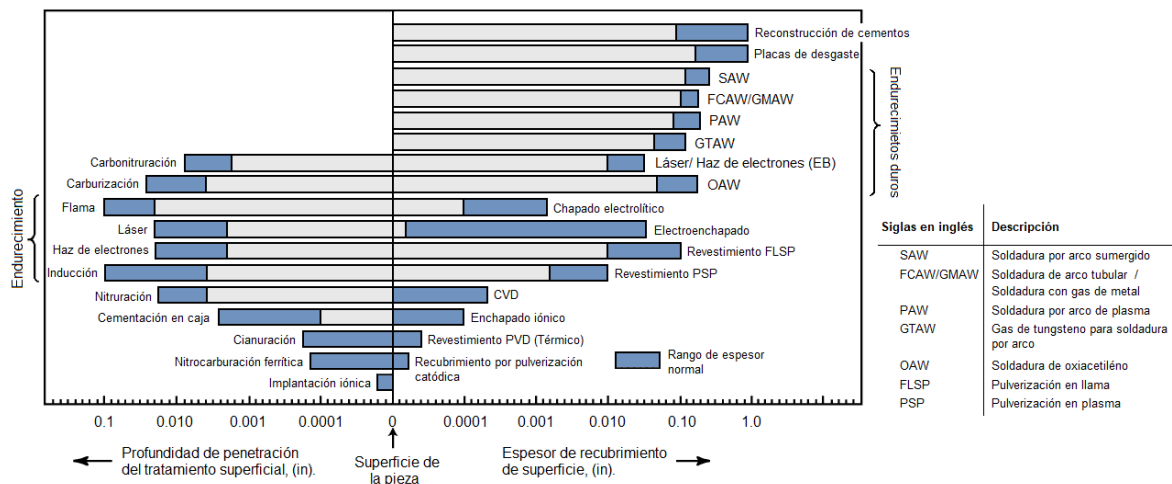
Los procesos físicos de deposición de vapor (*PVD por sus siglas en inglés*) implican la formación de un recubrimiento sobre un sustrato por deposición física de átomos, iones o moléculas de la especie de recubrimiento.

Hay tres técnicas principales para la aplicación de revestimientos de PVD: evaporación térmica, sputtering, y el recubrimiento iónico. La evaporación térmica implica el calentamiento del material hasta que forma un vapor que se condensa en un sustrato para formar un revestimiento. El sputtering implica la generación eléctrica de un plasma entre la especie de recubrimiento y el sustrato. El recubrimiento iónico es esencialmente una combinación de estos dos procesos. Una comparación de las características del proceso de PVD, CVD e implantación iónica se muestran en la Tabla 1.5.

### 1.17.2 Aplicaciones

Al igual que el CVD, el proceso PVD se utiliza para aumentar la resistencia al desgaste de los aceros de herramientas mediante la deposición de recubrimientos delgados de TiN o TiC a temperaturas que oscilan entre 200 y 550 °C (400 a 1025 °F). Este rango de temperatura es mucho más adecuado para el revestimiento de aceros para herramientas que las temperaturas requeridas para CVD (Krauss G.,1992).

**Tabla 1.5.** Comparación de las características del proceso de PVD, CVD e implantación iónica.



**Ventajas:**

- Excelente control del proceso.
- Baja temperatura de deposición.
- Recubrimientos densos y adherentes.
- Posibles revestimientos elementales, de aleación y compuestos.

*Desventajas:*

- Proceso de vacío con alto costo de capital.
- Tamaño de los componentes tratables es limitado.
- Tasas de recubrimiento relativamente bajas.
- Pobre poder de penetración sin manipulación de componentes.

## **1.18 Implantación iónica**

### **1.18.1 Descripción del proceso**

La implantación iónica implica el bombardeo de un material sólido con átomos ionizados de media a alta energía y ofrece la capacidad de alear prácticamente cualquier especie elemental en la región cercana a la superficie de cualquier sustrato. La ventaja de este proceso es que produce mejores propiedades de superficie sin las limitaciones de cambios dimensionales o delaminación que se encuentran en revestimientos convencionales.

### **1.18.2 Aplicaciones**

En el caso de los aceros, la aplicación más común de la implantación iónica son los aceros para herramientas con implantación de nitrógeno utilizados para formar y cortar herramientas. La implantación de titanio más carbono también ha demostrado ser beneficiosa para los aceros para herramientas (Krauss G.,1992).

*Ventajas:*

- Produce aleaciones de superficie independientes de los criterios termodinámicos.
- No hay problemas de delaminación.
- Sin cambios dimensionales significativos.
- Procesamiento a temperatura ambiente posible.
- Mejorar las propiedades de la superficie mientras se retiene propiedades a granel.
- Alto grado de control y reproducibilidad.

*Desventajas:*

- Capa tratada muy fina (1  $\mu\text{m}$  o menos).
- Proceso de alto vacío.
- Proceso de línea de visión.
- Las concentraciones de aleación dependen de la pulverización.
- Proceso relativamente costoso; formación intensiva necesaria, en comparación con otros procesos de tratamiento de superficies.
- Instalaciones comerciales de tratamiento limitadas disponibles.

## **1.19 Procesamiento de superficie con láser**

### **1.19.1 Descripción del proceso**

El procesamiento de superficie láser implica la fusión de una superficie con un láser, con o sin adiciones de superficie. Con la fusión de superficie por láser, la fusión y el enfriamiento controlado se combinan para refinar la microestructura o para producir una estructura amorfa (o casi amorfa). No se añade material externo durante este proceso. La composición y las propiedades de la superficie también pueden ser modificadas por adición de material externo mediante inyección de polvo o alimentación de alambre. El material externo también se puede colocar en la superficie por deposición de polvo, galvanoplastia, deposición de vapor, o pulverización térmica, luego incorporado por escaneo láser.

La naturaleza de incorporar material en la superficie modificada varía en función de los parámetros de procesamiento láser, como la densidad de energía y la velocidad transversal. Las capas de superficie de aleación, revestidas y compuestas pueden formarse de esta manera.

## 1.19.2 Aplicaciones

Aunque el procesamiento de superficies con láser no ha alcanzado un significado comercial para los aceros, varios aceros al carbono y de baja aleación, aceros para herramientas y aceros inoxidables han sido procesados con láser con diversos grados de éxito.

### *Ventajas:*

- No es posible procesar rápidamente nuevas estructuras en la región de la superficie con procesamiento convencional.
- Para revestimientos con láser, bajas tasas de dilución de metal soldado y distorsión, en comparación con métodos de soldadura por arco.

### *Desventajas:*

- Alto capital de costo de equipos.
- Algunos materiales de sustrato no son compatibles con los requisitos de conducción térmica por láser.

## 1.20 Consideraciones importantes para la selección del proceso de endurecimiento superficial

### 1.20.1 Requisitos de rendimiento

La clave para una correcta selección de las técnicas de endurecimiento superficial es la identificación de los requisitos de rendimiento para un sistema de material modificado de superficie dado en una aplicación dada. No sólo deben considerarse las propiedades de la superficie, sino también las propiedades del sustrato y la interfaz entre la superficie y el sustrato. En algunos sistemas hay un cambio gradual en las propiedades entre la superficie y el interior, como, por ejemplo, en los componentes nitrurados y carburizados, mientras que en otros hay un cambio abrupto, como, por ejemplo, para las piezas donde un recubrimiento de vapor de nitruro de titanio ha sido depositado en acero. Estas características de la interfaz pueden influir significativamente en el rendimiento de un sistema de superficie modificada.



Los requisitos de rendimiento de los sistemas de superficie modificada pueden variar ampliamente. Por ejemplo, los sistemas de cargas muy pesadas, como los rodamientos y los engranajes, requieren recubrimientos profundos para resistir el contacto de rodadura y los esfuerzos de flexión que resultan en daños por fatiga. Otras aplicaciones pueden requerir sólo películas de superficie muy delgada para resistir la abrasión cercana a la superficie, el rayado o para reducir la fricción entre superficies móviles. Muchos de estos requisitos se basan en interacciones complejas entre los estados de esfuerzo estático y cíclicos aplicados y los gradientes en las estructuras y propiedades de los sistemas de superficie modificada (Davis J. R., 2002).

### **1.20.2 Limitaciones de diseño**

Las limitaciones del diseño de los componentes incluyen la consideración del tamaño y la forma del componente, ya que pueden afectar a las capacidades del proceso de tratamiento de superficies ¿Encajará el componente en el equipo de recubrimiento? ¿Puede utilizarse un proceso de visión? ¿Los pequeños agujeros o canales requieren un proceso con un alto poder de lanzamiento? ¿Qué tipo de enmascaramiento será necesario para evitar el recubrimiento de áreas no deseadas? ¿Es compatible la temperatura requerida por el tratamiento de superficie con las limitaciones de temperatura del material componente? ¿Qué tipo de tratamiento posterior al recubrimiento, incluyendo el tratamiento térmico y el acabado, será necesario? (Davis J. R., 2002).

### **1.20.3 Análisis económico**

La cuestión económica de importancia fundamental es un análisis costo-beneficio. Este análisis debe basarse en los costes del ciclo de vida completo del tratamiento de superficies, incluidos los costes del proceso (preparación, aplicación, acabado, control de calidad, eliminación de residuos), los costes de utilización y los beneficios (productividad de los componentes recubiertos) y valor añadido de cualquier

producto producido o tratado. Otros factores económicos los factores que deben considerarse incluyen la disponibilidad del proceso, el número de componentes a tratar, los requisitos de control de calidad, los calendarios de entrega, etc. Tener en cuenta que el análisis no debe basarse únicamente en el coste inicial del tratamiento de la superficie. Los costes del ciclo de vida son tan importantes al comparar el coste de varios tratamientos de superficiales como al comparar un tratamiento de superficie con una superficie no tratada.

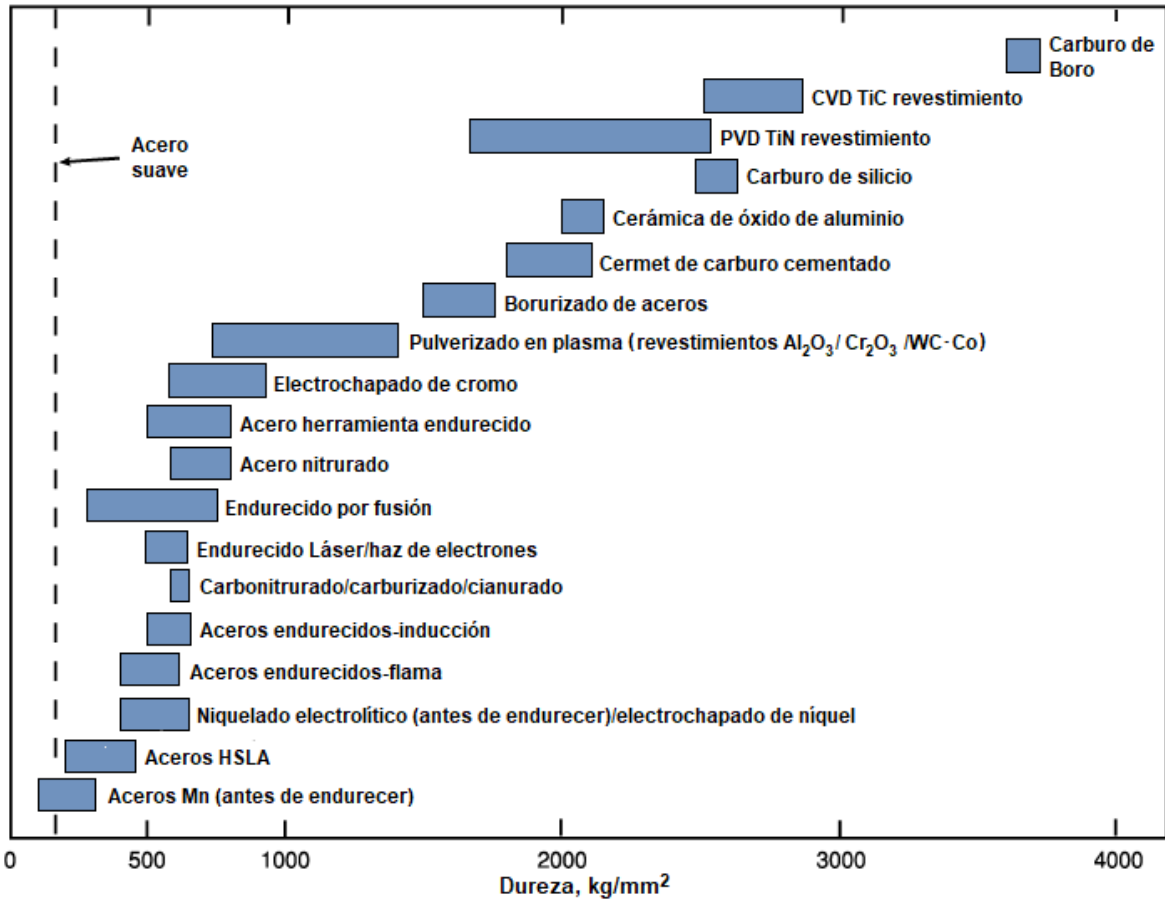
## **1.20.4 Comparación de procesos**

### **1.20.4.1 Dureza contra resistencia al desgaste**

Los procesos de desgaste que normalmente se mitigan mediante el uso de superficies duras son la abrasión de baja tensión, el desgaste en sistemas que implican el deslizamiento relativo de sólidos conformes, desgaste preocupante, irritación y, en cierta medida, erosión de partículas sólidas. Desafortunadamente, hay muchas advertencias a esta declaración, y la selección de sustrato/revestimiento debe ser cuidadosamente estudiado, con pruebas adecuadas realizadas si necesario. Los proveedores de recubrimiento también deben ser consultados.

La Figura 1.1, muestra los rangos típicos de dureza de muchos de los procesos de ingeniería de superficies utilizados para controlar el desgaste. Todos los tratamientos mostrados en esta figura tienen valores de dureza mayores que el acero convencional de construcción o el acero de bajo carbono. Los procesos de endurecimiento superficial que dependen de transformaciones martensíticas tienen una dureza comparable, y los tratamientos de difusión que producen superficies más duras son nitruración, borurización (borurado) y cromización. El revestimiento de metal más duro es el cromado, aunque el enchapado de níquel endurecido sin electrodo puede alcanzar valores justo por debajo de la del cromado. Las superficies que superan la dureza del cromo son los cermets o cerámica o superficies que se

modifican para que sean cermetes o cerámica. Estos incluyen nitruros, carburos, boruros, y compuestos similares (Davis J. R., 2002).



**Figura 1.1.** Rangos de niveles de dureza para diversos materiales y tratamientos superficiales. HSLA: Alta-resistencia de baja-aleación. **Fuente:** (Elaboración propia.)

Las cerámicas sólidas populares utilizadas para aplicaciones de desgaste son el óxido de aluminio, carburo de silicio, nitruro de silicio y generalmente tienen durezas en el rango de 2000 a 3000 kg/mm<sup>2</sup>. Como se mostró en la Figura 1.1, cuando materiales como el óxido de aluminio se aplican por pulverización de plasma u otro proceso de pulverización térmica, tienen durezas que son menores que el mismo material en forma sólida prensada y sinterizada. Esto se debe a que los materiales pulverizados contienen porosidad y óxidos que no están contenidos en la forma sólida sinterizada.

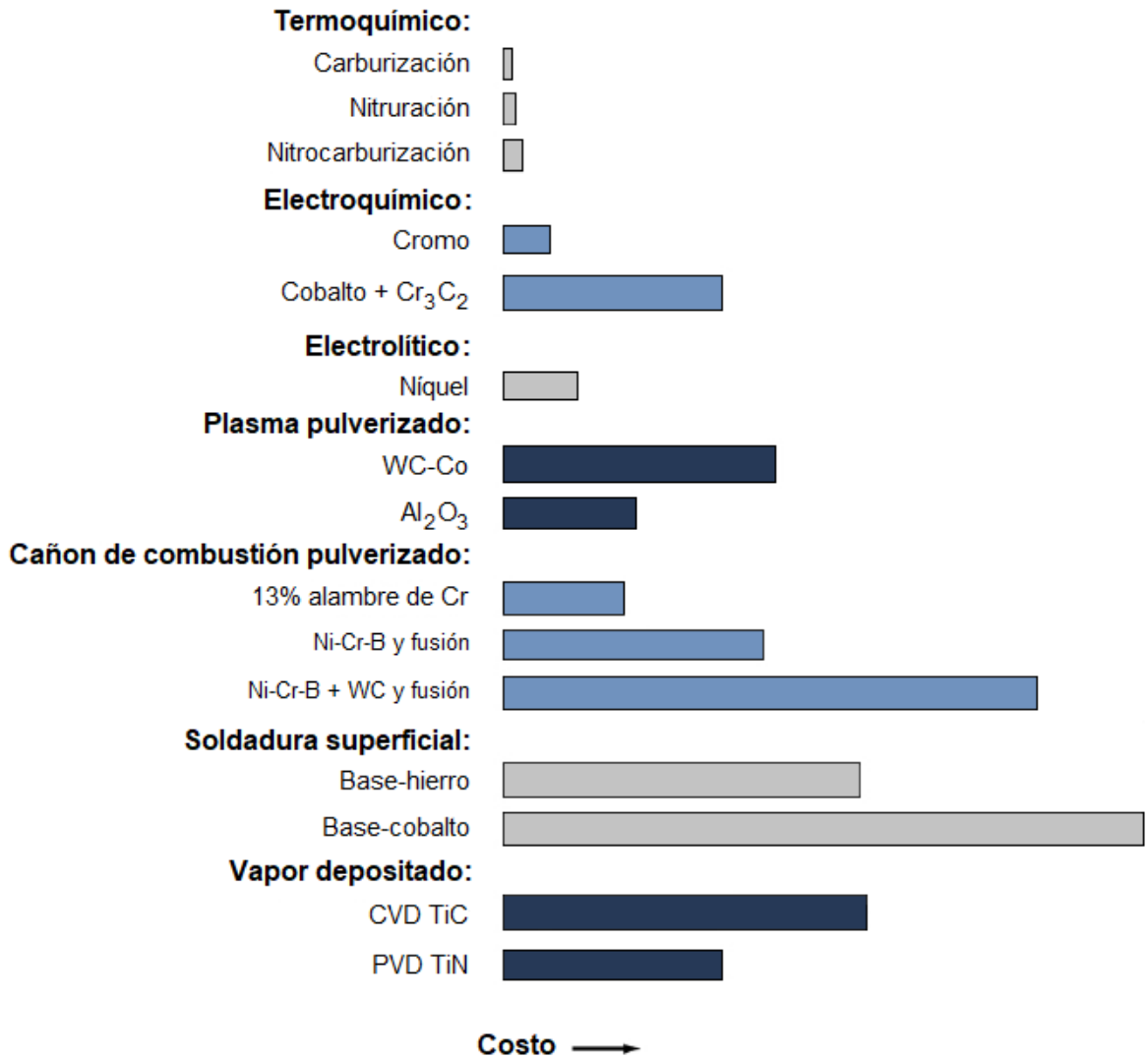
## 1.21 Costo

El coste debe compararse con el rendimiento requerido para el sistema de tratamiento de superficies. Un tratamiento superficial de bajo costo que no realiza su función es un gasto desperdiciado. Desafortunadamente, es casi imposible dar costos comparativos absolutos para diferentes opciones en la ingeniería de superficies. A menudo, se ofrece una gama de precios para un trabajo en particular de diferentes proveedores candidatos igualmente competentes. Probablemente el factor más importante que se relaciona con los costos de producir una superficie resistente al desgaste en una pieza es la cantidad de la pieza. El tratamiento de muchas piezas generalmente permite economías en el tratamiento y el acabado. Otra consideración al evaluar los costos de tratamiento de superficie es el tamaño de la pieza. Hay algunos tamaños críticos para cada proceso de tratamiento superficial por encima del cual el costo de obtener el tratamiento puede ser alto. Una serie de tratamientos superficiales requieren que la pieza encaje en la zona de trabajo de una cámara de vacío. El costo del equipo de vacío aumenta exponencialmente con el volumen de la cámara (Davis J. R., 2002).

Otros factores para ser considerados son:

- El tiempo necesario para un tratamiento de superficie dado.
- Fijación, enmascaramiento y costes de inspección.
- Gastos de acabado final.
- Costos de material.
- Costos de energía.
- Costos laborales.
- Costes relacionados con el medio ambiente, por ejemplo, eliminación de soluciones de chapado.
- Vida útil prevista del revestimiento.

Debido a estos diversos factores, es difícil comparar los costos con un alto grado de precisión. En la Figura 1.2, se presentan algunas directrices generales para la comparación de costos.

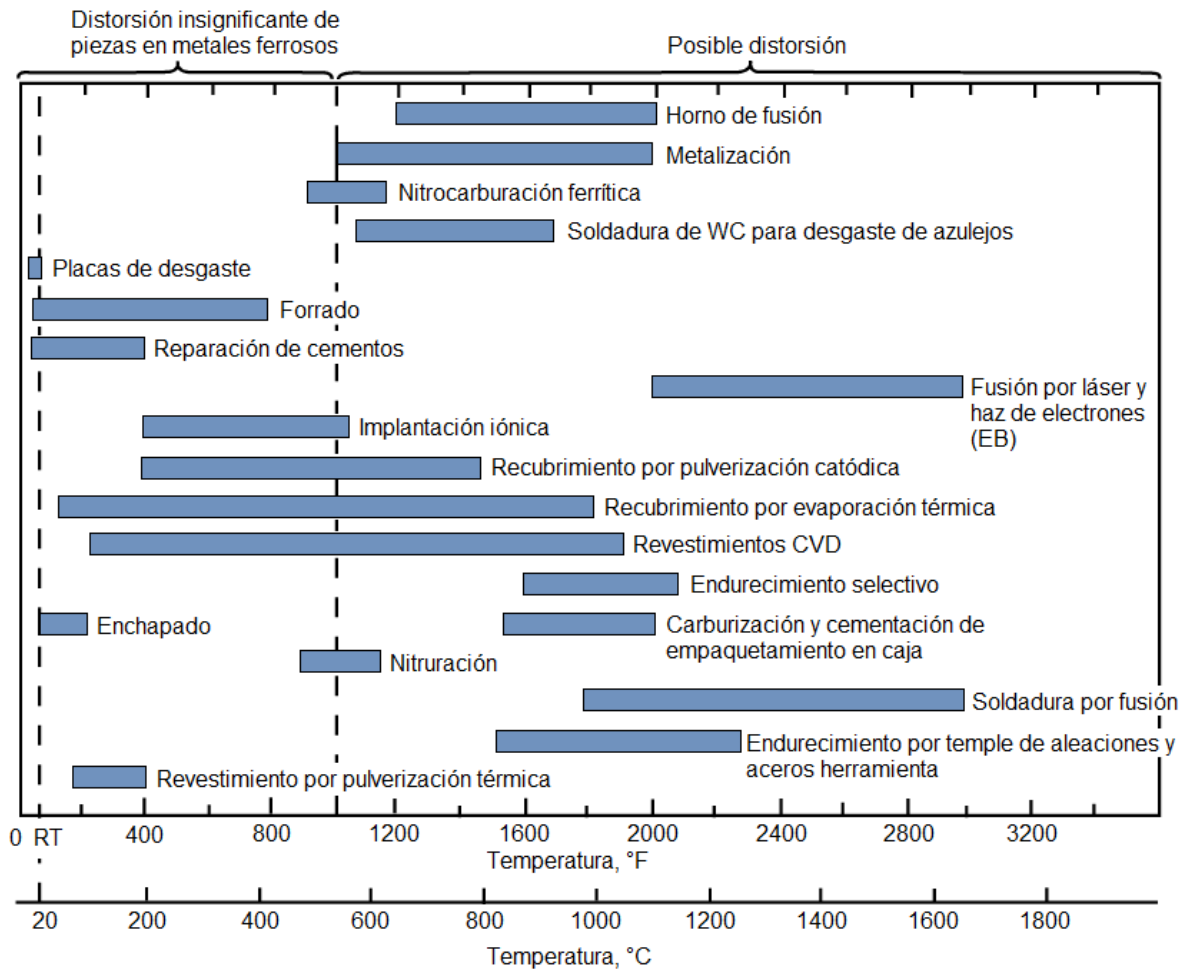


**Figura 1.2.** Aproximación de costos relativos de varios tratamientos superficiales. **Fuente:** (Elaboración propia).

### 1.22 Distorsión o cambio de tamaño

La Figura 1.3, muestra las temperaturas superficiales que se encuentran en diversos procesos de ingeniería de superficies. Como se indica en la figura, los procesos se clasifican en dos grupos: un grupo produce una distorsión insignificante de la pieza, y el otro grupo contiene procesos que tienen un potencial variable de causar distorsión. Obviamente, si una pieza puede beneficiarse de un tratamiento

superficial pero no se puede tolerar la distorsión, se deben considerar procesos que requieran un calentamiento mínimo.



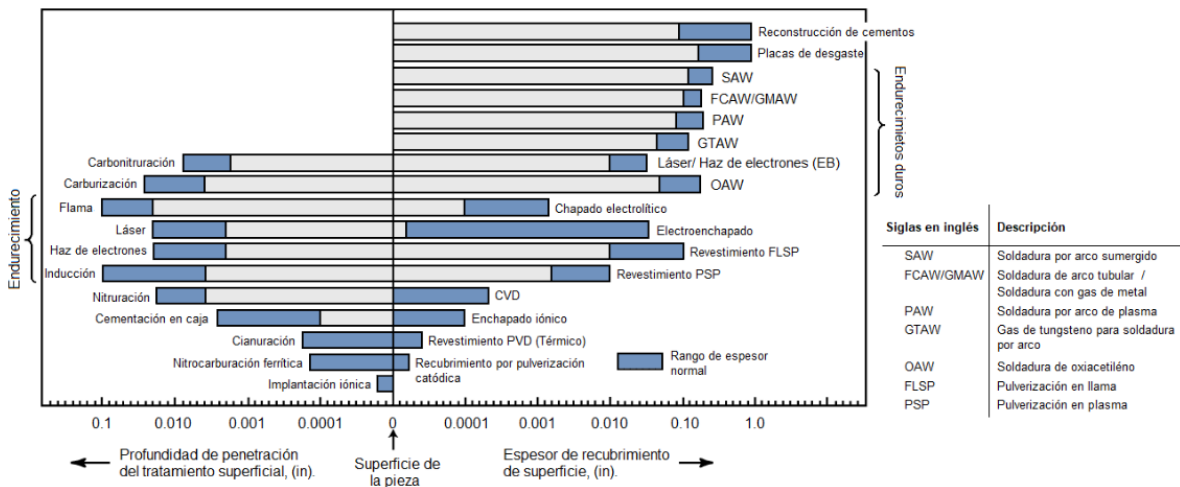
**Figura 1.3.** Temperaturas máximas de superficie que se pueden anticipar para varios procesos de ingeniería de superficies. La línea vertical discontinua a 540°C (1000°F) representa el límite de temperatura de distorsión para metales ferrosos. **Fuente:** (Elaboración propia.)

Significativamente, una temperatura de 540°C (1000°F) fundiría una cantidad de metales no-ferrosos y causaría distorsión en metales como el aluminio o el magnesio. Sin embargo, la Figura 1.3, anterior muestra las temperaturas de los

procesos que se pueden utilizar para comparar el calentamiento que se requerirá para un proceso en particular.

### 1.23 Espesor de revestimiento alcanzable

La Figura 1.4, muestra las capacidades típicas de espesor-penetración de varios revestimientos y tratamientos superficiales. Como se indica en la figura, algunos tratamientos de ingeniería de superficies penetran en la superficie y no hay acumulación intencional en la superficie. Otros tratamientos de superficie cubren o acumulan intencionalmente la superficie. Este es un factor de selección. ¿Puede una pieza tolerar una acumulación en la superficie? si no, el proceso de selección se limita a los tratamientos que penetran en la superficie. Otros factores que afectan al espesor de un tratamiento de superficie determinado son los requisitos dimensionales, las condiciones de servicio, la corrosión o la profundidad de desgaste prevista/permisible, y las cargas previstas en la superficie (Davis J. R., 2002).



**Figura 1.4.** Espesores y profundidades típicas de penetración de revestimientos para varios procesos de recubrimiento y endurecimientos superficiales. **Fuente:** (Elaboración propia.)

## Referencias

- Budiniski, K. G. (1988). *Surface Engineering for Wear Resistance*. Prentice-Hall.
- Davis, J. R. (2001). *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*. ASM International and IOM Communicatios.
- Davis, J. R. (2002). *Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics*. Ohio: ASM International.
- Díaz del Castillo, F. (2007). Endurecimiento superficial del acero. In *Lecturas de ingeniería* (Vol. 1, p. 48). Ciudad de México, México: FES-Cuautitlán.
- Krauss, G. (1992). Advanced Surface Modification of Steels. *Journal of Heat Treating*, 9(2), 81-89.
- Lampman, S. (1991). Introduction to Surface Hardening of Steels. In *Heat Treating* (Vol. 4, pp. 259-267). ASM Handbook.
- Zenker, R., & Mueller, M. (1988). Electron Beam Hardening, Part I, Principles, Process Technology and Properties. In *Heat Treat. Met.* (Vol. 15, pp. 79-88).
- Zenker, R., John, W., Rathjen, D., & Fritsche, G. (1989). Electron Beam Hardening, Part 2, Influence on Microstructure and Properties. In *Heat Treat. Met.* (Vol. 16, pp. 43-51).



## Capítulo 2

### Borurización

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

## 2.1 Introducción

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

Las clasificaciones de los tratamientos térmicos del acero son:

1. Los recocidos
2. El normalizado
3. El temple o templado
4. El revenido
5. Tratamientos térmicos especiales

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

- a) La pieza o piezas a tratar
- b) Ciclo de calentamiento
- c) Mantenimiento de la temperatura
- d) Ciclo de enfriamiento

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

## 2.2 Borurización

### 2.2.1 Técnicas y Generalidades del tratamiento termoquímico de borurización

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

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

Usualmente, para llevar a cabo la borurización se utilizan agentes borurantes. Las mezclas más usadas se componen de boro en estado sólido, líquido y gaseoso. En la Tabla 2.1 se enlistan los agentes borurantes conocidos y procesos, así como también los compuestos borurantes. Los procesos se basan en reacciones químicas o electroquímicas entre los compuestos y el material base que está siendo tratado.

**Tabla 2.1.** Agentes borurantes y su composición empleados en diferente procesos que tratan con reacciones químicas (Matuschka, 1980).

Estado del agente borurante	Composición	Proceso
<b>Gaseoso</b>	BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> puro o con hidrógeno	En la temperatura de tratamiento, los agentes borurantes gaseosos se distribuyen sobre las probetas calentadas por inducción o dentro de un horno.
	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + hidrógeno	
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B/(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> B	
<b>Líquido</b>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> +NaCl/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Electrolisis, piezas catódicas, ánodo grafito o platino.
	HBO <sub>2</sub> +NaF	
	Boro o compuestos de boro sólido en fluoruros fundidos	Electrolisis, piezas catódicas, ánodo formado por agentes borurantes en fluoruros fundidos.
	B <sub>4</sub> C+NaCl/BaCl <sub>2</sub> +NaBF <sub>4</sub>	Inmersión en sal fundida.
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> +B <sub>4</sub> C	
Soluciones acuosas de Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Calentamiento por inducción en la solución acuosa.	
<b>Sólido</b>	B <sub>4</sub> C + Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> + silicato de Etilo	En caja, con o sin atmósfera inerte; en mufla convencional.
	Ferroboro + Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> + silicato de sodio	Pasta, requiere de atmósfera inerte en la cámara de la mufla.
	Boro amorfo + activador	A través del calentamiento dentro de una mufla. Empaquetamiento de la pieza en polvo o (parcialmente) en pasta.
	Ferroboro + activador	
	B <sub>4</sub> C + activador	

## 2.2.2 Borurización en polvo e Influencia del B<sub>4</sub>C, KBF<sub>4</sub> y SiC, en las mezclas borurantes

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

El carburo de boro (B<sub>4</sub>C), es el agente donador de boro en algunos procesos de borurización en estado líquido (inmersión en sal fundida) y sólido. Kunst y Schaaber (Matuschka, 1980), fueron los primeros en realizar estudios sobre las condiciones de borurización, usando sustancias borurantes en estado sólido. Minkevic A. N. (Matuschka, 1980), había determinado que solo se forman capas delgadas y porosas utilizando agentes borurantes en estado sólido. Kunst y Schaaber pensaban que Minkevic A. N., llegó a esta conclusión debido a que utilizó agentes borurantes inadecuados, por ejemplo, boro amorfo o ferrobورو con alta cristalinidad, o alto contenido de aluminio o silicio (Matuschka, 1980). La Tabla 2.2, muestra algunas propiedades de las sustancias borurantes en estado sólido.

**Tabla 2.2.** Propiedades de los agentes borurantes en estado sólido.

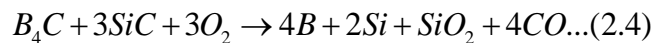
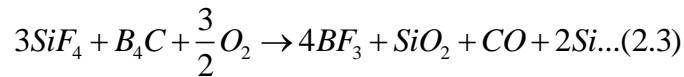
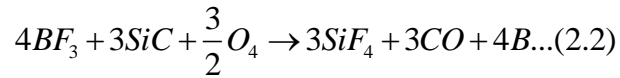
Nombre	Fórmula	Peso molecular	Contenido atómico de boro (%)	Punto de fusión (K)
<b>Boro amorfo</b>	B	10.82	95-97	2323
<b>Ferrobورو</b>	---	---	17-19	---
<b>Carburo de boro</b>	B <sub>4</sub> C	55.29	77-28	2723

Actualmente el carburo de boro es uno de los donadores de boro que se encuentra disponible en el mercado, con una buena calidad y relativamente a bajo precio. (Martini et al., 2004) en sus investigaciones realizaron tratamientos de borurización sobre muestras de 99.9% de hierro puro, a 850°C durante 15 h de tiempo de exposición, con tres mezclas con diferentes potenciales de boro, mismos que se muestran en la tabla 4 de los antecedentes de este trabajo, observaron que al emplear la mezcla de bajo potencial de boro compuesta por 10% de B<sub>4</sub>C como agente donador de boro y 90% de SiC como diluyente, la considerable disolución del carburo de boro con el carburo de silicio, reduce el potencial de boro y permite las primeras etapas de crecimiento de la fase Fe<sub>2</sub>B; La mezcla de potencial intermedio (100% B<sub>4</sub>C), permite el crecimiento de una sola fase de mayor espesor que la obtenida con la mezcla de bajo potencial. La mezcla de alto potencial compuesta de 90% B<sub>4</sub>C y 10% KBF<sub>4</sub>, extiende la investigación a los subsecuentes estados de crecimiento, los cuales están asociados con la formación de capas boruradas polifásicas y más gruesas.

El fluoborato de potasio (KBF<sub>4</sub>) se emplea como activador, al igual que el fluoborato de sodio (NaBF<sub>4</sub>) y el fluoborato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>, en compañía con otros agentes que cumplen diversas funciones en la mezcla, por ejemplo NH<sub>4</sub>Cl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaF<sub>2</sub>, y Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (Matuschka, 1980). Matuschka menciona que los fluoboratos son especialmente aptos y útiles para la formación de capas a bajas temperaturas de borurización y tiempos de ciclo cortos; debido a que la energía de disociación es baja, son un aporte de boro y son sustancias que inducen la reacción de boro en el substrato para la formación de boruros.

A pesar del éxito del método de borurización en polvo de evitar la capa de dos fases, y no obstante varios esfuerzos de investigación dedicados, el mecanismo que conduce a la formación de la capa de boruro de hierro de fase única, sigue siendo difícil de demostrar. (Chatterje-Fischer, Ruth; citado por Spencee y Makhlof, 2005), Mareels y Wetterich sugieren que el proceso ocurre de acuerdo a la secuencia de

reacciones presentadas en las Ecuaciones (2.1) – (2.4), pero no todos los investigadores están de acuerdo.



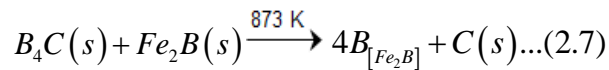
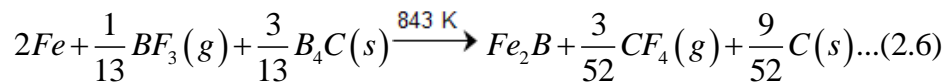
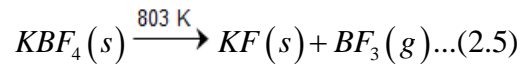
Spencee y Makhoulf (2005) proponen un mecanismo alternativo para la formación de una fase sencilla de la capa Fe<sub>2</sub>B sobre el substrato de acero; el mecanismo es soportado con un análisis termodinámico, análisis diferencial térmico, difracción de rayos X, microscopía óptica y electrónica, y análisis de energía dispersa por rayos X. Más aun el rol de cada uno de los ingredientes del fluoroborato de potasio en el empaquetamiento fue definido y los factores que determinan la química de las capas de boruro de hierro resultantes fueron identificados.

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

1. La capa Fe<sub>2</sub>B se forma con un potencial de boro relativamente bajo (Pengxun, 1992) entre la capa FeB (cuando se presenta) y el substrato de acero. La baja difusividad del boro en FeB limita el flujo del boro en el acero y desencadena el crecimiento preferencial de Fe<sub>2</sub>B.

2. La concentración de carburo de boro en la mezcla afecta el tipo de capa de boruro que se forma (Matuschka, 1980; Orrin y Schaber, 1962; Chatterjee-Fischer, Ruth; Pengxun, 1992; citados por Spencee y Makhlouf, 2005); por lo tanto, se puede asumir que el B<sub>4</sub>C es un participante activo en el mecanismo de reacción.

Esta información es usada para postular un mecanismo para la activación del fluoborato de potasio en la borurización por empaquetamiento de un acero. El mecanismo consiste de los tres pasos descritos por las Ecs. (2.5) – (2.7), de acuerdo a (Spencee y Makhlouf, 2005).



Liberación del trifluoruro de boro (BF<sub>3</sub>) - Ec. (2.5): El primer paso en el proceso de borurización por empaquetamiento es la liberación del BF<sub>3</sub> gas a baja temperatura (803 K). Una vez liberado, el gas de BF<sub>3</sub> es libre para reaccionar con cualquiera de los otros ingredientes del empaquetamiento así como con el acero. El análisis termodinámico demostrará que una reacción directa con el acero o con el carburo de silicio no es favorecida energéticamente.

Formación de boruro de hierro – Ec. (6): La formación del boruro de hierro sobre la superficie del acero es causada por una reacción entre el trifluoruro de boro, carburo de boro y el hierro. La capa de boruro inicial que se forma es Fe<sub>2</sub>B, y una vez formada, se convierte en una barrera que separa al acero de los demás ingredientes



del empaquetamiento y arresta la reacción entre el empaquetamiento de polvo y el acero. Ya que, el gas de trifluoruro de boro no puede reaccionar directamente con la capa de boruro de hierro, la capa borurada continua creciendo por diferentes medios.

Crecimiento de la capa de boruro de hierro – Ec. (2.7): El análisis termodinámico, así como datos teóricos, muestran que la capa de boruro de hierro crece por la reacción entre el boruro de hierro y el carburo de boro. Esta reacción resulta en la formación de carbono y boro. Ambos tipos de boruros de hierro, FeB y Fe<sub>2</sub>B, pueden formarse; sin embargo, hay una evidencia experimental que la concentración de boro libre y la superficie del acero dicta cual compuesto de boruro de hierro crecerá. (Pengxun, 1992).

El boro de la fase Fe<sub>2</sub>B, reacción de la Ec. (2.7), es apto para difundir a través de la capa Fe<sub>2</sub>B hasta que llega a la interface Fe<sub>2</sub>B /acero. Si la concentración de boro en el exterior de la capa Fe<sub>2</sub>B permanece alrededor de 9% másico, la fase Fe<sub>2</sub>B continua creciendo. De otra manera, si la concentración de boro en el exterior de la capa Fe<sub>2</sub>B alcanza aproximadamente al menos 16% másico, se forma FeB y crece en la parte superior de la capa Fe<sub>2</sub>B resultando un sistema constituido por dos fases. El exceso de boro que difunde en el acero forma la zona de difusión directamente debajo de la capa borurada (Sinha, 1991).

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

Análisis termodinámico: La variación neta de entropía asociada a una reacción,  $\Delta S_{Net}$ , está definida por

$$\Delta S_{Net} = \Delta S_{Sys} + \Delta S_{Surr} \dots (2.8)$$

En la Ec. (2.8),  $\Delta S_{Sys}$  denota el cambio de entropía del sistema y  $\Delta S_{Surr}$  denota el cambio de entropía de los alrededores. La Ec. (8) se puede emplear para evaluar o no una reacción que actuará de forma espontánea,  $\Delta S_{Net}$  debe ser positiva. Este criterio es aplicable cuando el sistema y sus alrededores son a presión constante, de manera que

$$dH = \partial Q_P \dots (2.9)$$

En la Ec. (2.9),  $H$  denota la entalpia del sistema y  $Q_P$  denota el calor molar a presión constante. Si los alrededores del sistema se comportan de manera reversible e isotérmica, entonces

$$\left. \begin{array}{l} \partial Q_{Surr} = -\partial Q_{Sys} \\ y \\ dH_{Surr} = -dH_{Sys} \end{array} \right\} \dots (2.10)$$

Combinando Ec. (2.9) con  $dS = (\partial Q/T)$  y reconociendo que los rendimientos  $T = T_{Surr}$

$$\partial S_{Surr} = \frac{\partial Q_{Surr}}{T_{Surr}} = \frac{\partial Q_{Sys}}{T_{Surr}} = \frac{dH_{Sys}}{T_{Surr}} \dots (2.11)$$

Sustituyendo la Ec. (2.11) en la Ec. (2.8) queda

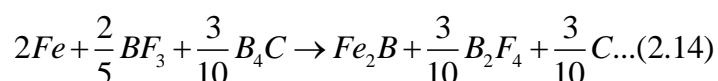
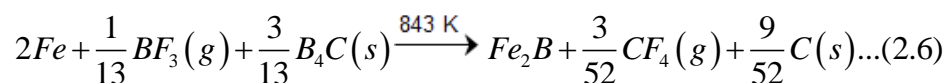
$$\partial S_{Net} = dS_{Sys} - \frac{dH_{Sys}}{T_{Surr}} > 0 \dots (2.12)$$

Eliminando el subíndice “Sys”, y reinvertiendo el signo de la desigualdad,

$$dH - TdS < 0 \dots (2.13)$$

La expresión  $dH - TdS$ , y por lo tanto,  $\Delta H - T\Delta S$  está relacionado con el cambio en la función de la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , a temperatura constante por  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  lo que implica que, para que una reacción tenga lugar, la energía libre de Gibbs total del sistema debe reducir su valor por la reacción, es decir, este criterio se utiliza para evaluar la validez de las reacciones que componen el mecanismo propuesto. Sin embargo, con el fin de simplificar el análisis, se supone que los cambios de entalpía y de entropía de los elementos y compuestos en las reacciones son constantes con la temperatura. Aunque esta suposición no es del todo válida, los errores introducidos son pequeños y no afectan el análisis (Spencee y Makhlof, 2005).

Spencee y Makhlof, muestran que a bajas temperaturas la disociación de  $KB_4$  estimula la formación de  $Fe_2B$ , y  $BF_3$  producto también de esta disociación reaccionará con los otros agentes de la mezcla. Las reacciones probables que explican este mecanismo están expresadas en las Ecs. (2.6) y (2.14), que energéticamente son favorables (Spencee y Makhlof, 2005).



Es importante recordar que también se establece que la formación de FeB ó Fe<sub>2</sub>B a elevadas temperaturas depende principalmente del potencial de boro, cuando la concentración de boro en la superficie es menor al 9% másico, se formará Fe<sub>2</sub>B; si el contenido en equilibrio es superior a 16 % másico, se formará FeB. Sin embargo, el potencial de boro se puede ver favorecido por otros factores. Por ejemplo, el carburo de silicio (SiC) diluye el carburo de boro, y por lo tanto ayuda a mantener baja la concentración de boro libre. Además, el carburo de silicio previene el apelmazamiento y sinterización de los ingredientes del empaquetamiento. La alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) también es empleada en algunos procesos de borurización como diluyente. (Sinha, 1991).

### 2.2.3. Mezclas borurantes comerciales

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

- 5% B<sub>4</sub>C, 90% SiC, 5% KBF<sub>4</sub>
- 50% B<sub>4</sub>C, 45% SiC, 5% KBF<sub>4</sub>
- 85% B<sub>4</sub>C, 15% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 95% B<sub>4</sub>C, 5% Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>
- 84% B<sub>4</sub>C, 16% Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>

Los agentes borurantes de mayor importancia industrial son los basados en carburo de boro activo. Se pueden adquirir en forma de polvo fino, con granos de varios tamaños, así como en pasta. Los agentes borurantes Ekabor™ se enumeran en la Tabla 2.4, presentada anteriormente.

## 2.2.4. Características de las capas boruradas, su morfología, propiedades fisicoquímicas y mecánicas

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

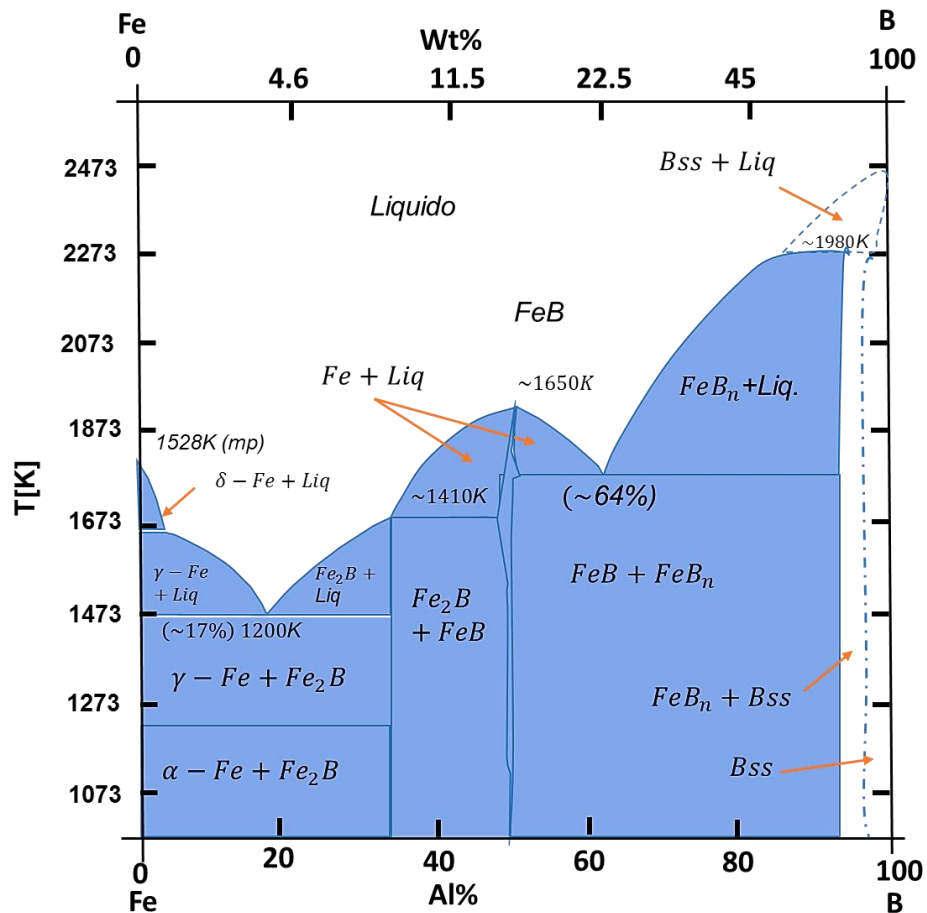
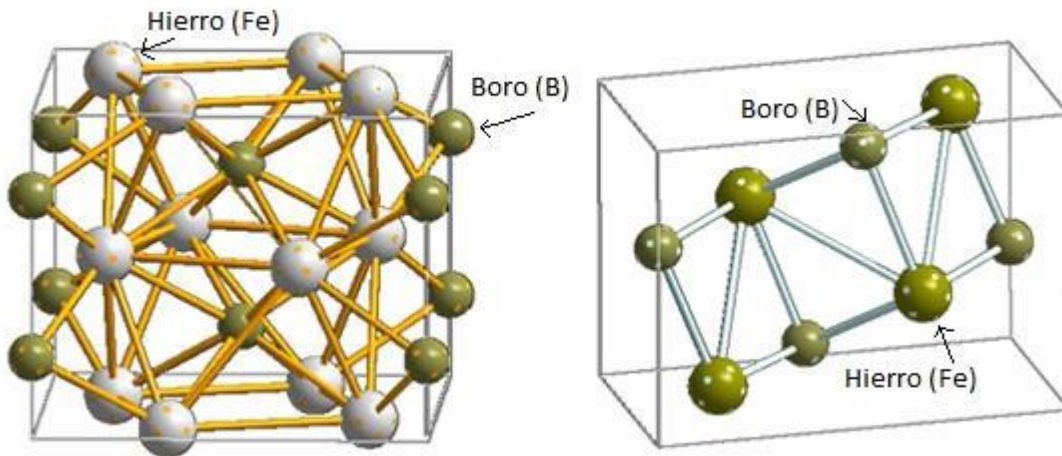


Figura 2.1. Diagrama de fases del sistema binario Fe-B (Massalski, 1990; Okamoto, 2004).

El boro es altamente soluble en metales que tienen un volumen atómico pequeño, tales como materiales aleados con hierro o hierro puro. De acuerdo con el diagrama

de fases hierro-boro (Figura 2.1), se presentan dos tipos de boruros: FeB y Fe<sub>2</sub>B, con un porcentaje de peso en boro aproximado de 16.23 y 8.83% respectivamente. La estructura cristalina para la fase FeB es ortorrómbica, y el boruro de hierro Fe<sub>2</sub>B presenta una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (ver Figuras 2.2 a) y b)).



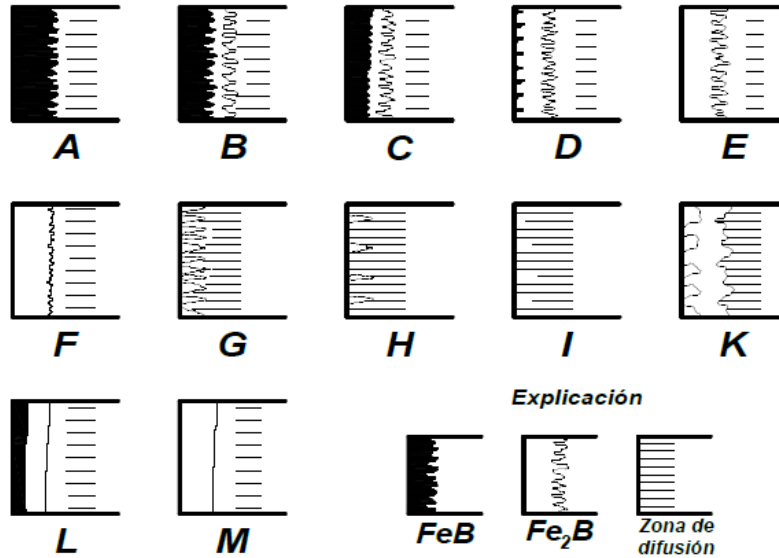
**Figura 2.2.** Representación esquemática de las celdas unitarias de los boruros de hierro a) tipo Fe<sub>2</sub>B, b) tipo FeB.

### 2.2.5. Morfología de las capas boruradas

Kunst y Schaaber ([Matuschka, 1980](#)), desarrollaron un sistema de evaluación, el cual permite identificar el tipo de capa formada en la superficie de materiales ferrosos, haciendo hincapié, igualmente, en la morfología de la interfaz de crecimiento (ver Figura 2.3). Organizaron la formación de las posibles capas en diferentes grupos, de acuerdo con su composición y le asignaron una letra para identificar cada grupo.

Los tipos de capas se caracterizan de la siguiente forma:

- A: Capa única, exclusivamente FeB.
- B: Capa de dos fases FeB y Fe<sub>2</sub>B (capa completa).
- C: Capa de dos fases, la capa FeB es más delgada que en la capa de dos fases FeB y Fe<sub>2</sub>B.
- D: Capa de dos fases, pero solo FeB aislada y aserrada.
- E: Única capa, exclusivamente Fe<sub>2</sub>B, aserración más marcada.
- F: Única capa, fase exclusivamente Fe<sub>2</sub>B aserración no tan marcada.
- G: Capa de aserración individual de Fe<sub>2</sub>B.
- H: Capa aserrada de Fe<sub>2</sub>B más aislada.
- I: Zona de difusión.
- J: Capa degenerada.
- K: Capa de dos fases FeB y Fe<sub>2</sub>B, uniformemente establecida, sin aserraciones.
- L: Única capa de FeB y Fe<sub>2</sub>B, uniformemente establecida, sin aserraciones.



**Figura 2.3.** Tipos de capas boruradas, que se pueden obtener dependiendo del sustrato empleado, potencial de boro, tiempo y temperatura de tratamiento (Matuschka, 1980).

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

## 2.2.6. Propiedades fisicoquímicas y mecánicas de los boruros de hierro

Los boruros de hierro son propensos a generar alta porosidad a elevadas temperaturas de tratamiento. La presencia de oxígeno en la atmósfera de tratamiento, reacciona con el carbono del agente borurante B<sub>4</sub>C formando CO y un óxido que obstaculiza el proceso de borurización, consumiendo el boro activo en la forma B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Palombarini et al., 1993). El alto grado de porosidad en las capas boruradas implica un decremento en sus propiedades mecánicas, porque representan puntos de concentración de esfuerzos.



Por ende, es necesario controlar la atmosfera dentro del horno de tratamiento, para evitar la formación de estos óxidos y con ello la porosidad, esta idea se contrapone a lo reportado por (Matuschka, 1980). Sin embargo en base a los trabajos realizados dentro del GIS, se afirma el uso de una atmosfera inerte para evitar la formación de óxidos y reducir la porosidad de las capas obtenidas por el tratamiento termoquímico de borurización en caja. En la Tabla 2.3, se presentan algunas propiedades mecánicas y químicas de los boruros de hierro (Matuschka, 1980; Campos, 2007).

**Tabla 2.3.** Propiedades químicas y mecánicas de los boruros de hierro.

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

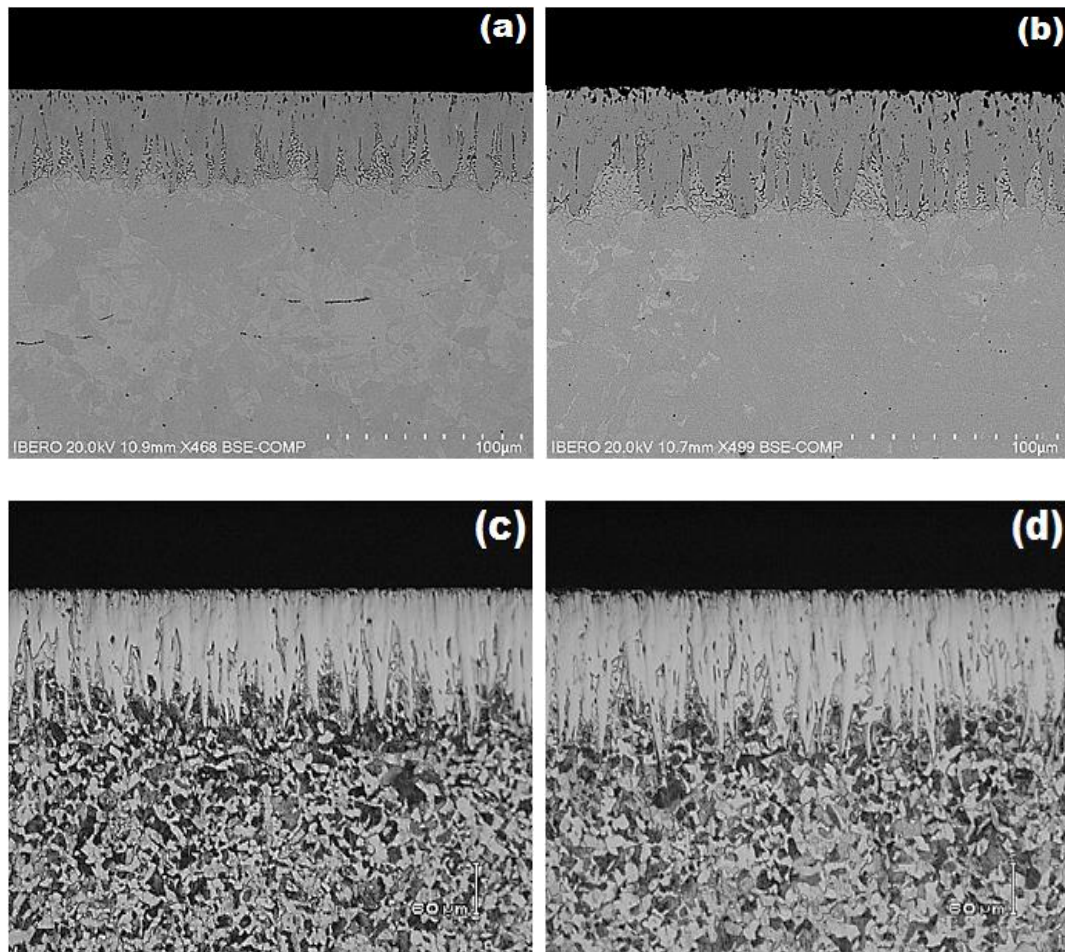
### 2.2.7. Influencia de los elementos de aleación en el crecimiento de los boruros

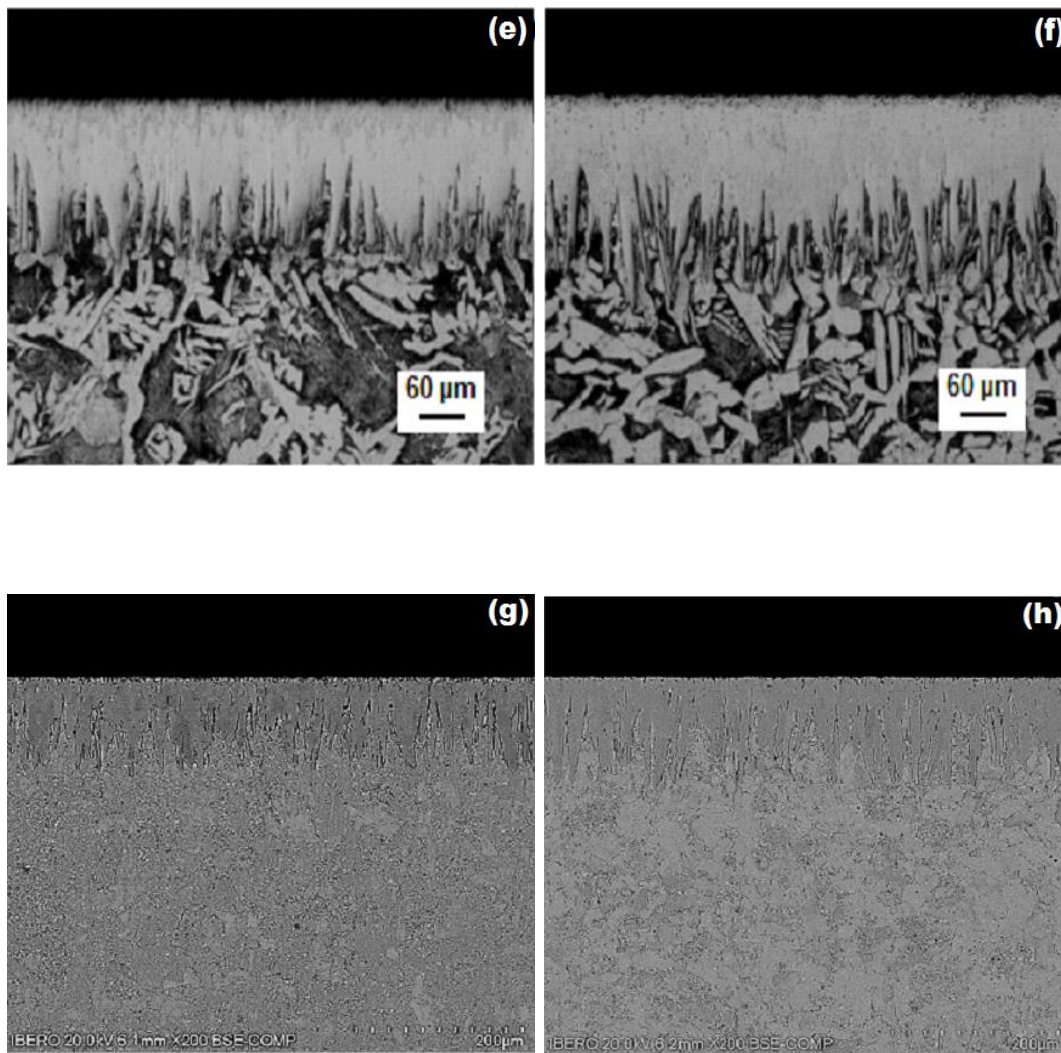
La morfología de las capas de boruro es intrínsecamente aserrada, acentuándose en hierro puro, aceros de bajo y medio carbono ([Matuschka, 1980](#); [Fischer and Schaaber, 1976](#)). Por ejemplo el acero empleado para este trabajo de investigación, fue un acero de bajo contenido de carbono AISI O1, mismo que ha sido empleado en otros trabajos de investigación, al borurarlo empleando mezclas comerciales como Ekabor II, se han obtenido sistemas de una sola fase  $Fe_2B$ , con frentes aserrados; sin embargo, al emplear la mezcla, se obtuvieron sistemas de dos fases del tipo  $FeB + Fe_2B$ , los cuales de igual manera presentaron un frente de crecimiento aserrado.

Cuando el contenido de carbono en el sustrato es muy alto, el espesor de las capas tiende a reducirse, debido a que los átomos de carbono no se difunden en las fases boruradas, por lo que tienden a dirigirse hacia la matriz del sustrato, formando así una zona de difusión justo por debajo de la capa. Elementos como el níquel y cromo, en concentraciones mayores al 9 y 6% de peso en masa respectivamente, favorecen la formación de los boruros de hierro con morfología plana en sus frentes de crecimiento.

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

En la Figura 2.4, se muestran micrográficas de capas de boruros de hierro obtenidas sobre seis substratos ferrosos, donde se puede observar diferentes morfologías de los frentes de crecimiento, en función de los elementos de aleación de cada material.





**Figura 2.4.** Efectos de los elementos de aleación en las morfologías de las capas boruradas, sobre diferentes aceros borurados. a) y b) Acero AISI 4150; c) y d) AISI 1025, e) y f) AISI 1026; g) y h) AISI 1518.

## **2.2.8. Aleaciones ferrosas susceptibles al proceso de borurización y algunas de las aplicaciones de los aceros borurados**

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

Algunas aplicaciones típicas son:

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

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

El acero AISI O1 se emplea en herramientas que exijan altísima tenacidad, combinada con buena resistencia al desgaste y buenas características de corte. Este acero posee óptima resistencia a la fatiga, con excelentes resultados en aplicaciones donde el choque e impacto son los principales requisitos. Este producto se emplea en la fabricación de herramientas para trabajo en frío, o para trabajo en caliente. Para trabajo en frío se recomienda en cinceles, remachadoras y punteras de martillos neumáticos, cuchillas para corte de chapas de acero con más de 10 mm de espesor, cuchillas para cortes de placas y tarugos de cobre, cuchillas para cortar madera y punzones para perforar chapas. Para esta última aplicación, se

recomienda cementar las herramientas. Para trabajo en caliente, se recomienda en punzones, cuchillas para rebordes, herramientas para recalcar, soportes de martillo para maquinas forjadoras, punzones refrigerados en agua y para la fabricación de tubos de aleación de plomo y zinc en prensas de extrusión.

Los principales tipos de desgaste son el abrasivo y el adhesivo, siendo característicos de casi todos los tipos de esfuerzos mecánicos. Los aceros borurados son resistentes a la abrasión debido a su extrema dureza en la superficie, siendo aplicables en los sistemas de transporte neumático, dados para estampado, componentes de máquinas para procesar plástico (tornillos de extrusión), rodamientos y cojinetes para bombas de extracción de petróleo, válvulas de bola, émbolos para la industria del vidrio y componentes en la maquinaria textil. Así mismo, por la baja tendencia a presentar soldadura en frío, el tratamiento es empleado para reducir el desgaste por adhesión, en herramientas utilizadas para el proceso de conformado en frío de metales, tales como el cobre y el aluminio. En la Tabla 2.4, se presentan algunas aplicaciones industriales de diferentes aceros borurados (Alwart y Ulrich, 1998).

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

**Tabla 2.4.** Aplicaciones industriales de diferentes aceros borurados.

Acero	Aplicación
1015	Ejes, engranes y diversos elementos de maquinaria
1045	Pernos y discos abrasivos
4140	Pistones
E52100	Cojinetes y guías
D2, D3	Bujes y herramientas para estampado
H11, H13	Herramientas para moldes de inyección
L6	Pernos y dados para forja
O1	Rodillos para grabados Estampado y Formado Troquelado y Perforado Dados para Rebabear Calibres Matrices y Punzones Cuchillas para Corte de Papel Herramientas para Roscar (a mano) Clavos de Joyero
302, 316	Partes para la industria química y textil
410	Moldes

## Referencias

(2011), “*BorTec THE EXPERTS FOR WEAR PROTECTION*”, *BorTec GmbH & Co. KG*, [en línea], Alemania, recuperado de:  
[http://www.bortec.de/images/bortec/ekabor\\_boronizing\\_e.pdf](http://www.bortec.de/images/bortec/ekabor_boronizing_e.pdf).

Alwart, S. and Ulrich, C. (1998). Abrasive Resistant Hard Steel Surfaces Produced by boriding. *Industrial Heating; Career and Technical Education*, 65-47.

Bravo, B. D. I. (2010). *Formación y caracterización de capas duras en aceros AISI 1045* (Tesis de Maestría en Ingeniería Mecánica). SEPI-ESIME Zacatenco, México.

Campos, I., Islas, M., Ramírez, G., Villa Velázquez, C. & Mota, C. (2007) Growth kinetics of borided layers: artificial neural network and least square approaches. *Appl Surf Sci*, 253, 6226-6231.

Campos, S. I. (2007). *Tratamientos térmicos de la A a la Z*. Ed. Trillas, 204–209.

Chatterjee Fischer, & Ruth,. (s.f). *Boriding and Difussion Metallizing*. Bremen, Germany: Institut fur Harterei Technik,

Fischer, C. & Schaaber, R. (1976). Proceedings of Heat Treatment. *The Metals Society*, 27-30.

Hernández, S. E. (2011). *Propiedades mecánicas de aceros borurados AISI 1018 evaluadas por indentación a escala micro y nanométrica* (Tesis de Doctorado en Ingeniería Mecánica). SEPIESIME Zacatenco, México.

Jain, V. & Sundararajan, G. (2002). Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding. *Surf Coat Tech*, 149, 21-26.

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



- Massalski, T. B. (1990). *Binary Alloys Phase diagrams* (2da ed.). USA: ASM International.
- Matuschka, A. & Graf, V. (1980). *Boronizing*. Munich, FRG: Carl Hanser Verlag.
- Meléndez, E., Campos, I., Rocha, E. & Barrón, M. A. (1997). Structural and strength characterization of steels subjected to boriding thermochemical process. *Mater Sci Eng A*, 234-236, 900-903.
- Palombarini, G., Sambogna, G. & Carbucicchio, M. (1993). Role of oxygen in iron boriding using boron carbide. *J Mater Sci*, 12, 741-742.
- Pengxun, Y. (1992). Gaseous boronizing with solid boron-yielding agents. *Thin solid Films*, 214, 44-47.
- Ramírez, S. G. (2006). *Caracterización de grietas auto afines en capas boruradas tqpara aceros estructurales AISI 1045* (Tesis en Ingeniería Mecánica). SEPI-ESIME Zacatenco, México.
- Sinha, A. K. (1991). Boriding (Boronizing). Heat Treatment Vol. 4. ASM Handbook (pp 437 – 447) Ohio: ASM International.
- Spence, T. W. & Makhlof, M. M. (2005). Characterization of the operative mechanism in potassium fluoborate activated pack boriding of steels. *J Mater Process Technol*, 168, 127–136.

Villa Velázquez, M. C. I. (2009). *Estudio del agrietamiento tipo Palmqvist y evaluación de esfuerzos residuales en aceros borurados AISI 1018* (Tesis de Doctorado en Ingeniería Mecánica). SEPI-ESIME Zacatenco, México.

## Capítulo 3

### Deducción de la primera y segunda ley de Fick

El objetivo de este capítulo es deducir 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 (O´ Mara Bockris, Reddy K.N, 2003). El científico alemán Adolf Fick (1829-1901) y el científico francés Joseph Fourier (1768-1830) trabajaron en sistemas de difusión de materia y energía, en donde se encuentran involucrados términos como; gradientes de concentración, temperatura de una sustancia, flujos de energía o de calor y un coeficiente de difusión específico de cada sustancia o conductividad térmica en el caso específico del calor (Fick, 1855; Andresfe, 2006).

#### 3.1 Equilibrio

Un sistema puede estar formando por varios componentes los cuales se pueden encontrar en distintas fases. Las fases son zonas macroscópicas de un sistema las cuales manejan diferentes composiciones químicas (Programatic, 2009). En el estudio de transformaciones de fase, se considera como una o más fases de un compuesto intersticial<sup>10</sup> cambian a una fase nueva o mezcla de fases (Arias, 2006).

---

<sup>10</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.

Una de las razones por la que ocurren las transformaciones de fases es por la inestabilidad de los compuestos intersticiales, tanto del estado inicial como en el estado final. Una manera de medir esa inestabilidad es a través de su energía libre de Gibbs (Capdevila, 2003). La energía libre de Gibbs en un sistema se define por la siguiente ecuación:

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

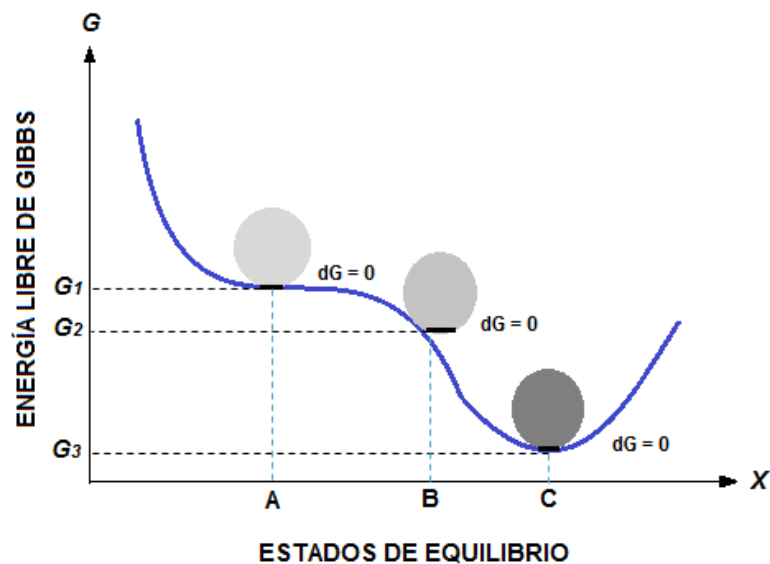
La Ecuación (3.1),  $H$  representa la entalpía, la letra  $T$  es la temperatura absoluta y  $S$  es la entropía del sistema. La entalpía se puede presentar como el contenido calorífico de un sistema y se define de la siguiente manera:

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

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

$$dG = 0 \dots (3.3)$$

La Ecuación (3.3) muestra un sistema en equilibrio. Un sistema puede presentar distintas configuraciones con diferentes valores de energía libre de Gibbs a lo largo de un proceso de transformaciones. En la Figura (3.1) se muestran los posibles estados de equilibrio “metaestabilidad” en un sistema de arreglo de átomos.



**Figura 3.1.** Variación de la energía libre de Gibbs, el estado de equilibrio “A” está en equilibrio débilmente estable. La configuración “B” se encuentra en equilibrio inestable y la configuración “C” está en equilibrio fuertemente estable.

Los estados de equilibrio metaestables son estados de equilibrio que aparecen en un periodo considerable de tiempo, comúnmente asociados con transformaciones de estado lentas y son causados por fluctuaciones térmicas (Barret, 1973). En otras palabras, los estados de equilibrio “A”, “B” y “C” son arreglos de átomos acomodados de distinta manera conforme al estado de equilibrio, manteniendo un estado de mínima energía y cumpliendo con la Ecuación (3.3).

### 3.2 La energía libre de Gibbs en aleaciones binarias

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

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

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

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

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

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

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  $X_B$ .

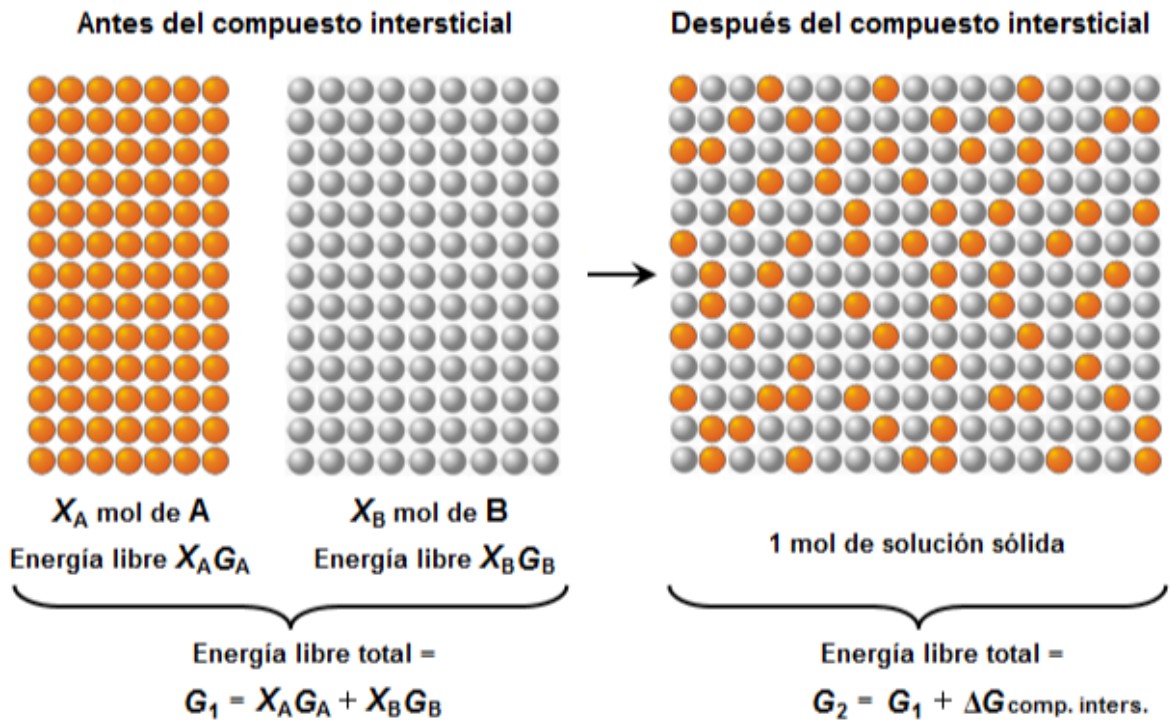


Figura 3.2. Energía libre del compuesto intersticial.

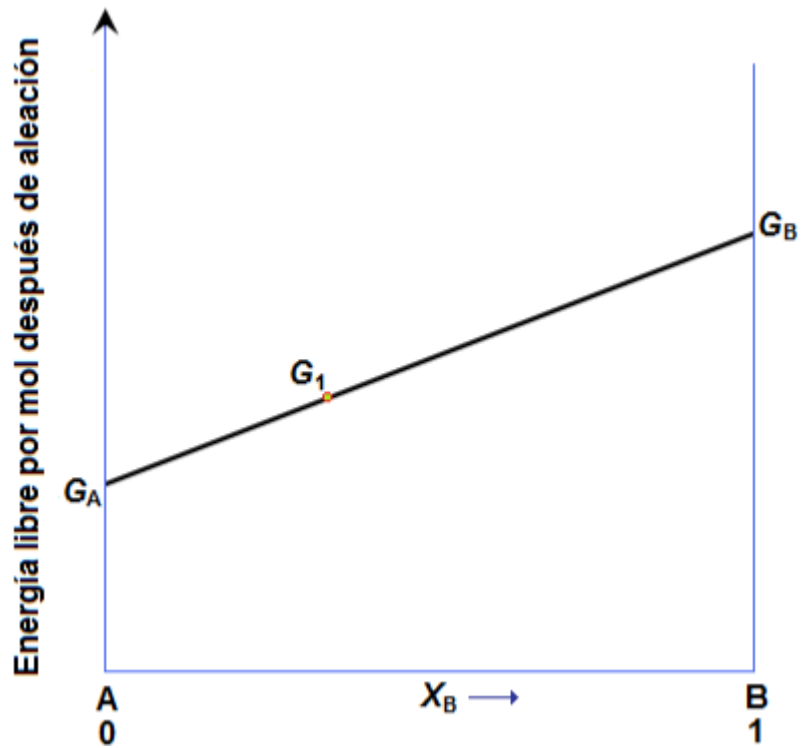


Figura 3.3. Variación de  $G_1$  con composición  $X_A$  ó  $X_B$ .

Para todas las composiciones  $G_1$  se encuentra en la línea recta de la Figura (3.3) entre  $G_A$  y  $G_B$ . La energía libre no permanecerá constante hasta que se homogenice y sea una solución sólida  $G_2$  y se exprese de la siguiente forma:

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

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

$$G_1 = H_1 - TS_1 \dots (3.7)$$

y

$$G_2 = H_2 - TS_2 \dots (3.8)$$

Considerando:

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

y

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

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

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



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

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

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

$$S = k_B \ln \Omega \dots (3.13)$$

Donde  $k_B = (R / N_a)$  es la constante de Boltzmann<sup>11</sup> y  $\Omega$  es el número de estados accesibles al sistema (Cuesta, 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>11</sup>Constante de Boltzmann. Es la constante física que relaciona la temperatura absoluta y energía,  $R$  representa la constante universal de los gases ideales.

En la 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:

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

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)

$$N_A = X_A N_a \dots (3.15)$$

y

$$N_B = X_B N_a \dots (3.16)$$

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

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

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

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

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

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

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

Posteriormente, se obtiene:

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

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

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

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

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

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:

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

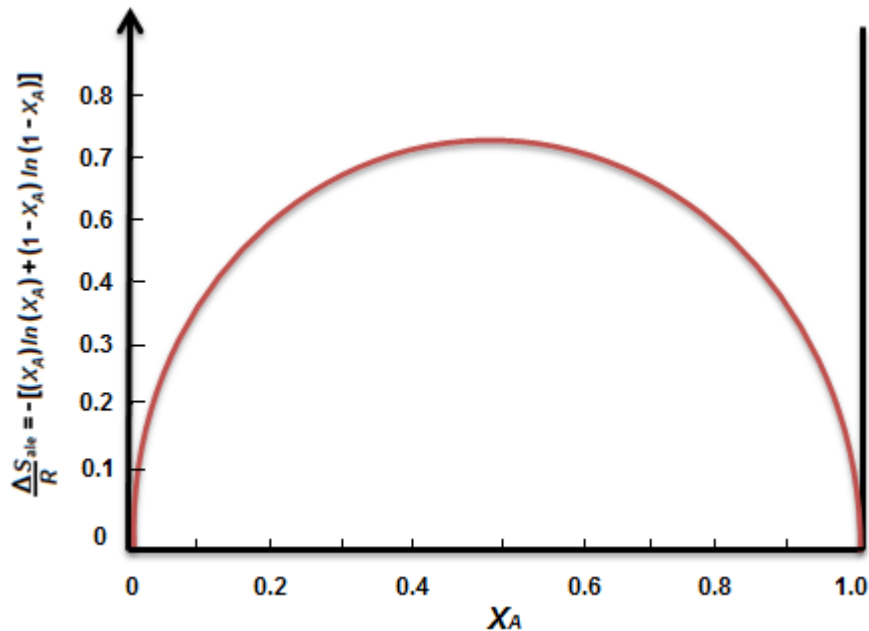
Reescribiendo la Ecuación (3.22) a partir de la Ecuación (3.4) se obtiene:

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

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:

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

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.



**Figura 3.4.**  $\Delta S_{\text{comp.inters.}}$  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:

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

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:

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

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:

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

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:

$$\delta G = [H_v - TS_v + RT \ln(X_v)] \delta n_v / N_a \dots (3.30)$$

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

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

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:

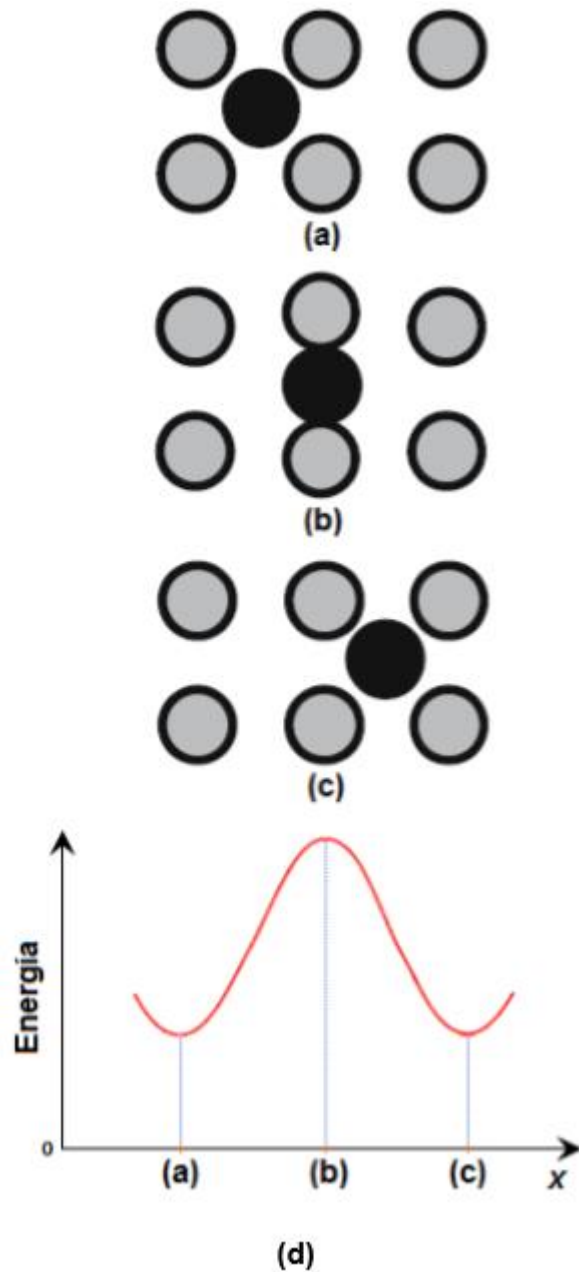
$$X_v^e = \exp(-G / RT) \dots (3.32)$$

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

### 3.3 Determinación de la frecuencia de saltos $w$

La frecuencia de saltos de un átomo a un sitio vacante adyacente se representa en la Figura (3.5), 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 3.5.** (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 (3.5). Para obtener el número de átomos difundidos es necesario multiplicar el número de “complejos activados” ( $n_m$ ) o también se nombran como regiones donde el átomo se encuentra a la mitad del camino (B) entre los puntos (A) y (C) por la velocidad promedio de los átomos moviéndose por el punto medio  $\bar{v}$ , dividido por el ancho de la barrera o punto medio  $\delta$ . 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, 1952; Flynn, 1972). El átomo se mueve suavemente del punto inicial (A) al punto medio (B), permitiendo que los átomos vecinos se reacomoden continuamente. El trabajo hecho en este proceso irreversible<sup>12</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:

---

<sup>12</sup>Irreversible, procesos termodinámicos no reversibles en el tiempo. Desde esta perspectiva termodinámica, todos los procesos naturales son irreversibles.

$$G_m = H_m - TS_m \dots (3.33)$$

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:

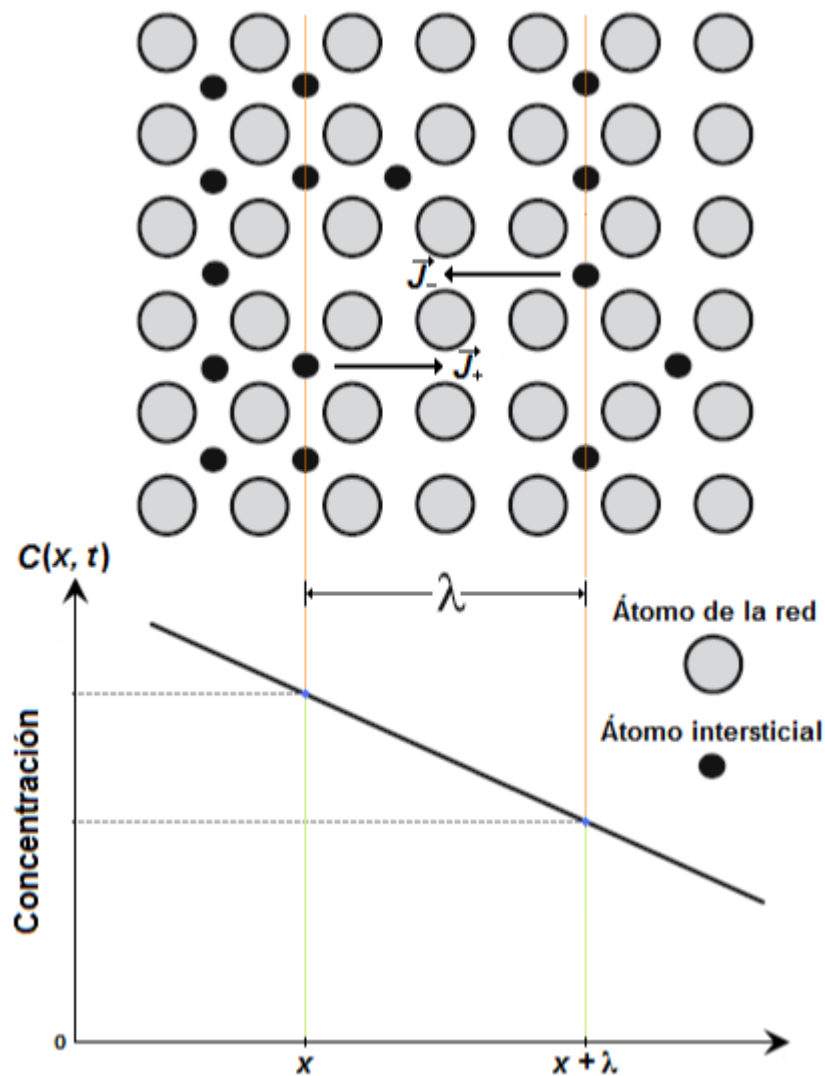
$$n_m / X = X_m = \exp[(-H_m + TS_m) / RT] = \exp(-G_m / RT) \dots (3.34)$$

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  $v$  con la cual los átomos desde el punto (A) llegan al punto (C). Un análisis más completo muestra que  $v$  es del orden del promedio de la frecuencia vibracional de un átomo alrededor de su posición de equilibrio. Por lo tanto, de  $X$  átomos  $n_m v$  saltaran de una posición dada (A) a una posición vacante por segundo (C). Si esto se cumple, el promedio de la frecuencia de saltos para cualquier átomo dado será:

$$vn_v / X = w = v \exp(-G_m / RT) \dots (3.35)$$

### 3.4 Relación de saltos atómicos con el coeficiente de difusión

Suponiendo una solución sólida diluida en la que los átomos del metal base (átomos sustitucionales/disolvente) se hayan dispuestos formando una red cúbica simple junto con los átomos del soluto (átomos intersticiales) sin producir distorsión alguna en la red y presentando una concentración  $C(x,t)$  (cantidad/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 (3.6)).



**Figura 3.6.** Representación esquemática de la difusión unidireccional de átomos en una red cristalina.

La distancia de salto  $\alpha$  (ver Figura (3.6)) es una constante igual al parámetro de red (el parámetro de red es la distancia constante entre celdas unitarias en una estructura cristalina (Montes, 2009; Callister, 2007; Kittel, 1997)). Las estructuras en tres dimensiones tienen tres parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$ . En el caso del ejemplo anterior, las redes cúbicas poseen todos sus parámetros iguales  $a=b=c$ . Considerando la frecuencia de saltos, se introducen las siguientes definiciones:

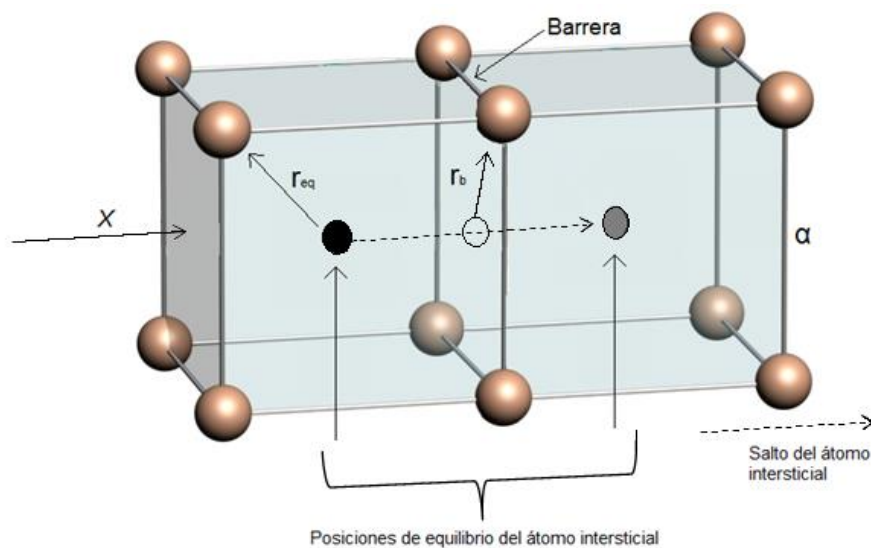
$\Gamma$  = frecuencia de saltos (en alguna dirección).

$\beta$  = 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:

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

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 (3.7)), este término se le conoce como factor de Boltzmann (Kittel, 1973; Cuentos Cuánticos, 2011).



**Figura 3.7.** 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 (3.6)), manejan un flujo en dirección positiva, es decir:

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

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

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

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:

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

Pero

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

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:

$$C(x+\alpha, t) = C(x, t) + \frac{1}{1!} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} (x+\alpha-x) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} (x+\alpha-x)^2 + \dots (3.41)$$

$$= C(x, t) + \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \alpha.$$

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

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

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

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

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:

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

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:

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

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

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

Por lo tanto, se produce:

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

La Ecuación (3.47) es idéntica a la que propuso Adolf Fick en 1855 ([Barroso, 2014](#); [Fick, 1855](#)), dónde la letra  $D$  se conoce como el coeficiente de difusión que tiene unidades de  $[m^2s^{-1}]$ . Las unidades para  $\vec{J}$  son [cantidad  $m^2s^{-1}$ ] 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 entalpia 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:

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

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

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

En la Ecuación anterior

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

y

$$Q = H_m \dots (3.51)$$

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>13</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, 2008).

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

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

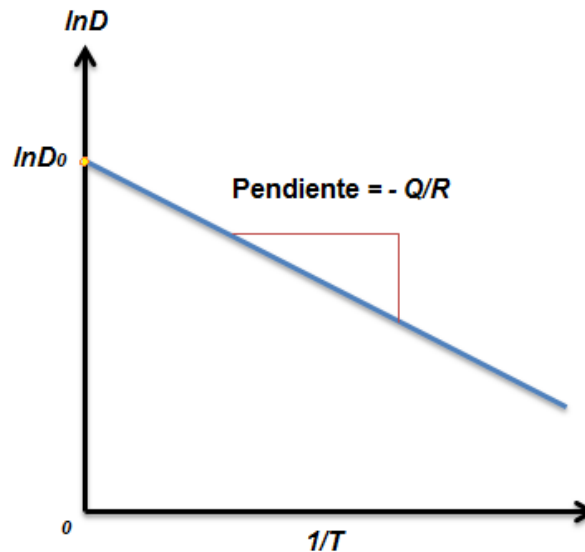
---

<sup>13</sup>Energía de activación, es la energía mínima necesaria para producir un movimiento de un átomo.



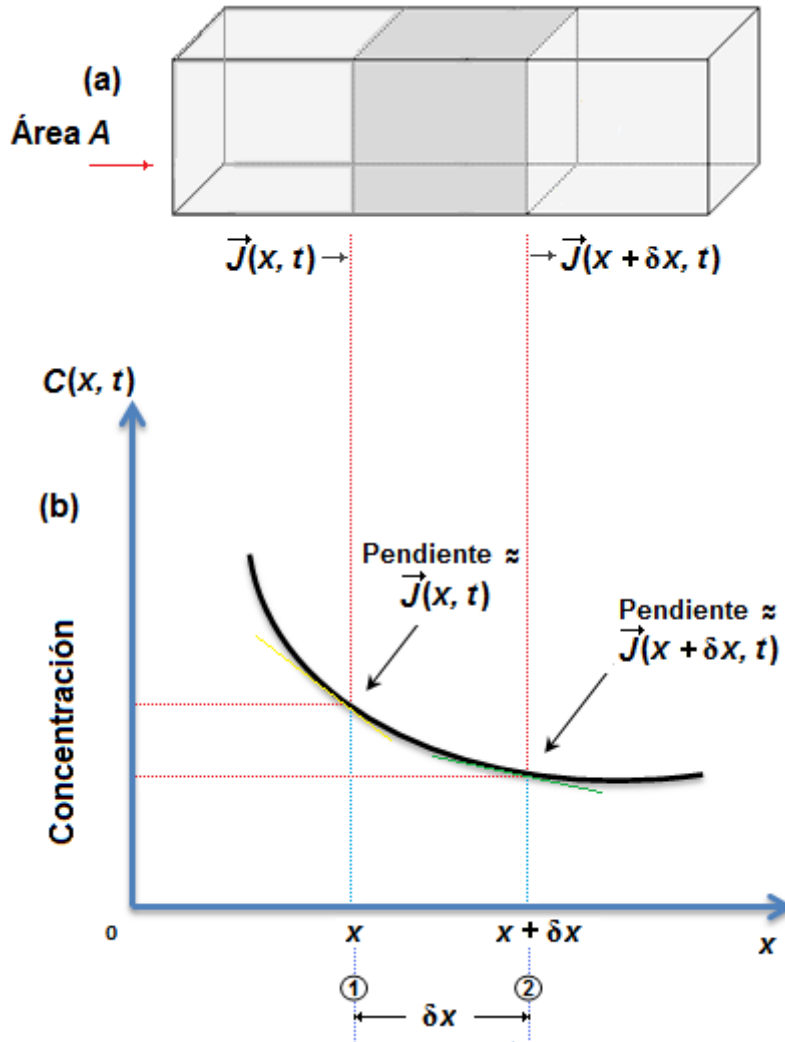
Los términos  $D_0$ ,  $Q$  y  $R$  son constantes, por lo tanto la expresión anterior adquiere la forma de la ecuación de una recta:

$$y(x) = mx + b \dots (3.53)$$



**Figura 3.8.** 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 (3.8). Cuando la concentración depende de la posición y tiempo, la primera Ley de Fick deja de ser viable por lo que es necesario utilizar la segunda Ley de Fick. Por simplicidad, se considera que el perfil de concentración depende de  $x$  y  $t$  como se muestra en la Figura (3.9) (b). El flujo en algún punto a lo largo del eje  $x$  dependerá del valor local de  $D$  y  $\partial C(x,t)/\partial x$ . Para calcular la variación de la concentración respecto al tiempo, se considera una sección del material con área  $A$  y un espesor  $\delta x$  como se muestra en la Figura (3.9) (a).



**Figura 3.9.** 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  $\vec{J}(x,t)A\delta t$ . La cantidad de átomos que salen de la muestra en el plano (2) durante el mismo intervalo de tiempo  $\delta t$  será igual a  $\vec{J}(x+\delta x,t)A\delta t$ . Como se observa en la Figura (3.9), la cantidad de átomos que se difunden es mucho mayor en el plano  $x, \vec{J}(x,t)$  que el plano  $x+\delta x, \vec{J}(x+\delta x,t)$ , por lo tanto, la diferencia de átomos que cruzan de (1) a (2) se acumula en un volumen representado por  $A\delta x$ . Una manera de expresarlo matemáticamente es la siguiente:

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

O también se puede expresar de la siguiente manera:

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

En la Figura (3.9) se presenta el perfil de concentración en la dirección  $x$ , en cualquier punto de la curva, la derivada parcial  $(\partial C(x,t) / \partial t)$  es proporcional al flujo específico. Si  $\delta x$  tiene un valor pequeño, se relaciona  $\vec{J}(x,\delta x,t)$  a  $\vec{J}(x,t)$  de la siguiente forma:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 3.5 Conclusiones

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

En el caso de los sólidos, el movimiento de los átomos se origina a partir de las vibraciones térmicas y de esta manera ocurre el fenómeno de difusión. Este tipo de difusión ocurre tanto en metales como en compuestos intersticiales y se puede observar en el crecimiento de las fases en los tratamientos termoquímicos.

Finalmente, se han deducido las leyes de Fick, las cuales son las leyes que gobiernan los procesos de transferencia de masa, así mismo, la relación de Arrhenius. Originando una mejor comprensión de los mecanismos de difusión en sólidos a partir de la teoría de trayectoria aleatoria.

## Referencias

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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)

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



## Capítulo 4 Estudio de la cinética de crecimiento de los boruros de hierro en la superficie del acero AISI O1

En el presente Capítulo la difusión de boro en las capas superficiales del acero borurado AISI O1, se estimó la cinética de crecimiento de las capas  $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrato, a partir de cinco modelos de difusión. La borurización del acero AISI O1 se realizó de acuerdo con la técnica de borurización en polvo (empaquetamiento en caja) en un rango de temperaturas de 1123-1273 K, con tiempos de tratamiento de 2-8h. En el primer modelo se asume que el crecimiento de las capas boruradas obedecen la ley de crecimiento parabólico ( $v^2 = 4D_{\text{Fe}_2\text{B}}\varepsilon^2t$ ). En el segundo modelo, se propone el método del análisis dimensional para obtener una expresión para el espesor de la capa boruradas como una función de los parámetros involucrados en el proceso de borurización. En el tercer modelo, no se considera la influencia del tiempo (modelo estacionario) en el perfil de concentración de boro a lo largo de la capa borurada ( $C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x)$ ). En el cuarto modelo, se considera la influencia del tiempo (modelo transitorio) en el perfil de concentración de boro a lo largo de la capa borurada ( $C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t)$ ). En el quinto modelo de difusión, no se considera un perfil de concentración de boro a lo largo de la capa borurada. En el sexto modelo, se resuelve la segunda ley de Fick aplicando el método integral siguiendo los pasos básicos y las condiciones a la frontera. Asimismo, para estos cuatro últimos modelos, se propone una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrato), para determinar el coeficiente de difusión del boro. Adicionalmente se empleó la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), para apreciar a detalle la formación de las capas boruradas, sobre la superficie del acero AISI O1; también se realizó Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (ERXDE) en zonas puras de capa  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Finalmente, se propone una ley de crecimiento parabólico con dependencia en el tiempo y temperatura, lo que permite optimizar y automatizar el tratamiento termoquímico de borurización.

## 4.1 Introducción

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

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

## 4.2 Caso estacionario

En el modelo de difusión se describen las etapas involucradas a lo largo del proceso de borurización en polvo, iniciando, con el crecimiento de la capa  $\text{Fe}_2\text{B}$  en la superficie del substrato, posteriormente, realizando un balance de masa en la interface de crecimiento ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrato) debido a la diferencia notable de concentraciones. El modelo de difusión estacionario describe como crece la capa  $\text{Fe}_2\text{B}$  en la superficie del substrato sin la consideración del tiempo ( $t=0$ ). Al iniciar el proceso de borurización en el tiempo cero, como se muestra en la Figura (4.1), tanto el substrato como el polvo de borurización (carburo de silicio, tetraflouoroborato de potasio y carburo de boro) están en contacto directo y aun no existe un crecimiento de capa.

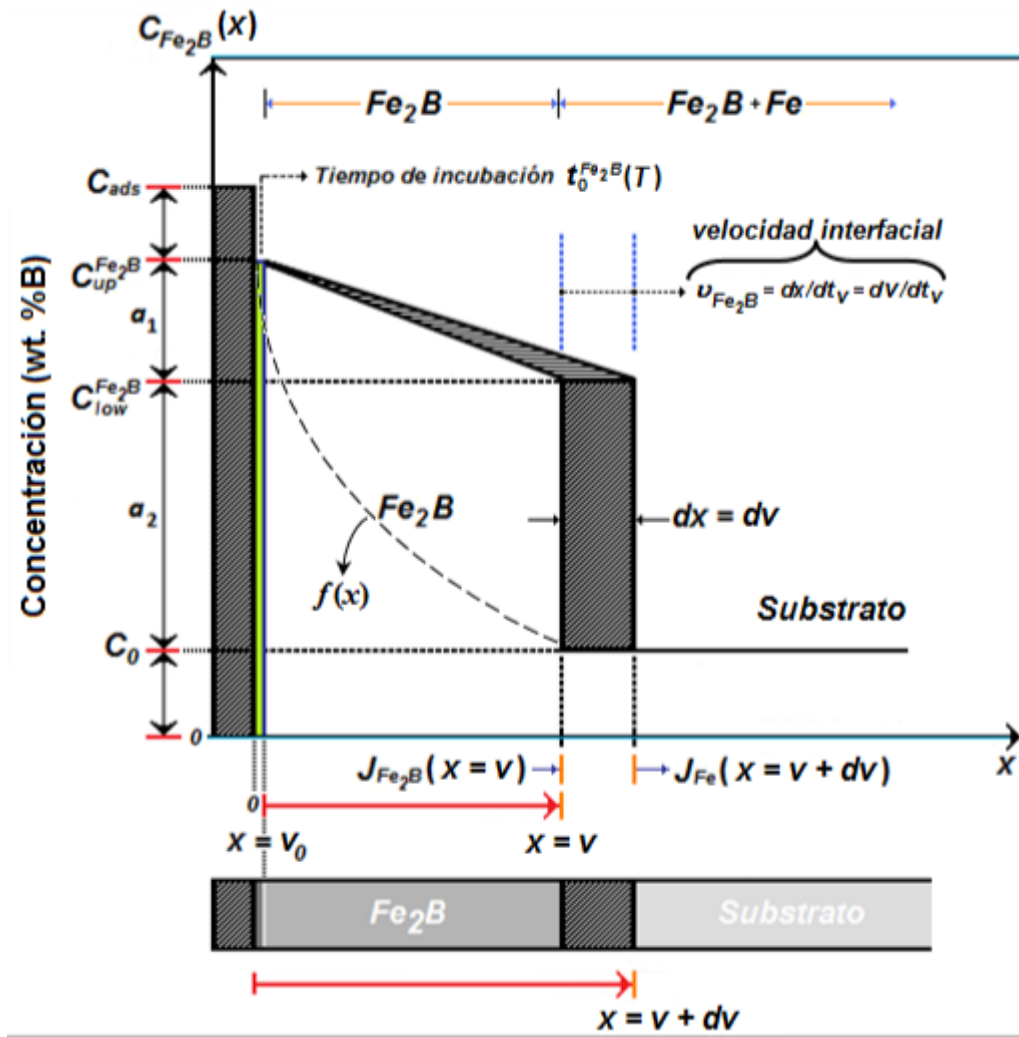
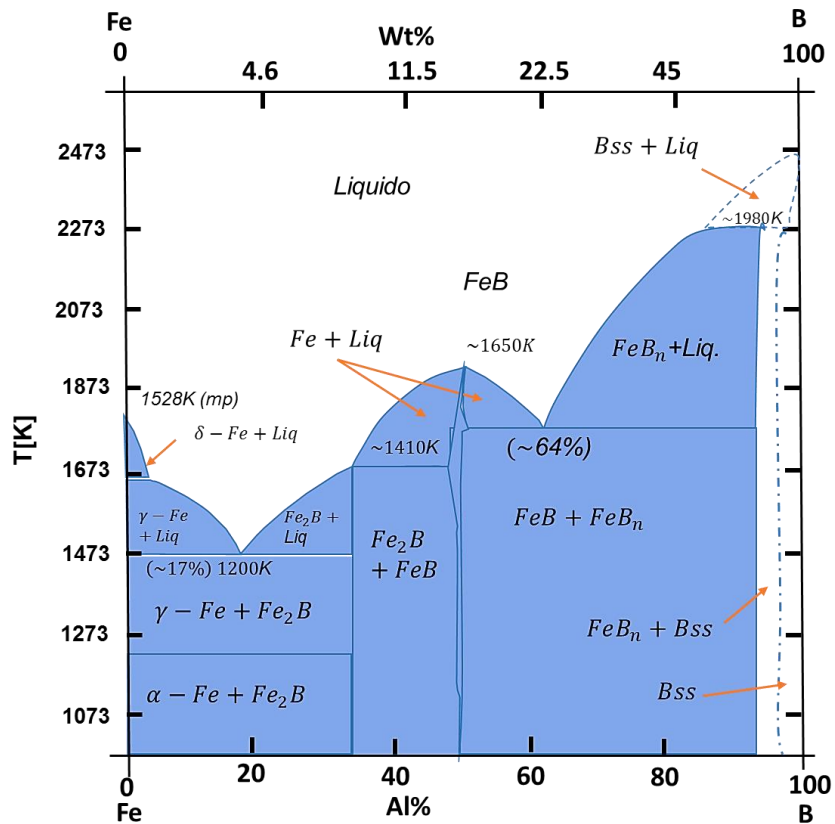


Figura 4.1. Perfil de concentración de boro en la capa  $Fe_2B$ .

Para iniciar el crecimiento de capa debe existir un tiempo de incubación ( $t_0^{Fe_2B}$ ), el cual inicia en ( $t=0$ ) y termina en  $t_0^{Fe_2B}$  (ver Figura (4.1)). Una vez que la incubación termina, inicia el proceso de crecimiento de la capa  $Fe_2B$  desde la superficie del substrato y manejando una concentración de boro  $C_{up}^{Fe_2B}$  hacia el interior del substrato, finalizando con una concentración de boro  $C_{low}^{Fe_2B}$ . De tal modo que la capa  $Fe_2B$  obtiene un espesor ( $v$ ) donde la concentración de boro es mayor en la superficie que en el interior del substrato. El término  $C_{ads}^B$  representa la concentración efectiva de boro.



**Figura 4.2.** Diagrama de fases hierro-boro.

El diagrama de fase Fe-B que se muestra en la Figura 4.2, muestra la transformación de hierro respecto a los átomos de boro. En la zona izquierda muestra como los átomos de boro se van difundiendo en el sustrato (hierro) para formar  $\alpha$ -Fe-  $Fe_2B$ . La fase  $Fe_2B$  formada en la superficie presenta un porcentaje de 8.83 de peso en boro (Tapia Quintero, 2010). Para determinar los coeficientes de difusión ( $D_{Fe_2B}$ ) es necesario conocer las condiciones a la frontera que se manejan en el perfil de crecimiento de la capa  $Fe_2B$  las cuales son:

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 de frontera para el perfil de concentración ( $C_{Fe_2B}(x)$ ) son (ver Figura 4.1):

$$C_{Fe_2B}(x = v_0 \approx 0) = C_{up}^{Fe_2B} \dots (4.1)$$

(la concentración superficial se mantiene constante), para  $C_{ads}^{Fe_2B} > 60 \times 10^3 \text{ molm}^{-3}$ .

$$C_{Fe_2B}(x = v, t) = C_{low}^{Fe_2B} \dots (4.2)$$

(la concentración de la interfase se mantiene constante), para  $C_{ads}^{Fe_2B} < 59.8 \times 10^3 \text{ molm}^{-3}$

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

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t)}{\partial t} = D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t)}{\partial x} \right) \dots (4.3)$$

Considerando el estado estacionario donde  $(t=0)$ , por lo tanto, la Ecuación (4.3) se transforma a una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden.

$$\frac{d^2 C_{Fe_2B}(x)}{dx^2} = 0K \quad (4.4)$$

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

$$\frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dx} = c_1 \dots (4.5)$$

Posteriormente, se aplica una segunda separación de variables y se integra la Ecuación (4.5), al realizar esta operación se determina un perfil de concentración de boro para el caso estacionario de la fase  $Fe_2B$  en función de dos constantes de integración  $c_1$  y  $c_2$ .

$$C_{Fe_2B}(x) = c_1 x + c_2 \dots (4.6)$$

Sustituyendo la condición de frontera de la Ecuación (4.1) en la ecuación del perfil de concentración de la capa  $Fe_2B$  (4.6), se obtiene  $c_2$ .

$$C_2 = C_{up}^{Fe_2B} K (4.7)$$

La sustitución de la Ecuación (4.7) en el perfil de concentración de la capa  $Fe_2B$  queda se la siguiente manera:

$$C_{Fe_2B}(x) = c_1 x + C_{up}^{Fe_2B} K (4.8)$$

Se sustituye la segunda condición de frontera de la Ecuación (4.2) en la Ecuación (4.8) y se despeja la primera constante de integración  $c_1$ .

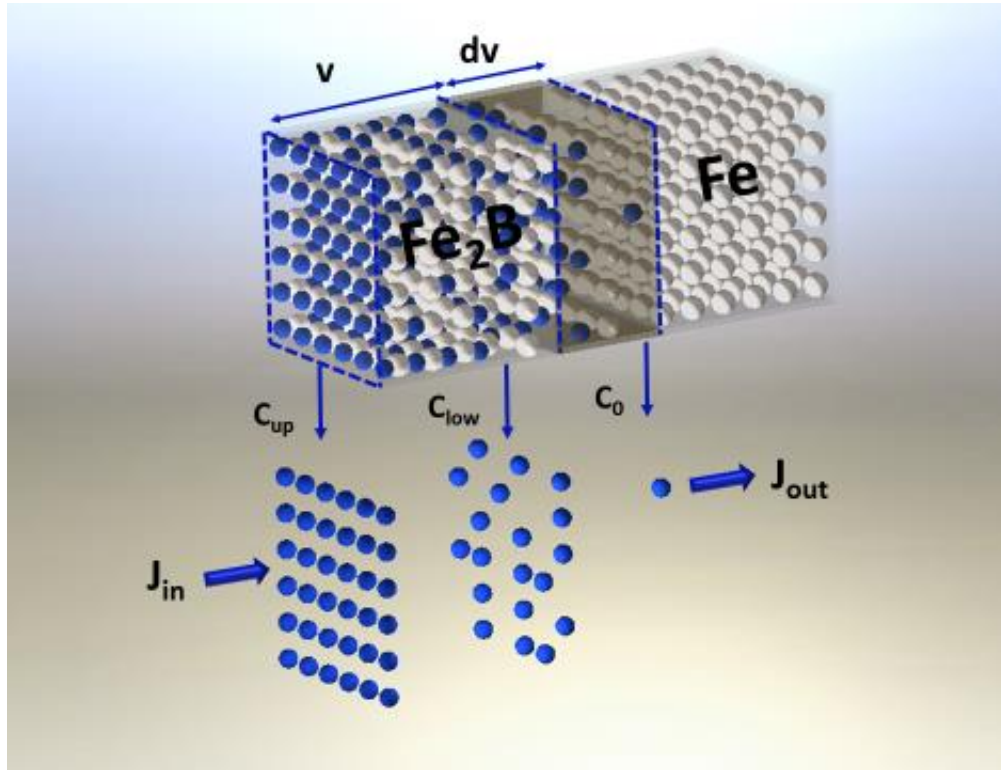
$$C_1 = \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{v} \dots (4.9)$$

Por último, el valor obtenido de la constante de integración  $c_1$ , (Ecuación (4.9)) y el valor obtenido de la constante de integración  $c_2$  (Ecuación (4.7)), se sustituyen en la Ecuación (4.6) obteniendo lo siguiente:

$$C_{Fe_2B}(x) = \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{v} x + C_{up}^{Fe_2B} \dots (4.10)$$

Una vez encontrado el perfil de crecimiento de la capa  $Fe_2B$ , se realiza una evaluación de flujos ( $J_{in}^{Fe_2B}$  y  $J_{out}^{Fe_2B}$ ) en dónde exista una diferencia notable de concentraciones. La evaluación de los flujos se denomina balance de masa el cual se aplica en una sección denominada ( $dv$ ). (Ver Figura (4.3)).





**Figura 4.3.** Flujo de átomos de boro en la interface.

En la Figura 4.3, se puede observar que el área denominada ( $dv$ ) perteneciente a una sección transversal de una probeta de acero AISI O1, es la interface entre  $Fe_2B$  y el substrato, El balance de masa se basa en la relación de los átomos de boro que entran (flujo de entrada) menos los átomos de boro que salen (flujo de salida) donde ambos flujos se evalúan de la siguiente manera:

$$J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v} \dots(4.11)$$

$$J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv} \dots(4.12)$$

La concentración de átomos en la interface ( $dv$ ) se puede representar usando las Ecuaciones (4.11) y (4.12). Donde  $dv/dt$ , se refiere a la velocidad de crecimiento del espesor de capa respecto al tiempo. La razón por la cual se multiplica la concentración por la velocidad de crecimiento del espesor se puede demostrar analizando las unidades de la ecuación. Donde el flujo  $J$  se mide en  $mol/m^2s$  y la concentración  $C$  en  $mol/m^3$ , entonces.

$$J = C \frac{dv}{dt} \dots (4.15)$$

$$\frac{mol}{m^2s} = \frac{mol}{m^3} \frac{m}{s} \dots (4.16)$$

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

$$J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v} = -D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dx} \Big|_{x=v} \dots (4.17)$$

$$J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv} = -D_{Fe} \frac{dC_{Fe}(x)}{dx} \Big|_{x=v+dv} \dots (4.18)$$

Sustituyendo las Ecuaciones ((4.16) y (4.17)) en la Ecuación (4.13) se tiene:

$$J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v} = -D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dx} = \left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} \dots (4.19)$$

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

$$J_{Fe_2B}(x) = D_{Fe_2B} \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{v} \right) \dots (4.20)$$

La Ecuación (4.19) es posible sustituirla en la Ecuación (4.18) para obtener lo siguiente:

$$D_{Fe_2B} \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{v} \right) = \left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} \dots (4.21)$$

La Ecuación (4.22) es una ecuación diferencial ordinaria de primer orden. Separando términos e integrando ambos lados, se tiene:

$$\int_{v=v_0}^{v=v} v dv = 2D_{Fe_2B} \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}} \right) \int_{t=t_0}^{t=t} dt \dots (4.22)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}} \dots (4.23)$$

Una vez integrados ambos términos de la Ecuación (4.19) y despejando el espesor de capa  $v$ , para simplificar el cálculo se creó la constante  $\varepsilon$  como lo muestra la ecuación se determina la ecuación de la ley de crecimiento parabólico:

$$v^2 = 4D_{Fe_2B}\varepsilon^2 t \dots (4.24)$$

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 (4.24) de acuerdo a un comportamiento tipo Arrhenius ( $D_{Fe_2B} = D_0 e^{-Q_{Fe_2B}/RT}$ ) quedando de la siguiente manera.

$$v^2 = 4D_0\varepsilon^2 e^{-Q_{Fe_2B}/RT} t \dots (4.25)$$

### 4.3 Caso transitorio

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

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

1. Es una función Gaussiana si el número de átomos de boro es fija, es decir, los átomos de boro fueron implantados.
2. Si se cuenta con una fuente infinita de átomos de boro, la solución de la segunda ley de Fick es la función de error (J. Crank, 1975; P. Shewmon, 1989; H. Mehrer, 2007; T. H. Cohen and . E. Glicksman, 1995; M. Ortiz-Domínguez et al. 2010; Endre Süli and David Mayers, 2003).

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

$$C_{up}^{Fe_2B} = 60 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \dots (4.26)$$

$$C_{low}^{Fe_2B} = 59.8 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \dots (4.27)$$

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 4.4), cuando comienza

la formación de capas de boruros de hierro comienza a formarse y se extiende lentamente al interior del sustrato.

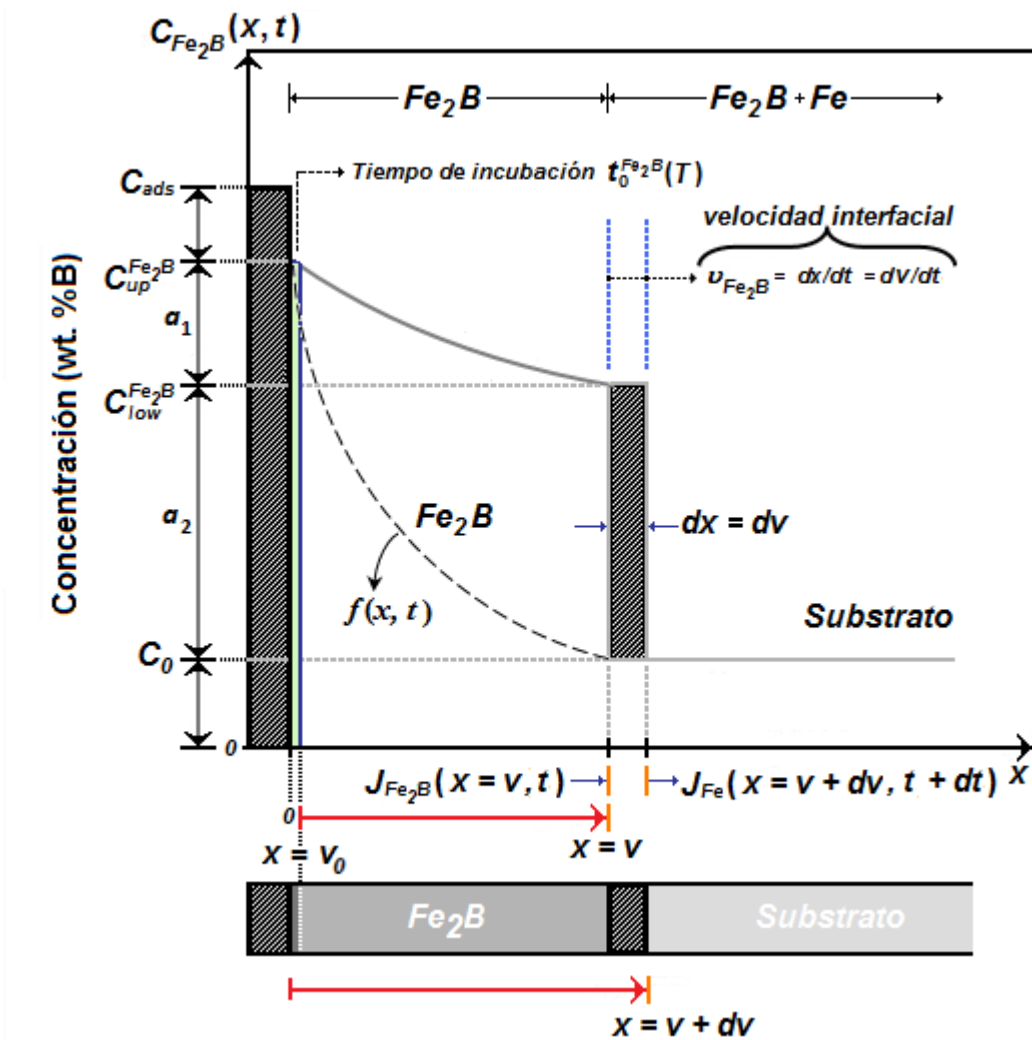


Figura 4.4. Perfil de concentración de boro en la capa  $Fe_2B$ .

La existencia del instante y del perfil inicial mencionado ( $f(x, t)$ ), son realmente una consecuencia de los procesos de incubación y coalescencia<sup>14</sup> de la fase en la etapa inicial de su gestación. Sin embargo, dado que no se tiene información más

<sup>14</sup> Capacidad de dos o más materiales de unirse en un único cuerpo.

detallada sobre la física de estos procesos que permita modelarlos matemáticamente, se ha propuesto un elemento novedoso que permite “imitar el resultado” de los procesos físicos reales, así como determinar teóricamente valores experimentalmente justificados tanto para el instante inicial  $t_0^{Fe_2B}(T)$  como para el perfil de concentración de boro disociado mencionado arriba. Este argumento novedoso, es congruente con la observación experimental de la existencia de un valor umbral de concentración superficial a partir del cual comienza a generarse las capas de boruros.

La consideración física en la cual se sustituyen los complejos procesos subyacentes en la etapa inicial del proceso de borurización, consiste en suponer que, desde el instante inicial  $t = 0$ , hasta el  $t_0^{Fe_2B}(T)$  en que se alcanza el umbral superficial requerido de concentración  $C_{up}^{Fe_2B}$ , formando una pequeña película base ( $v_0$ ) de unos cuantos nanómetros de espesor ( $\approx 5$  nm) en la fase  $Fe_2B$ , ocurre un proceso de transporte de boro en la austenita<sup>15</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 O1. 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

---

<sup>15</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.

manera que las condiciones inicial y las de frontera para  $C_{Fe_2B}(x,t)$  son (ver Figura 4.4):

$$t'=0, 0 \leq x \leq \infty, \text{ se tiene que: } C_{Fe_2B}(x, t=t'=0) = C_0 \dots (4.28)$$

$$C_{Fe_2B}(x = v_0 \approx 0, t = t_0^{Fe_2B}(T)) = C_{up}^{Fe_2B} \dots (4.29)$$

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

$$C_{Fe_2B}(x = v, t) = C_{low}^{Fe_2B} \dots (4.30)$$

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

$C_{up}^{Fe_2B}$  representa el límite superior de concentración de boro en la capa  $Fe_2B$ ,  $C_{low}^{Fe_2B}$  es el límite inferior de concentración de boro en la capa  $Fe_2B$ ,  $t$  representa el tiempo de tratamiento (s),  $t$  se refiere al tiempo efectivo de formación de la fase  $Fe_2B$  (s),  $t_0^{Fe_2B}(T)$  es el tiempo de incubación del boruro con función de la temperatura (s),  $T$  representa la temperatura de tratamiento (K),  $v$  es la profundidad de la capa (m) y  $v_0$  representa una película base en la etapa de nucleación de unos nanómetros de espesor ( $\approx 5$  nm), la cual puede ser considerada cero ( $v_0 \approx 0$ ) en comparación con el espesor de la capa borurada ( $v$ ). El término  $C_{ads}^{Fe_2B}$  representa la concentración de boro adsorbido en la superficie del material (ver Figura 4.4).



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) (ver Ecuación (4.3)).

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial t} = D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \right) \dots (4.3)$$

La Ecuación (4.3) se denomina segunda ley de Fick. Si el coeficiente de difusión es independiente de la composición, la cual debe comprobarse para cada situación particular de difusión, las soluciones de esta expresión (concentración en función de la posición y el tiempo) se consiguen especificando condiciones límites físicamente significativas. Un conjunto de estas condiciones fueron dadas por [J. Crank, 1975](#).

En la práctica, una solución sólida importante es la de un sólido semiinfinito cuya concentración superficial se mantiene constante. Frecuentemente, la sustancia que difunde es un gas, cuya expresión parcial se mantiene constante. La Ecuación (4.3) puede ser transformada a una ecuación diferencial ordinaria introduciendo la variable de similitud de Boltzman  $\eta$ , obtenida de la misma Ecuación (4.3), haciendo la siguiente aproximación transformando de parciales a deltas:

$$\frac{\Delta C_{Fe_2B}(x,t)}{\Delta t} \approx D_{Fe_2B} \frac{\Delta C_{Fe_2B}(x,t)}{\Delta x^2} \dots (4.31)$$

De la Ecuación (4.31), se define el valor de los deltas ( $\Delta x, \Delta t$ ) y se produce lo siguiente:

$$x \approx D_{Fe_2B}^{1/2} t^{1/2} \dots (4.32)$$

Definiendo la variable de similaridad para la transferencia de masa en un sólido semiinfinito, se define a partir de la Ecuación (4.32) como:

$$\eta(x, t) = \frac{x}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \dots (4.33)$$

La primera derivada espacial que aparece en la Ecuación (4.3), se puede transformar usando la diferenciación de la regla de la cadena como:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial x} = \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \dots (4.34)$$

La correspondiente derivada temporal en la Ecuación (4.3) se transforma similarmente como:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial t} = \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{x}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}t} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \dots (4.35)$$

Otra forma de interpretar la Ecuación (4.35) es la siguiente:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial t} = \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\eta}{2t} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \dots (4.36)$$

En el lado derecho de la Ecuación (4.3) también puede ser escrito en términos de  $\eta$  utilizando la regla de la cadena,

$$D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \right) = D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} \left( \frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \right) \dots (4.37)$$

Donde

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \dots (4.38)$$

Sustituyendo la Ecuación (4.38) en (4.37), se produce lo siguiente:

$$D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \right) = D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \left( \frac{1}{2(D_{Fe_2B}t)^{1/2}} \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \right) \dots (4.39)$$

Las Ecuaciones (4.35) y (4.39) se combinan para formar una ecuación diferencial ordinaria,

$$-2\eta \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} = \frac{d^2 C_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta^2} \dots (4.40)$$

Para resolver la Ecuación (4.40), se define una nueva variable,  $w$ , como sigue:

$$w \equiv \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} \dots (4.41)$$

Si la Ecuación (4.41) es situada en la Ecuación (4.40), se reduce el orden de segundo a primer orden con  $w$ ,

$$\frac{dw}{d\eta} = -2\eta w \dots (4.42)$$

Las variables de la Ecuación (4.42), pueden separarse y ser integradas como

$$\int \frac{dw}{w} = -2 \int \eta d\eta \dots (4.43)$$

Llevando a cabo la integración de la Ecuación (4.43), se produce la siguiente solución

$$\ln w = -\eta^2 + \ln a \dots (4.44)$$

La Ecuación (4.44) puede resolverse para  $w$ :

$$w = a \exp(-\eta^2) \dots (4.45)$$

Combinando las Ecuaciones (4.41) y (4.45) se produce

$$\frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} = a \exp(-\eta^2) \dots (4.46)$$

La Ecuación (4.46) es todavía otra ecuación diferencial de primer orden para la concentración, pero expresada en términos de la variable de similitud. Sin embargo, en la Ecuación (4.46), las variables pueden separarse e integrarse como:

$$\int_A^{C_{Fe_2B}(\eta)} dC_{Fe_2B}(\eta) = a \int_0^\eta \exp(-\eta^2) d\eta \dots (4.47)$$

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 (4.47) por  $(\pi^{1/2}/2)(2/\pi^{1/2})$ , queda lo siguiente:

$$\int_A^{C_{Fe_2B}} dC_{Fe_2B}(\eta) = a \left( \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \int_0^\eta \exp(-\eta) d\eta \dots (4.48)$$

Y a partir de la siguiente definición

$$\operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4D_{Fe_2B}t}} \right) = \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}} \exp(-\eta) d\eta \dots (4.49)$$

Sustituyendo la ecuación (4.49) en (4.48), se obtiene:

$$C_{Fe_2B}(x,t) = A + B \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \right) \dots (4.50)$$

Donde  $B = a\sqrt{\pi/2}$ . La Ecuación (4.50) representa el perfil de concentración de la capa  $Fe_2B$ , además de ser la solución a la Segunda Ley de Difusión de Fick. Imponiendo la condición de frontera de la Ecuación (4.29) en la solución de la Ecuación (4.50), se determina la constante  $A$  de integración como:

$$A = C_{up}^{Fe_2B} \dots (4.51)$$

Y entonces la solución de difusión es:

$$C_{Fe_2B}(x,t) = C_{up}^{Fe_2B} + B \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \right) \dots (4.51)$$

La segunda condición de frontera de la Ecuación (4.30), se impone en la Ecuación (4.51), para determinar la segunda constante,  $B$ :

$$B = \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf} \left( \frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \right)} \dots (4.52)$$

Conociendo los valores de la constante  $B$  se sustituye en la Ecuación (4.51) y finalmente el perfil de concentración del boro en la fase  $Fe_2B$  es:

$$C_{Fe_2B}(x,t) = C_{up}^{Fe_2B} + \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right) \dots (4.53)$$

La Ecuación (4.53) demuestra la relación entre concentración, posición y tiempo, siempre que  $C_{Fe_2B}(x,t)$ , una función del parámetro adimensional  $x/\sqrt{D_{Fe_2B}t}$ , se pueda determinar en un tiempo y en una posición fija y sean conocidos los parámetros  $C_{up}^{Fe_2B}$ ,  $C_{low}^{Fe_2B}$  y  $D_{Fe_2B}$ .

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

- (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>16</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.

---

<sup>16</sup> El término periodo de *incubación* significa: **Tiempo** que transcurre entre la formación de los primeros boruros de hierro y la formación de una capa delgada superficial de unos cuantos nanómetros de espesor ( $v_0$ ).

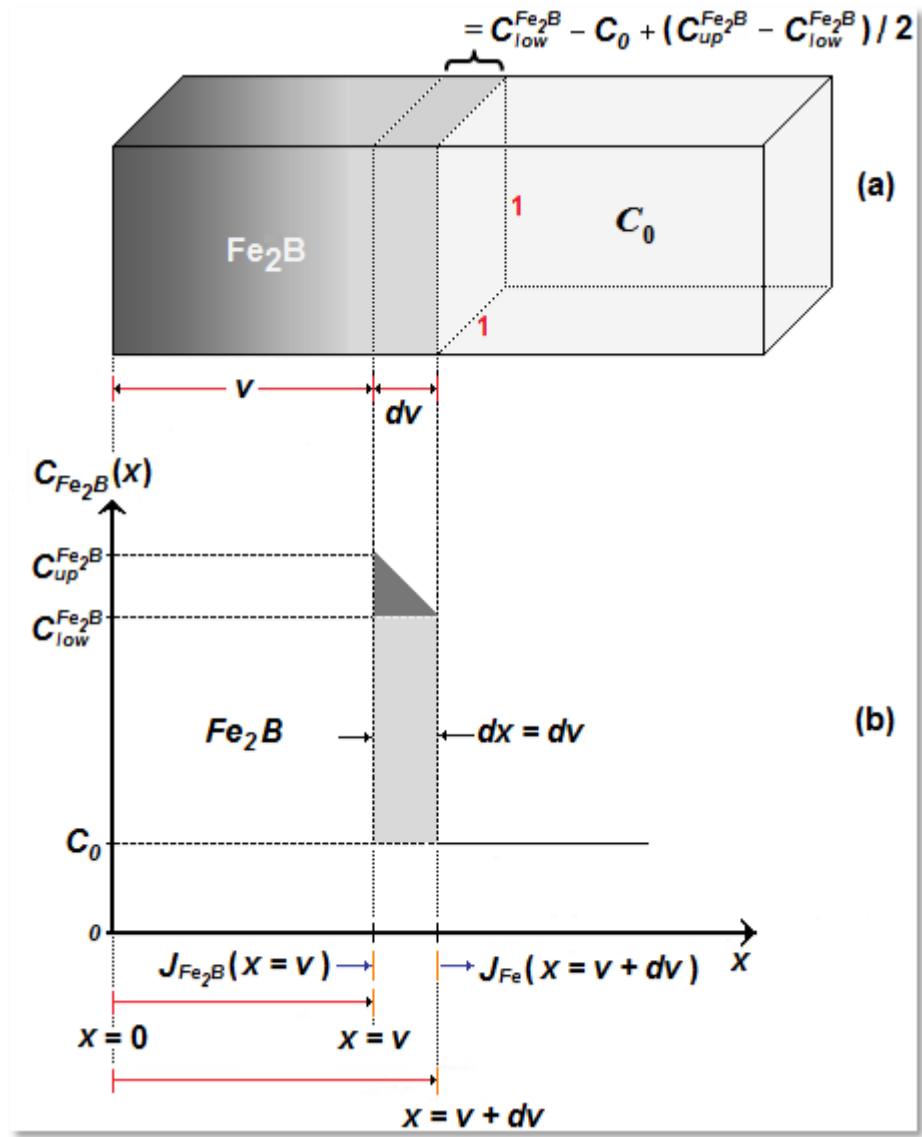
(vi) La cinética de crecimiento es controlada por la difusión de átomos de boro en la formación de la capa  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

(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.





**Figura 4.5.** Balance de masa en la interfase de crecimiento  $Fe_2B$ /substrato.

- (x) La temperatura en cada punto de la muestra es idéntica durante todo el proceso.
- (xi) El medio borurante no varía con el tiempo.
- (xii) Las capas boruradas obedecen la ley de crecimiento parabólico.

Posteriormente se realiza un balance de masa en la sección transversal de la probeta ( $dv$ ) en el que se considera el flujo de átomos desde  $C_{low}^{Fe_2B}$ , hasta  $C_0$  en un tiempo determinado ( $dt$ ) (ver Figura 4.5)

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

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} = J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v,t} - J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv,t+dt} \dots(4.54)$$

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

$$J_{in}^{Fe_2B} (x = v, t = t) = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=v,t=t} \dots(4.55)$$

$$J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv,t+dt} = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t)}{\partial x} \dots(4.56)$$

Se sabe que el flujo de salida tiene un valor cercano a cero debido a la poca concentración de átomos de boro encontrada en el substrato por lo cual el flujo de salida es igual a cero ( $J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv,t+dt} = 0$ ). Sustituyendo la Ecuación (4.55) en la Ecuación (4.54), se produce:

$$J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v,t} = D_{Fe_2B} \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right)} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \exp\left(-\frac{v^2}{4D_{Fe_2B}t}\right) \dots(4.57)$$

Combinando las Ecuaciones (4.54) y (4.57) se obtiene lo siguiente:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2}\right) \frac{dv}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right)} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \exp\left(-\frac{v^2}{4D_{Fe_2B}t}\right) \dots(4.58)$$

Al obtener la Ecuación (4.58), el siguiente paso es asumir que el crecimiento de los boruros se comporta de acuerdo a la Ley de Crecimiento Parabólico (ver Ecuación (4.24)):

$$v^2 = 4D_{Fe_2B}\varepsilon^2 t \dots(4.24)$$

Al sustituir la Ecuación (4.24) en el lado derecho de la Ecuación (4.58) obtenemos:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2}\right) \frac{dv}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{2\varepsilon D_{Fe_2B}^{1/2} t^{1/2}}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right)} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \frac{1}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}} \exp\left(-\frac{4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}t}{4D_{Fe_2B}t}\right) \dots(4.59)$$

Al reducir términos en la Ecuación (4.59) se muestra:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2}\right) \frac{dv}{dt} = D_{Fe_2B}^{1/2} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}(\varepsilon)}\right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi t}}\right) \exp(-\varepsilon^2) \dots(4.60)$$

Sustituyendo la Ecuación (4.24) en el lado izquierdo de la Ecuación (4.60).

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{2\varepsilon D_{Fe_2B}^{1/2}}{2t^{1/2}} = D_{Fe_2B}^{1/2} \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{erf(\varepsilon_{Fe_2B})} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \right) \exp(-\varepsilon^2) \dots (4.61)$$

Reduciendo los términos de la Ecuación (4.61) se obtiene:

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \varepsilon = \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{erf(\varepsilon)} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) \exp(-\varepsilon^2) \dots (4.62)$$

Para encontrar el valor de épsilon ( $\varepsilon$ ) es necesario utilizar un método numérico, al encontrar el valor mencionado, se debe elevar al cuadrado de acuerdo a lo que nos indica la Ley de Crecimiento Parabólico (Ecuación (4.24) para poder graficar el espesor de capa  $Fe_2B$  contra el tiempo ( $v^2$  vs.  $t$ ) y de este modo encontrar un coeficiente de difusión ( $D_{Fe_2B}$ ) generalizado a partir de un comportamiento tipo Arrhenius.

Para encontrar el valor del parámetro de crecimiento  $\varepsilon^2$  de la fase  $Fe_2B$  se debe resolver la Ecuación (4.62) usando el método numérico de Newton-Raphson. Los métodos numéricos son técnicas mediante las cuales es posible plantear soluciones a problemas matemáticos, combinando dos herramientas muy importantes en la actualidad, las matemáticas y los equipos de cómputo, que han desplazado el análisis matemático clásico en las aplicaciones industriales y la investigación.

El método Newton-Raphson también, es el mejor para la solución de ecuaciones algebraicas no lineales, es ampliamente conocido, muy fácil de implementar para

llegar a las raíces de la ecuación, además que se presta para su implementación en computadora. El método se basa en expandir en serie de Taylor la función  $f(x_n)$  en las cercanías de una de las raíces de la ecuación la cual se denomina  $x_n$ .

$$f(x+h) = f(x_n) + h \cdot f'(x_n) + \frac{h^2}{2!} f''(x_n) + \dots (4.63)$$

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

$$f(x+h) = f(x_n) + h \cdot f'(x_n) \dots (4.64)$$

Si ahora aplicamos la Ecuación (4.64) al punto en donde se localiza una raíz de la función, la cual se indica por  $r$ , se obtiene que:

$$f(r) = f(x_n) + h \cdot f'(x_n) = 0 \dots (4.65)$$

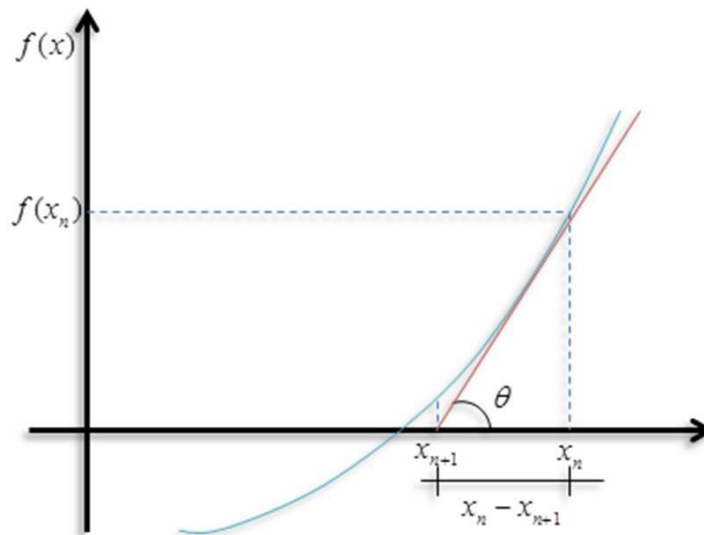
Se despeja  $h$  para obtener

$$h = \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \dots (4.66)$$

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

$$x_{n-1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \dots (4.67)$$

Y esta es la ecuación del método con la que se obtendrán las nuevas aproximaciones. Este método también conocido como método de las tangentes se puede deducir gráficamente, y el principio de funcionamiento es el siguiente: desde un punto inicial  $x_n$  cercano a la raíz, se traza una pendiente a la función y por el punto donde dicha tangente corta al eje  $x$  se obtiene una mejor aproximación a la raíz, el proceso se repite hasta obtener la aproximación deseada (ver Figura 4.5).



**Figura 4.6.** Descripción gráfica del método de Newton-Raphson.

Por lo tanto de acuerdo a la Figura 4.6 del método se tiene que la primera derivada en  $x_n$  es:

$$\tan \theta = f'(x_n) = \frac{f(x_n) - 0}{x_n - x_{n+1}} \dots (4.68)$$

De donde:

$$x_{n-1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \dots (4.69).$$

Este método se basa en la observación de que la recta tangente es una buena aproximación local a la gráfica de una función. Sea  $(x, f(x_0))$  un punto en la gráfica de la  $f$ . La recta tangente está dada por la función  $f$ . La recta tangente está dada por la Ecuación (4.70) de la siguiente manera:

$$y - f(x_0) = f'(x_0)(x - x_0) \dots (4.70)$$

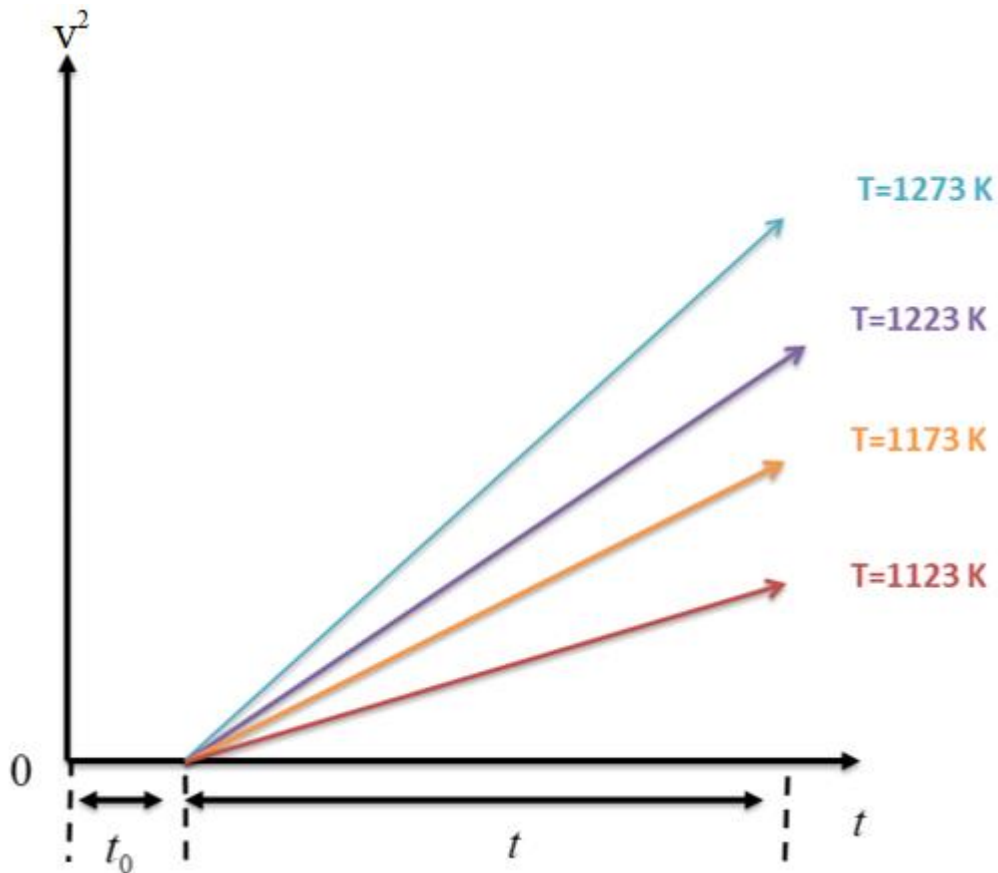
Esta línea cruza el eje de las  $x$ , cuando  $y = 0$ . El valor correspondiente de  $x_0$  está dado por:

$$x = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \dots (4.71)$$

Así mismo, se asume que las expresiones  $C_{up}^{Fe_2B}$ ,  $C_{low}^{Fe_2B}$  y  $C_0 = 35 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{m}^3$  no dependen de la temperatura y tienen un valor conocido, mostrado en las Ecuaciones (4.26) y (4.27). El valor obtenido de la Ecuación (4.72) empleando en método de Newton- Raphson es:

$$\varepsilon^2 = 1.7471 \times 10^{-3} \dots (4.72)$$

Con  $\varepsilon^2 = 1.6676 \times 10^{-3}$ . De la Ecuación (4.24) es posible determinar los coeficientes de difusión de boro ( $D_{Fe_2B}$ ) respectivos a cada temperatura, graficando el espesor al cuadrado respecto al tiempo ( $v^2$  vs.  $t$ ) (ver Figura 4.7).



**Figura 4.7.** 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 como se mostró en la Ecuación (4.25):

$$v = 2D_0^{1/2} \varepsilon e^{-Q_{Fe_2B}/2RT} t^{1/2} \dots(4.25)$$



#### 4.4 Modelo cinético basado en el método integral

El modelo de difusión describe la cinética de crecimiento de las capas  $\text{Fe}_2\text{B}$  sobre un sustrato saturado con átomos de boro. El perfil de concentración de boro a través de la capa  $\text{Fe}_2\text{B}$  se muestra en la Figura 4.1. La cinética de crecimiento de la capa  $\text{Fe}_2\text{B}$  durante la difusión controlada en la transformación de la fase en el sistema Fe-B es analizada tomando en cuenta el desplazamiento de la interfase ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /sustrato). La diferencia entre el flujo de átomos de entrada y el flujo de átomos de salida a la matriz de hierro conduce al desplazamiento de la interfase ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /sustrato).

Después de un tiempo que supera el tiempo de incubación del boro, la capa de  $\text{Fe}_2\text{B}$  comienza a formarse y se vuelve continua y más compacta después de un tiempo de tratamiento prolongado  $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}(T)$ ,  $C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}}$  denota el límite superior del contenido de boro en el  $\text{Fe}_2\text{B}$  (= 9 % en peso),  $C_{low}^{\text{Fe}_2\text{B}}$  es el límite inferior del contenido de boro en el  $\text{Fe}_2\text{B}$  (= 8,83 % en peso) y el punto  $x(t) = v$ , representa el espesor de la capa de  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Desde un punto de vista termodinámico, la fase de  $\text{Fe}_2\text{B}$  exhibe un estrecho rango de composición (de alrededor de 1 at. %) como afirman varios autores ([Ortiz Domínguez, 2013](#); [Süli & Mayers, 2003](#); [Tapia, 2010](#); [Uslu et al., 2005](#); [Valued Customer, 2005](#); [Villa Velázquez Mendoza, 2009](#)). El término  $C_{ads}$  es la concentración de boro adsorbido en la capa de boro durante el tratamiento de borrado.  $C_0$  es la solubilidad del boro en la matriz que es muy baja ( $0 \approx \text{wt.}\%$ ). Durante el establecimiento del modelo de difusión se tienen en cuenta las siguientes hipótesis:

- La cinética de crecimiento se rige por el fenómeno de la difusión del boro.
- La fase de  $\text{Fe}_2\text{B}$  se nuclea después de un cierto período de incubación.

- Las concentraciones de boro no varían durante el tratamiento de borurización.
- La capa de boro es muy delgada en comparación con el espesor de la muestra.
- Se asume una morfología plana para la interfaz ( $\text{Fe}_2\text{B}$ /sustrato).

Las condiciones iniciales y de frontera para el problema de la difusión son las mismas que las expresadas en las Ecuaciones (4.28), (4.29) y (4.30). El perfil de concentración del boro a lo largo de la capa  $\text{Fe}_2\text{B}$  es descrita por la Segunda Ley de Fick (ver Ecuación (4.3))

$$\frac{\partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t)}{\partial t} = D_{\text{Fe}_2\text{B}} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t)}{\partial x} \right) \dots (4.3)$$

donde el coeficiente de difusión del boro en el  $\text{Fe}_2\text{B}$  depende de la temperatura de borurización. El perfil de concentración de boro a lo largo de la capa de  $\text{Fe}_2\text{B}$  se describe por el método de Goodman como sigue:

$$C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x,t) = a(t)(v-x) + b(t)(v-x)^2 + c \dots (4.73) \quad \text{para } 0 \leq x \leq u$$

Las tres incógnitas dependientes del tiempo  $a(t)$ ,  $b(t)$  y  $v(t)$  están sujetas a las condiciones límites dadas por las Ecuaciones (4.29) y (4.30). Cabe señalar que los dos parámetros  $a(t)$  y  $b(t)$  deberían ser positivos debido a la naturaleza decreciente del perfil de concentración de boro. Aplicando la condición límite en la superficie, se obtuvo la Ecuación (4.74):

$$C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x = v_0 \approx 0, t) = C_{\text{Fe}_2\text{B}}^{\text{Fe}_2\text{B}} = a(t)(v-0) + b(t)(v-0)^2 + c \dots (4.74)$$

$$C_{Fe_2B}(x=v, t) = C_{low}^{Fe_2B} = a(t)(v - v) + b(t)(v - v)^2 + c \dots (4.75)$$

De la Ecuación (4.75), se puede determinar que:

$$c = C_{low}^{Fe_2B} \dots (4.76)$$

Sustituyendo la Ecuación (4.76) en la Ecuación (4.74), se obtiene:

$$C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} = a(t)v + b(t)v^2 \dots (4.77)$$

Tomando la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento (Fe<sub>2</sub>B/sustrato) (ver Ecuación (4.54)), es decir:

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} = J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v,t} - J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv,t+dt} \dots (4.54)$$

Reescribiendo la Ecuación (4.54), de la siguiente manera:

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dx}{dt} \Big|_{x=v} = J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v} = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=v} \dots (4.78)$$

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \left( \frac{\frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial t} \Big|_{x=v}}{\frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=v}} \right) = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=v} \dots (4.79)$$

Sustituyendo la Ecuación (4.3) en la Ecuación (4.79), se obtuvo lo siguiente:

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \left( \frac{D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \right) \Big|_{x=v}}{\frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=v}} \right) = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=v} \dots(4.80)$$

Sustituyendo la Ecuación (4.73) en la Ecuación (4.80), se obtiene:

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \left( \frac{2b(t)}{a(t)} \right) = -(-a(t)) \dots(4.81)$$

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \left( \frac{2b(t)}{a(t)} \right) = a(t) \dots(4.82)$$

$$a^2(t) = b(t) \left( C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B} \right) \dots(4.83)$$

Ahora aplicamos el método integral para resolver este problema siguiendo los pasos básicos. Integrando la Ecuación (4.3) en el espacio sobre la capa borurada  $v$ , desde  $x = 0$  hasta  $x = v$ , se obtiene:

$$D_{Fe_2B} \int_{x=0}^{x=v} \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \right) dx = \int_{x=0}^{x=v} \left( \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial t} \right) dx \dots(4.84)$$

$$D_{Fe_2B} \left( \frac{\partial C_{Fe_2B}(v,t)}{\partial x} - \frac{\partial C_{Fe_2B}(0,t)}{\partial x} \right) = \int_{x=0}^{x=v} \left( \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial t} \right) dx \dots(4.85)$$

Aplicando la fórmula de la integral de Leibnitz a la integral en el lado derecho de la Ecuación (4.84) da:

$$\int_{x=0}^{x=v} \left( \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial t} \right) dx = \frac{d}{dt} \left( \int_{x=0}^{x=v} C_{Fe_2B}(x,t) dx \right) - C_{Fe_2B}(v,t) \frac{dv}{dt} \dots(4.86)$$

Sustituyendo la Ecuación (4.73) en la Ecuación (4.86), se tiene:

$$\frac{d}{dt} \left( \int_{x=0}^{x=v} (a(t)(v-x) + b(t)(v-x)^2 + c) dx \right) \dots (4.87)$$

Resolviendo las integrales:

$$\int_{x=0}^{x=v} a(t)(v-x) dx = a(t)v^2 - \frac{1}{2} a(t)v^2 = \frac{1}{2} a(t)v^2 \dots (4.88)$$

$$\int_{x=0}^{x=v} b(t)(v-x)^2 dx = \frac{1}{3} b(t)v^3 \dots (4.89)$$

$$\int_{x=0}^{x=v} c dx = cv \dots (4.90)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (4.88), (4.89) y (4.90), llegamos a:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} a(t)v^2 + \frac{1}{3} b(t)v^3 + cv \right) = \dots (4.91)$$

Continuando con los cálculos:

$$\frac{v^2}{2} \frac{da(t)}{dt} + a(t)v \frac{dv}{dt} + \frac{1}{3} v^3 \frac{db(t)}{dt} + b(t)v^2 \frac{dv}{dt} + c \frac{dv}{dt} = \dots (4.92)$$

Haciendo las operaciones del lado izquierdo de la Ecuación (4.85), se tiene:

$$\left. \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \right|_{x=v} = \left. \frac{d(a(t)(v-x) + b(t)(v-x)^2 + c)}{dx} \right|_{x=v} = -a(t) \dots (4.93)$$

$$\left. \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{d(a(t)(v-x) + b(t)(v-x)^2 + c)}{dx} \right|_{x=0} = -a(t) - 2b(t)v \dots (4.94)$$

Por otro lado:

$$-(a(t)(v-x) + b(t)(v-x)^2 + c) \frac{dv}{dt} = c \frac{dv}{dt} \dots (4.95)$$

Finalmente, sustituyendo las Ecuaciones (4.92), (4.93), (4.94) y (4.95) en la Ecuación (4.86), se tiene:

$$2D_{Fe_2B}b(t)v(t) = \frac{v^2}{2} \frac{da(t)}{dt} + a(t)v \frac{dv}{dt} + \frac{1}{3}v^3 \frac{db(t)}{dt} + b(t)v^2 \frac{dv}{dt} \dots (4.96)$$

Por otro lado, sustituyendo la Ecuación (4.93) en la Ecuación (4.78), se llega a la siguiente expresión:

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dx}{dt} \Big|_{x=v} = (-D_{Fe_2B})(-a(t)) = D_{Fe_2B}a(t) \dots (4.97)$$

Para determinar el coeficiente de difusión ( $D_{Fe_2B}$ ) se necesita determinar al coeficiente ( $a(t)$ ), empleando las Ecuaciones (4.77) y (4.83), llegamos a:

$$a^2(t) = b(t) \left( C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B} \right) \dots (4.98)$$

$$\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} - a(t)v}{v^2} = b(t) \dots (4.99)$$

Combinando las Ecuaciones (4.98) y (4.99), obtenemos:

$$a^2(t) + a(t) \left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{v} \right) = (C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}) \left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{v^2} \right) \dots (4.100)$$

Reescribiendo la Ecuación (4.100), se obtiene:

$$a^2(t) + a(t) \left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{v} \right) - (C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}) \left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{v^2} \right) = 0 \dots (4.101)$$

Resolviendo la Ecuación de segundo grado (ver Ecuación (4.101)), encontramos que el coeficiente  $a(t)$  se puede expresar de la siguiente manera:

$$a(t) = \frac{-\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{v} \right) \pm \sqrt{\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{v} \right)^2 + 4(1) \left( (C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}) \left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{v^2} \right) \right)}}{2} \dots (4.102)$$

Reacomodando los términos de la Ecuación (4.102)

$$a(t) = \frac{-\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{v} \right) \pm \sqrt{\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{v} \right)^2 \left( 1 + 4 \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}} \right) \right)}}{2} \dots (4.103)$$

$$a(t) = \frac{(C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}) \left( \sqrt{1 + 4 \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}} \right)} - 1 \right)}{2v} \dots (4.104)$$

Finalmente, sustituyendo las Ecuaciones (4.24) y (4.104), en la Ecuación (4.97), podemos determinar la constante de normalización de la interface de crecimiento ( $\varepsilon$ ), una vez determinado el valor de épsilon se debe elevar al cuadrado de acuerdo a lo que nos indica la Ley de Crecimiento Parabólico (Ecuación (4.24) para poder graficar el espesor de capa  $Fe_2B$  contra el tiempo ( $v^2$  vs.  $t$ ) y de este modo encontrar

un coeficiente de difusión ( $D_{Fe_2B}$ ) generalizado a partir de un comportamiento tipo Arrhenius.

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2}\right) \left(\frac{2D_{Fe_2B}^{1/2} \varepsilon}{2t^{1/2}}\right) = D_{Fe_2B} \frac{(C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}) \left(\sqrt{1 + 4 \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}\right)} - 1\right)}{2v} \dots(4.105)$$

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2}\right) \left(\frac{D_{Fe_2B}^{1/2} \varepsilon}{t^{1/2}}\right) = D_{Fe_2B} \frac{(C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}) \left(\sqrt{1 + 4 \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}\right)} - 1\right)}{2(2D_{Fe_2B}^{1/2} \varepsilon t^{1/2})} \dots(4.106)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{\left(\sqrt{1 + 4 \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}\right)} - 1\right)}{2} \dots(4.107)$$

$$\varepsilon^2 = 1.6666 \times 10^{-3} \dots(4.108)$$

#### 4.5 Modelo de la cinética de crecimiento sin considerar un perfil de concentración

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,  $t_0^{Fe_2B}$  en el cual ya se tiene un perfil inicial no nulo  $f[x(t)]$  de boro disociado en la capa superficial del metal (ver Figura 4.8), cuando comienza la formación de capas. A partir del perfil inicial, una capa 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>5</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  $t_0^{Fe_2B}$  como para el perfil inicial de concentración de boro disociado mencionado arriba. Este argumento novedoso, es congruente con la observación experimental de la existencia de un valor umbral de concentración superficial a partir del cual comienzan a generarse las capas de boruros.

La consideración física en la cual se sustituyen los complejos procesos subyacentes en la etapa inicial del proceso de borurización, consiste en suponer que, desde el instante inicial  $t = 0$  hasta el instante  $t_0^{Fe_2B}$  en que se alcanza el requerido umbral superficial 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  $Fe_2B$ , ocurre un proceso de transporte de boro en la austenita 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”. No se asume un perfil de concentración para la fase formada ( $Fe_2B$ ) en la superficie del acero AISI O1. 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, resulta más conveniente

utilizar el modelo del estado estacionario debido a su sencillez y también al hecho de que sólo en el estado estacionario es posible asegurar de que las mediciones de la concentración tomadas a una profundidad fija corresponden a una única fase. De tal manera que las condiciones inicial y las de frontera para  $C_{Fe_2B}[x(t)]$  son (ver Figura 4.8):

$$t = 0, 0 \leq x \leq \infty, \text{ se tiene que: } C_{Fe_2B}[(x(t = t))] = C_0 \dots (4.109)$$

$$C_{Fe_2B}[(x(t = t_0^{Fe_2B}) = v_0 \approx 0) = C_{up}^{Fe_2B} \dots (4.110)$$

(la concentración superficial se mantiene constante), para  $C_{ads}^{Fe_2B} > 60 \times 10^3 \text{ molm}^{-3}$ .

$$C_{Fe_2B}[(x(t = t) = v) = C_{low}^{Fe_2B} \dots (4.111)$$

(la concentración de la interfase se mantiene constante), para  $C_{ads}^{Fe_2B} < 59.8 \times 10^3 \text{ molm}^{-3}$

$C_{up}^{Fe_2B}$  representa el límite superior de concentración de boro en la capa  $Fe_2B$ ,  $C_{low}^{Fe_2B}$  es el límite inferior de concentración de boro en la capa  $Fe_2B$ ,  $t$  representa el tiempo de tratamiento (s),  $v$  es la profundidad de la capa (m) y  $v_0$  representa una película base en la etapa de nucleación de unos nanómetros de espesor ( $\approx 5 \text{ nm}$ ), la cual puede ser considerada cero ( $v_0 \approx 0$ ) en comparación con el espesor de la capa borurada ( $v$ ). El término  $C_{ads}^{Fe_2B}$  representa la concentración de boro adsorbido en la superficie del material.

Para construir el modelo matemático de crecimiento de capas ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) se hicieron las siguientes suposiciones:

- (i) Una vez alcanzado el valor umbral de la concentración de boro ( $C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}}$ ) en la superficie, comienza la formación de capas en frentes planos.
- (ii) Se forma una película base de  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $v_0 \approx 0$ ), la cual termina con la aparición de los primeros boruros de hierro después de un cierto tiempo de incubación.
- (iii) La capa borurada crece como consecuencia de la difusión perpendicular de boro en la superficie del material.
- (iv) La formación de capa  $\text{Fe}_2\text{B}$  ocurre bajo condiciones de equilibrio termodinámico.
- (v) No se asume un perfil de concentración de boro a lo largo de la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$ .
- (vi) La cinética de crecimiento es controlada por la difusión de átomos de boro en la formación de la capa  $\text{Fe}_2\text{B}$ .
- (vii) El flujo es unidimensional.
- (viii) La concentración de boro en la superficie e interfase de crecimiento permanecen constantes en la capa borurada durante el tratamiento.
- (ix) La capa borurada es delgada en comparación al espesor de la muestra.
- (x) La temperatura en cada punto de la muestra es idéntica durante todo el proceso.
- (xi) El medio borurante no varía con el tiempo.
- (xii) Las capas boruradas obedecen la ley de crecimiento parabólico ( $v^2 = 4D_{\text{Fe}_2\text{B}}\varepsilon^2 t$ ).

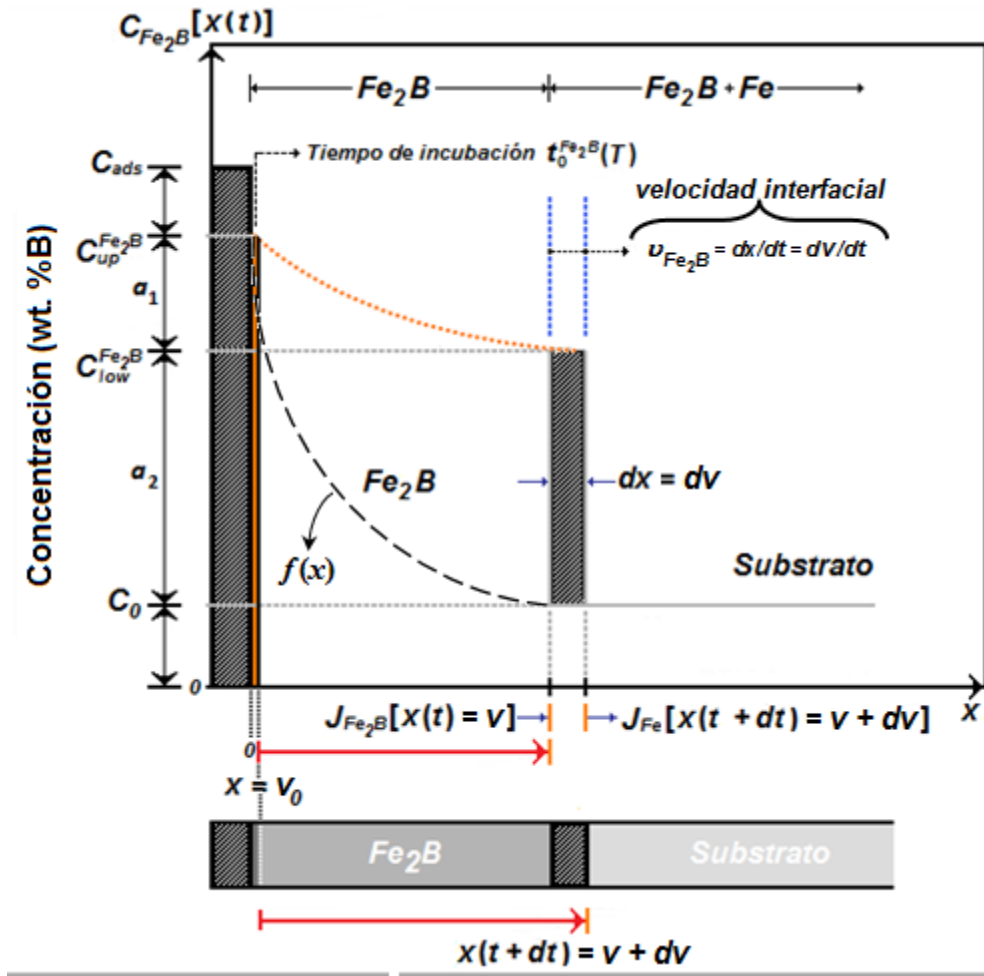


Figura 4.8. Sin perfil de concentración de boro en la capa  $Fe_2B$ .

Considerando la ecuación de balance de masa (ver Ecuación (4.19)):

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dx}{dt} \Big|_{x=v} = -D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}[x(t)]}{dx} \Big|_{x=v} = \dots(4.112)$$

Aplicando la regla de la cadena en el lado derecho de la Ecuación (4.112) resulta en:

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dx}{dt} \Big|_{x=v} = -D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}[x(t)]}{dx} \left( \frac{dt}{dt} \right) \Big|_{x=v} = \dots(4.113)$$

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dx}{dt} \Big|_{x=v} = -D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}[x(t)]}{dt} \left( \frac{dt}{dx} \right) \Big|_{x=v} = \dots(4.114)$$

El término  $dC_{Fe_2B}[x(t)]/dt$ , no es cero, de acuerdo con la diferencial total de la función es  $C_{Fe_2B}[x(t)]$ :

$$dC_{Fe_2B}[x(t)] = \frac{\partial C_{Fe_2B}[x(t)]}{\partial x} dx \dots(4.115)$$

Derivando con respecto a  $t$  la Ecuación (4.115), se tiene:

$$\frac{dC_{Fe_2B}[x(t)]}{dt} = \frac{\partial C_{Fe_2B}[x(t)]}{\partial x} \frac{dx}{dt} \dots(4.116)$$

De la Ecuación (4.116), es claro que  $dC_{Fe_2B}[x(t)]/dt$  no es cero. Analizando los términos del lado derecho de la Ecuación (4.116), la derivada de  $C_{Fe_2B}[x(t)]$  con respecto a  $x$  no se anula debido que la concentración es función de la posición. En cuanto al término  $dx/dt$ , la posición depende del tiempo desde que se asume que el crecimiento de las capas boruradas obedecen la ley de crecimiento parabólico:

$$v^2 = 4D_{Fe_2B}\epsilon^2 t \dots (4.25)$$

donde  $v$  representa el espesor de la capa borurada,  $D_{Fe_2B}$  es el coeficiente de difusión de la capa borurada y  $t$  es tiempo de duración del proceso de borurización. Reescribiendo la Ecuación (4.114), se tiene:

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \Big|_{x=v} dt = -D_{Fe_2B} dC_{Fe_2B}[x(t)] \Big|_{x=v} \dots (4.117)$$

Evaluando el lado izquierdo de la Ecuación (4.117), es decir:

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \left( \frac{2D_{Fe_2B}^{1/2}\epsilon}{2t^{1/2}} \right)^2 dt = -D_{Fe_2B} dC_{Fe_2B}[x(t)] \Big|_{x=v} \dots (4.118)$$

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) D_{Fe_2B} \epsilon^2 \frac{dt}{t} = -D_{Fe_2B} dC_{Fe_2B}[x(t)] \Big|_{x=v} \dots (4.119)$$

Integrando ambos lados, correspondiendo ambos límites de integración, obteniéndose lo siguiente:

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) D_{Fe_2B} \epsilon^2 \int_{t=t_0}^{t=t} \frac{dt}{t} = -D_{Fe_2B} \int_{C_{Fe_2B}[x(t=t_0)]=C_{up}^{Fe_2B}}^{C_{Fe_2B}[x(t=t)]=C_{low}^{Fe_2B}} dC_{Fe_2B}[x(t)] \Big|_{x=v} \dots (4.120)$$

$$\left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) D_{Fe_2B} \varepsilon^2 \ln \left( \frac{t}{t_0^{Fe_2B}} \right) = -D_{Fe_2B} (C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}) \Big|_{x=v} \dots (4.121)$$

Evaluando el lado derecho de la Ecuación (4.121), obtenemos:

$$\varepsilon^2 = 2 \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}} \right) / \ln \left( \frac{t}{t_0^{Fe_2B}} \right) \dots (4.122)$$

## Referencias

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

Bravo, O. A. B. (2011). *Endurecimiento superficial de una aleación base Fe-Cr-Ni: cinética de crecimiento y caracterización mecánica de capas boruradas* (Tesis de Doctorado). Instituto Politécnico Nacional, México.

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

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

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

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

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



- González, M. F. C. (1999). *Boración de aceros* (Tesis de Doctorado). Universidad Politécnica de Madrid, España.
- Guzmán, F. O. (2013). *Análisis de Aceros por Microscopia Óptica*. (Tesis de Ingeniería). Instituto Politécnico Nacional, México.
- H. Mehrer (2007). *Diffusion in Solids—Fundamentals, Methods, Materials, Diffusioncontrolled. Processes*, Springer Series in Solid-State Sciences.
- Lajtín Y., Arzamásov B. (1987). *Tratamiento químico-térmico de los metales*. Moscú, Rusia: Mir.
- Meléndez, E., Campos, I., Rocha, E., & Barron, M. A. (1997). Structural and strength characterization of steels subjected to boriding thermochemical process. *Materials Science and Engineering, A 234-236*, 900–903.
- Ortiz Domínguez M., Hernández Sánchez, E., Martínez-Trinidad, J., Keddám, M., & Campos Silva, I. (2010) A kinetic model for analyzing the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B layers in AISI 4140 steel. *Kovove Mater.*, 48, 1–6.
- Ortiz Domínguez, M. (2013). *Contribución de la modelación matemática en el tratamiento termoquímico de borurización* (Tesis de Doctorado). SEPI-ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.

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

Süli, E., & Mayers D. (2003). *An Introduction to Numerical Analysis*, Cambridge University Press.

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

Uslu, H., Comert. M., Ipek. O., Ozdemir. & C. Bindal. (2005). Evaluation of borides forme don AISI P20 Steel. *Materials and Design*, 28 (2007), 55-6.

Valued Customer. (2005), P20.doc, Ohio, US: Cincinnati Tool Steel Company. Recuperado de: [http://cintool.com/catalog/mold\\_quality/P20.pdf](http://cintool.com/catalog/mold_quality/P20.pdf)

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

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

## Capítulo 5 Procedimiento experimental

En el capítulo cuatro, se relata la parte experimental, en la cual se habla de la caracterización de las probetas, la preparación de la mezcla utiliza (tetraflouoroborato de potasio ( $KBF_4$ ) como catalizador, carburo de silicio ( $SiC$ ) como diluyente, carburo de boro ( $B_4C$ ) como agente donante de boro y oxígeno ( $O_2$ ) el cual se encuentra presente en la atmósfera donde se aplique el tratamiento), y los parámetros empleados en el tratamiento termoquímico de borurización.

### 5.1 Borurización en polvo

**Acero al carbono O1**, este acero es muy empleado por artesanos, especialmente en EEUU. Presenta una buena aleación que mejora considerablemente las cualidades que ofrecen los aceros al carbono simples, sin dejar de serlo en muchos aspectos, como la facilidad para trabajar con él y la posibilidad de corregir errores en el tratamiento térmico.

Sus características principales:

- Dureza media-alta.
- Buena retención de filo.
- Tenacidad alta.
- Hasta 65 HRC.
- Alta maquinabilidad.

## Composición Química (%) (ver Tabla 5.1):

Tabla 5.1. Composición química - %promedio

C	Si	Mn	Cr	W	V
0.95	0.25	1.10	0.55	0.55	0.1

Este acero es recomendado tanto para profesionales como principiantes, su grado de dificultad de trabajo es Medio - Bajo.

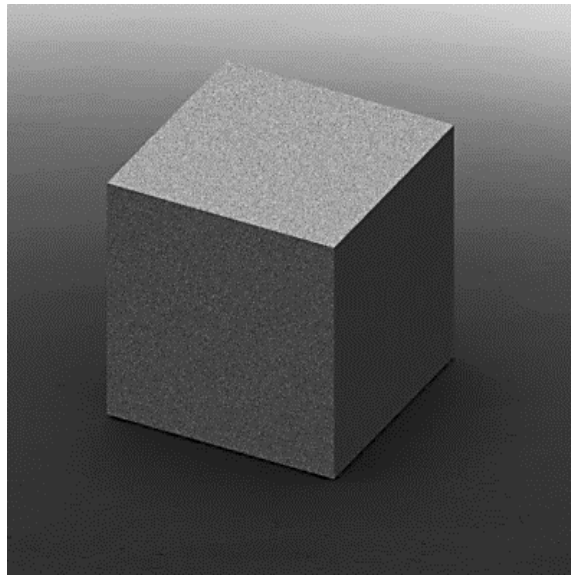
Se suministra **Recocido** (blando), para facilitar el trabajo.

### Tratamiento térmico:

- **Forjado:** 850 a 1050°C. Enfriamiento muy lento en horno o materiales aislantes (arena, sales, mica).
- **Normalizado:** 650°C. Para eliminar las tensiones estructurales causadas por la forja o desbaste. Tiempo recomendado, 1 hora.
- **Templado (al aceite):** 780 a 820°C. Calentamiento previo a 700°C, estabilizada la temperatura, salto térmico a temperatura de temple, alcanzada, mantener al menos 1 minuto por milímetro. Enfriamiento en aceite a 210 - 250°C para reducir el choque térmico, mantener enfriando de 15 a 20 minutos. Dureza de 63 a 65 HRC.
- **Revenido:** Calentamiento lento hasta la temperatura de revenido (ver diagrama de temperatura). Alcanzada la temperatura mantener 10 minutos por milímetro, el tiempo mínimo recomendado es de 1 hora. Otra posibilidad, es reducir la temperatura de revenido y aumentar el tiempo.

Se recomienda realizar el templado y revenido en atmósfera conservadora, por su alta des-carburización, ver lámina de templado. Este es el tratamiento térmico recomendado, existen otros. Puede variar temperaturas, tiempos o forma de realización del mismo, en función de sus necesidades o experiencia en dicho proceso.

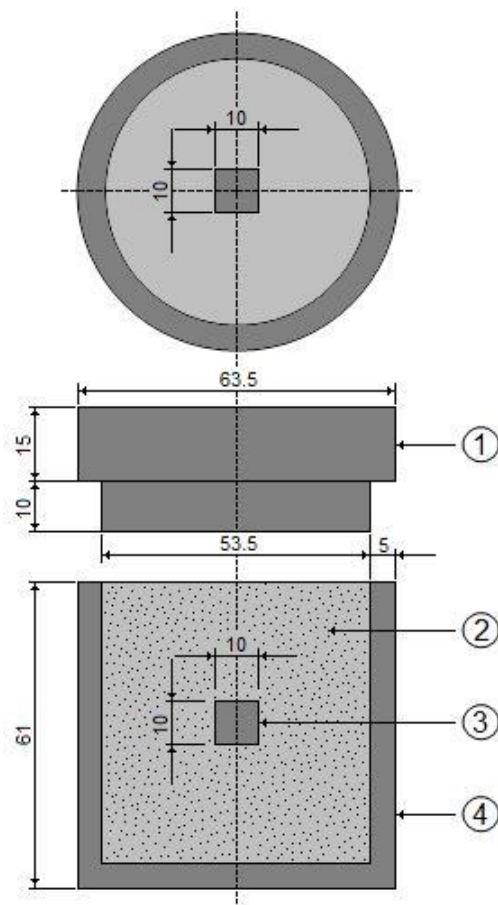
Como primer paso, se cortó una pequeña sección de un lingote de acero AISI O1 con una cortadora de la marca DoALL modelo C-916A, posteriormente, se cortaron veinte probetas de forma cúbica con dimensiones de un centímetro por lado (ver Figura 5.1).



**Figura 5.1.** Probeta de Acero AISI O1.

Al término del desbaste grueso, se inició el proceso de desbaste delgado ([Guzmán, 2013](#)) utilizando lijas de carburo de silicio con diferentes granulometrías (80-2500), esto se hizo con el fin de garantizar una sección de la muestra limpia y con pocas imperfecciones debido al maquinado de las probetas. Una vez terminado el proceso de desbaste delgado, las probetas se lavan con agua para limpiar la superficie y se introducen en alcohol etílico para ser secadas rápidamente y evitar indicios de corrosión. Finalmente, las muestras se desmontan teniendo cuidado de evitar cualquier contacto, disminuyendo así la probabilidad de rayado.

El tratamiento termoquímico de borurización en polvo es una técnica que utiliza tetrafluoroborato de potasio ( $\text{KBF}_4$ ) como catalizador, carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ) como diluyente, carburo de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ) como agente donante y oxígeno ( $\text{O}_2$ ) el cual se encuentra presente en la atmósfera donde se aplique el tratamiento.



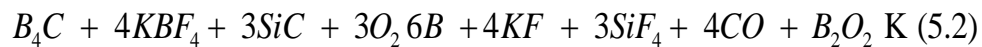
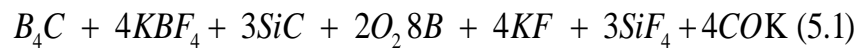
**Figura 5.2.** Vista esquemática del contenedor de acero AISI 304L empleado para el tratamiento termoquímico de borurización (1: tapa; 2: medio borurante ( $\text{B}_4\text{C}$  +  $\text{KBF}_4$  +  $\text{SiC}$ ); 3: muestra; 4: contenedor) (escala en milímetros).

Las probetas mencionadas anteriormente, se introducen en pequeños contenedores fabricados de acero AISI 316L<sup>17</sup> y con dimensiones superiores de

<sup>17</sup> AISI 316L Acero utilizado para el manejo de productos químicos y equipos de manejo de alimentos.

acuerdo al tamaño de las probetas (ver Figura 5.2). El siguiente paso para el tratamiento de borurización, es colocar una base de la mezcla de polvo, de aproximadamente de un centímetro de espesor dentro del contenedor, posteriormente se coloca la probeta sobre la mezcla de polvo, se embebe totalmente y se coloca su tapa de tal modo que ajuste correctamente.

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



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

El modo más adecuado para obtener la máxima efectividad del tratamiento, es utilizar una atmósfera controlada de argón para evitar la oxidación. Continuando con el proceso de borurización, las probetas se introducen en los contenedores y se preparan para ser introducidas en una mufla de la marca Carbolite modelo RFW1200 con atmósfera controlada de argón, considerando un tiempo de incubación ( $t_0$ ) aproximado de treinta minutos (Brakman, Gommers, Mittemeijer,

1989) (ver Figura 5.3). El horno se mantiene en un rango de temperatura de (1123 – 1223 K) con una corriente continua de gas (argón) y únicamente se toman en cuenta los tiempos de tratamiento (2, 4, 6 y 8 h).



**Figura 5.3.** Horno tipo mufla.

## **5.2 Preparación metalográfica**

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



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

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

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

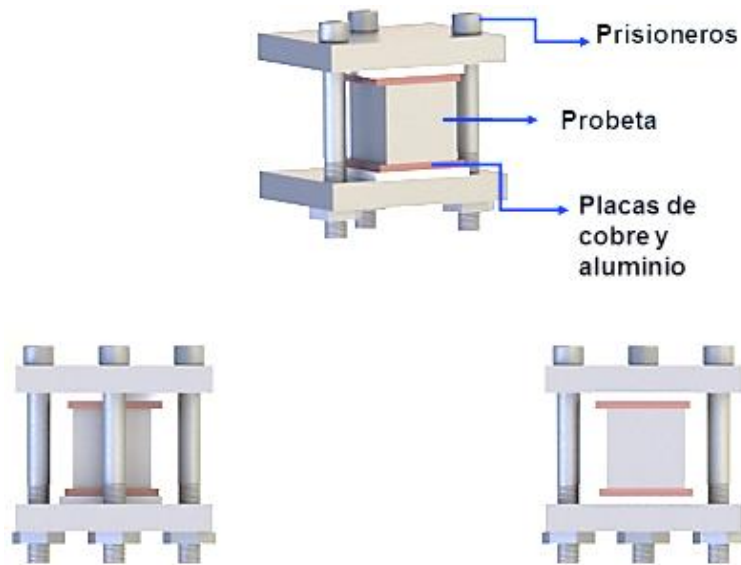
Si bien para un estudio de la estructura microscópica se necesita una preparación aún más cuidadosa de la superficie, el procedimiento de preparación de la superficie

es básicamente el mismo para ambos ensayos metalográficos (microscópico y macroscópico). Los cuatro pasos básicos que se requieren para preparar la superficie para su observación son:

- 1) Corte transversa
- 2) Montaje
- 3) Desbaste y pulido
- 4) Ataque

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

Las probetas de acero AISI O1 se montaron en dispositivos especiales (ver Figura 5.4), los cuales poseen varios objetivos; mejor manipulación, mayor agarre y evitar la formación de caras en la probeta al momento del desbaste, la dureza que presentan las placas de montaje es mayor en comparación a la baquelita, ya que éste es otro material comúnmente usado para el montaje de muestras metalográficas, por lo tanto, se evita la formación de caras. 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.



**Figura 5.4.** Dispositivo empleado para el desbaste de las probetas endurecidas.

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 5.5).



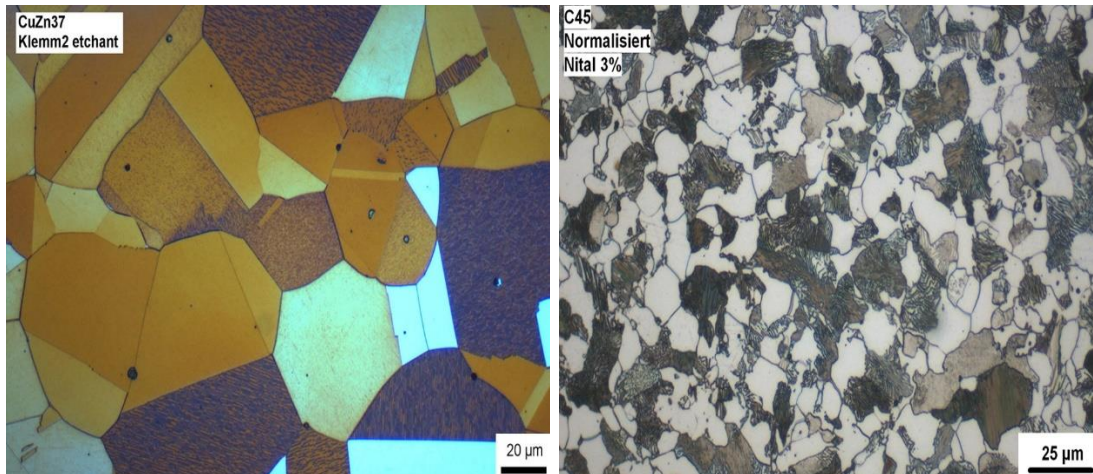
**Figura 5.5.** Pulidora Phoenix Beta empleada para darle un acabado espejo a las probetas endurecidas.

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 de montaje y continúa la revelación de la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  a partir de un ataque químico.

### **Ataque:**

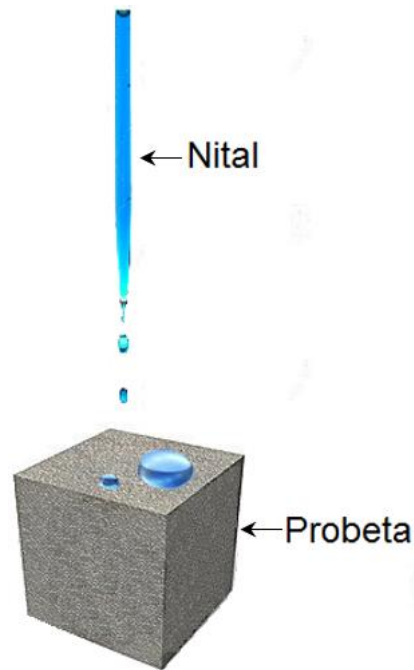
Este permite poner en evidencia la estructura del metal o aleación. Existen diversos métodos de ataque, pero el más utilizado es el ataque químico. El ataque químico puede hacerse sumergiendo la muestra en un reactivo adecuado, o pasar sobre la cara pulida un algodón embebido en dicho reactivo. Luego se lava la probeta con agua, se enjuaga con alcohol o éter y se seca en corriente de aire. El fundamento se basa en que el constituyente metalográfico de mayor velocidad de reacción se ataca más rápido y se verá más oscuro al microscopio, y el menos atacable permanecerá más brillante, reflejará más luz y se verá más brillante en el microscopio.

Por otro lado, en los metales con un solo constituyente metalográfico, los límites de grano están sujetos a ataques selectivos, puesto que representan zonas de imperfección cristalina e impurezas que aceleran el ataque local. Además los granos con orientaciones distintas son atacados con diferente intensidad, dado que esta diferencia en la orientación provoca velocidades de ataque diferentes. En la Figura 5.6, se observa como varía el aspecto superficial de cada uno de los granos. Se debe evitar el sobreataque, dado que la superficie se puede manchar y tapar la estructura o producirse manchas de corrosión. En caso de que esto sucediera se deberá proceder a un nuevo desbaste y pulido (dependiendo del grado de sobreataque).



**Figura 5.6.** Resultado de la incidencia de la luz proveniente del microscopio al ser reflejada en la superficie del metal, con presencia de granos diversamente orientados y bordes de granos.

Un reactivo común utilizado para atacar hierros y aceros al carbono en general es el nital, que consiste en 5% de ácido nítrico concentrado en alcohol etílico (en 100 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico 95% agregar 5 cm<sup>3</sup> de NO<sub>3</sub>H concentrado). Para su aplicación, se toma la muestra con unas pinzas con la cara pulida hacia arriba, se vierte unas gotas de nital sobre la muestra (lavada y secada previamente) asegurándose que el nital cubra toda la cara (con algunos movimientos de la pinza). Por lo común es adecuado de 3 a 5 segundos para que el ataque químico sea adecuado ([Vandér Voort, 1999](#)). El nital oscurece la perlita y pone de manifiesto los bordes de la ferrita. Ferrita y cementita blancos y perlita más oscura (laminas claras y oscuras semejante a una impronta digital). Inmediatamente después se lava la muestra con elevada agua corriente, se enjuaga con alcohol y se seca mediante un golpe de aire.



**Figura 5.7.** Ataque químico.

El objetivo del ataque químico es revelar la microestructura incluyendo defectos y fases (Vandér Voort, 1999). Una vez desmontadas las probetas, se les coloca unas gotas de nital en la superficie que se desea revelar durante cinco segundos (ver Figura 5.7), posteriormente se lava rápidamente con abundante agua para evitar un sobre ataque (Vandér Voort, 1999), seguido a esto, la misma probeta se enjuaga con alcohol etílico y se seca con una corriente de aire caliente para evitar indicios de corrosión.

Finalmente, el crecimiento de la capa  $Fe_2B$ , se observa en un microscopio metalográfico de la marca Olympus modelo GX71 (ver Figura 5.8), en el que cuenta con cámara fotográfica para la captura de imágenes. Este tipo de microscopio es de

uso común para el control de calidad y producción en los procesos industriales. Con ellos, es posible realizar mediciones en los componentes mecánicos y electrónicos, permite además efectuar el control de superficie y el análisis óptico de los metales.



**Figura 5.8** Microscopio metalográfico marca Olympus GX51.

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

Su funcionamiento está basado en la reflexión de un haz de luz horizontal que proviene de la fuente, dicha reflexión se produce, por medio de un reflector de vidrio plano, hacia abajo, a través del objetivo del microscopio sobre la superficie de la

muestra. Parte de esta luz incidente, reflejada desde la superficie de la muestra se amplificará al pasar a través del sistema inferior de lentes, llegará al objetivo y continuará hacia arriba a través reflector de vidrio plano; después, de nuevo se amplificará en el sistema superior de lentes (ocular). Es esencial que los distintos elementos ópticos se hallen escrupulosamente limpios y libres de huellas dactilares, polvo, películas de grasa, que perjudican la calidad de las imágenes.

El polvo se puede quitar de las superficies ópticas soplando aire sobre ellas, mediante una pera de goma, con un pincel de pelo blando de camello o frotando suave con una tela o papel apropiado. En estas operaciones hay que tener cuidado de no rayar la superficie ni deteriorarla por abrasión. La grasa y las huellas dactilares se quitan frotando con una tela o papel de los citados, impregnados en xilol (nunca alcohol ni otros disolventes orgánicos), secando luego con otros papeles limpios, y finalmente, soplando aire con una pera de goma para quitar las fibras del papel. Este método es ideal para quitar el aceite que queda adherido a los objetivos de inmersión y debe realizarse inmediatamente después del uso. En ningún caso se deben desmontar los elementos ópticos, y en particular los objetivos para su limpieza. Todos los elementos ópticos se deben manipular con cuidado. No deben estar expuestos a cambios bruscos de temperatura.

### **5.3 Difracción de rayos X**

Con el propósito de verificar la fase presente ( $Fe_2B$ ) sobre la capa borurada. Se realizó un análisis por Difracción de rayos X aplicado sobre la probeta borurada de acero AISI O1. Los rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X. En ese año se descubrió la difracción de rayos x en cristales y este descubrimiento probó la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea.



Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los rayos X es el angstrom (Å), igual a  $10^{-10}$  m y los rayos x usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 Å. El espectro continuo, los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos X.

Se empleó una radiación con una lámpara de cobalto ( $\text{CoK}_\alpha$ ) con una longitud de onda 1.78 Å, utilizando un difractómetro de la marca Inel modelo EQUINOX 2000. (ver Figura 5.9).

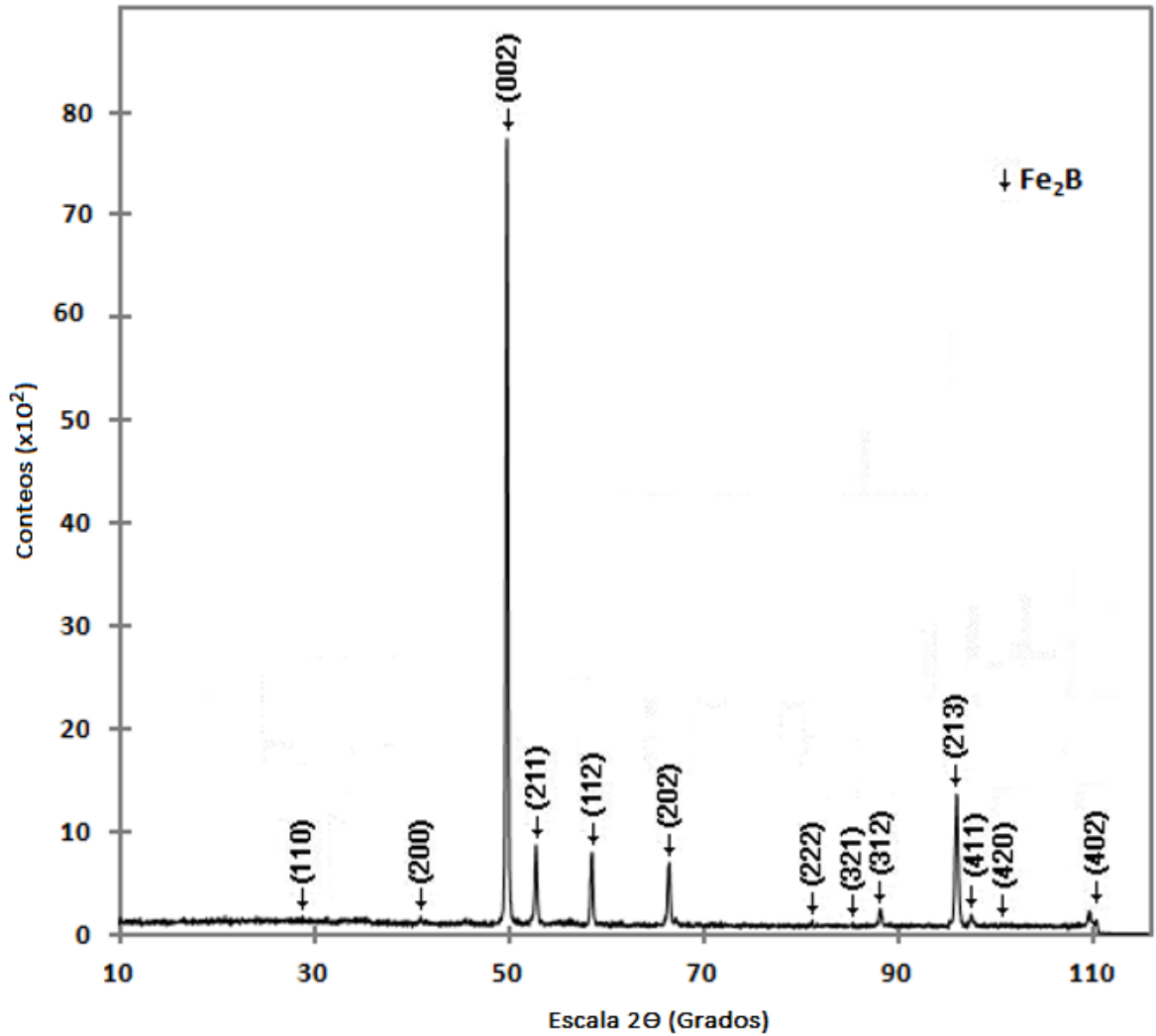


**Figura 5.9.** Difractómetro Inel, modelo EQUINOX 2000.



**Figura 5.10.** Esquematización del funcionamiento de un difractor de rayos X.

En la Figura 5.10, se muestra como los rayos X inciden sobre una muestra. Los rayos X viajan desde el tubo de rayos X hasta la muestra, estos rayos chocan con los átomos superiores de la probeta y reemiten una radiación formando un ángulo. Existen ángulos privilegiados formados entre el haz incidente y el difractado en el que la emisión de radiación se encuentra en fase y satisface la Ley de Bragg ([Kittel, 1997](#)). El espectro obtenido por XRD se evaluó con la ayuda del software MATCH. Los resultados de la fase encontrada se muestran en el siguiente difractograma (ver Figura (5.11)).

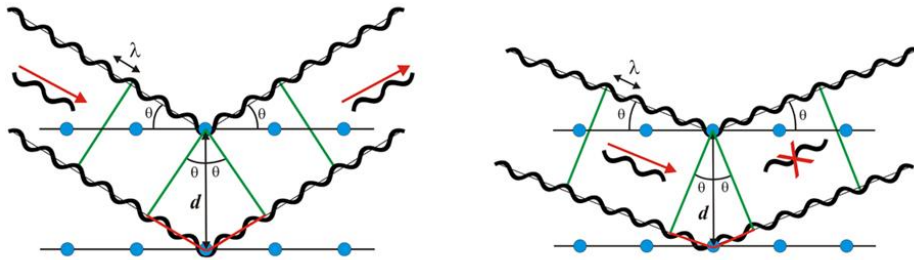


**Figura 5.11.** Difractograma obtenido en la superficie del acero borurado AISI O1. La temperatura de borurización es de 1273 K con 8 h de tratamiento.

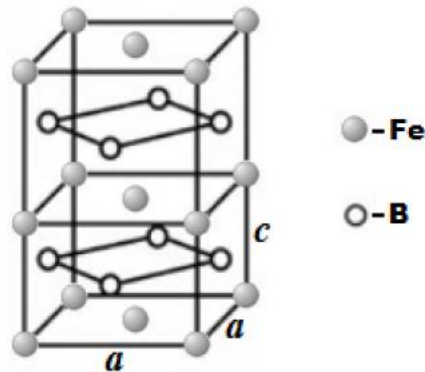
La Ecuación (5.1) representa la ley de Bragg la cual presenta validez cuando la interferencia de fases entre la radiación emitida por diferentes átomos que fueron colapsados por un haz es proporcional a  $2\pi$ :

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

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>18</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 5.12). 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° (Velázquez Mendoza, 2009).



**Figura 5.12.** De acuerdo al ángulo de desviación ( $2\theta$ ), el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (Figura izquierda) o destructiva (Figura derecha).



**Figura 5.13.** 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  $a = 0.5109 \text{ nm}$  y  $c = 0.4249 \text{ nm}$ .

<sup>18</sup>Distancia interplanar. Distancia entre dos planos de átomos paralelos adyacentes.

Para una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (ver Figura 5.13) la distancia entre planos de la red se representa como:

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

#### 5.4 Medición de la capa borurada

Las capas boruradas obtenidas en el acero AISI O1 presentan una morfología acerrada debido a los elementos de aleación encontrados en este (Fernández de Castro, 1999). La medición de los espesores de las capas se realiza estadísticamente, considerando un promedio de las longitudes de cada diente como se muestra en la Figura 5.14. (Ortiz Domínguez, 2013; Ramírez Sandoval, 2006; Tapia Quintero, 2010; Villa Velázquez, 2009).

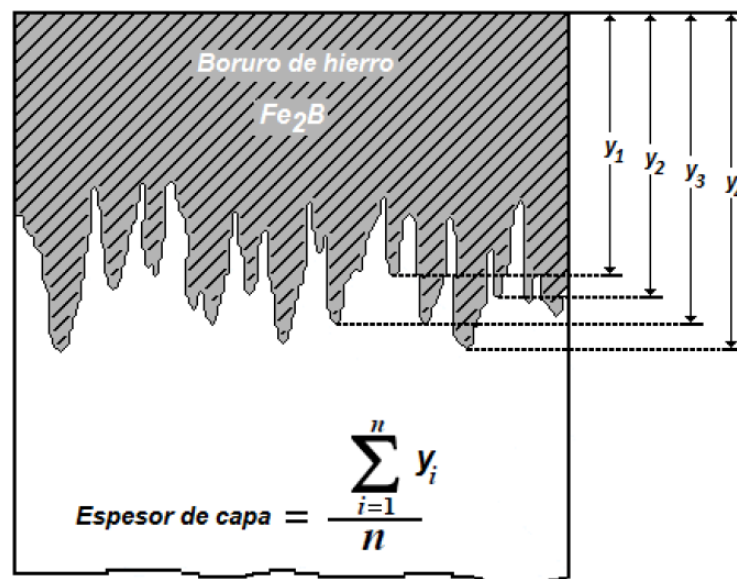


Figura 5.14. Medición de capas boruradas.

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

## Referencias

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

Bravo Bárcenas, O. A. (2011) *Endurecimiento superficial de una aleación base Fe-Cr-Ni: cinética de crecimiento y caracterización mecánica de capas boruradas* (Tesis de Doctorado). Instituto Politécnico Nacional, México.

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

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

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

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

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

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

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

Ortiz Domínguez, M., 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.

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

Süli, E., & Mayers, D. (2003). *An Introduction to Numerical Analysis*, Cambridge University Press.

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

Uslu, H., Comert, M., Ipek, O. & Bindal, C. (2005). Evaluation of borides formed on AISI P20 Steel. *Materials and Design*, 28, 55-6.

Valued Customer. (2005), P20.doc, Ohio, US: Cincinnati Tool Steel Company.

Recuperado de: [http://cintool.com/catalog/mold\\_quality/P20.pdf](http://cintool.com/catalog/mold_quality/P20.pdf)

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

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



## Capítulo 6

### Resultados y discusiones

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

#### 6.1 Mecanismo de difusión y la formación de la capa borurada

A continuación, se presenta el mecanismo de crecimiento de las capas boruradas aplicando el tratamiento de borurización de polvo (empaquetamiento en caja) a un hierro puro ARMCO con un 99% de pureza usando diferentes mezclas de polvo con un control de potencial químico de boro ([Ortiz Domínguez, 2013](#)). Las muestras de hierro puro fueron boruradas a la temperatura de 1123 K y un tiempo de tratamiento de 15 h usando diferentes potenciales de polvo B<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.

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

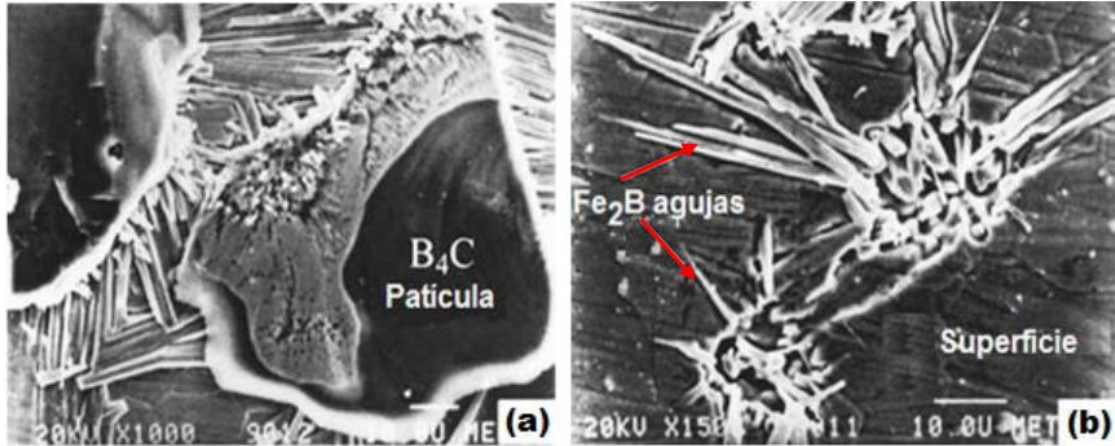
Potencial químico de boro	B <sub>4</sub> C	SiC	KBF <sub>4</sub>
Bajo	10	90	-
Intermedio	100	-	-
Alto	90	-	10

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

### **6.1.1 Etapas de crecimiento de los boruros de hierro (etapa 1 de crecimiento)**

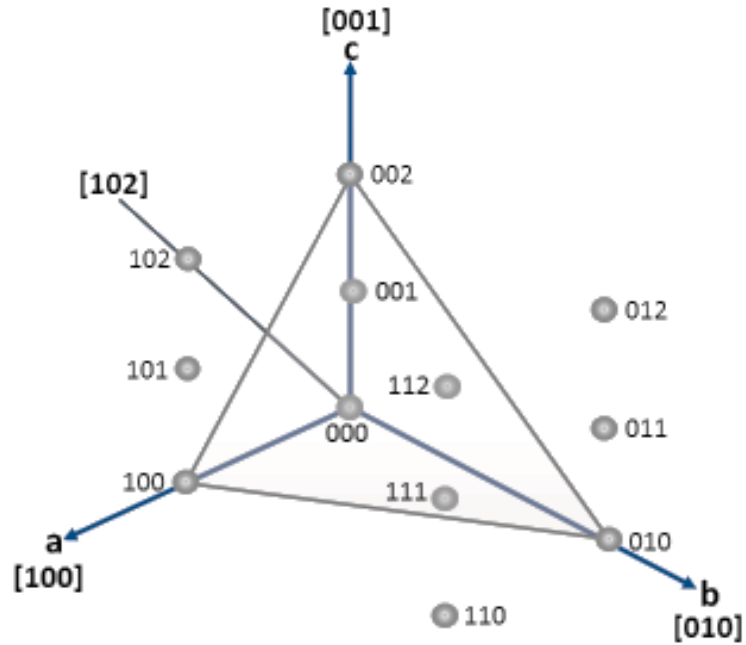
#### **Etapa 1:**

Cuando el sustrato se mantiene en contacto con un potencial de boro bajo (ver Tabla 5.1), la reacción de las partículas de carburo de boro y el sustrato reaccionan a un ritmo muy bajo, lo que permite observarlos con cuidado [2]. En las Figuras 5.1 (a) y (b) se presenta la morfología de los boruros de hierro sobre el sustrato tratado a la temperatura de 1123 K y un tiempo corto de tratamiento de 1h. en las primeras etapas de crecimiento, cristales acirculares  $Fe_2B$  crecen en direcciones radiales a partir de las zonas de contacto entre la superficie del metal y las partículas  $B_4C$  (ver Figura 5.1 (a)). Estas características que se presentan en la etapa 1 se pueden explicar teniendo en cuenta que (i) sólo se produjeron reacciones en estado sólido y, en consecuencia, átomos de boro activado fueron suministrados sólo en las zonas de contacto entre la superficie del metal y las partículas de  $B_4C$ .



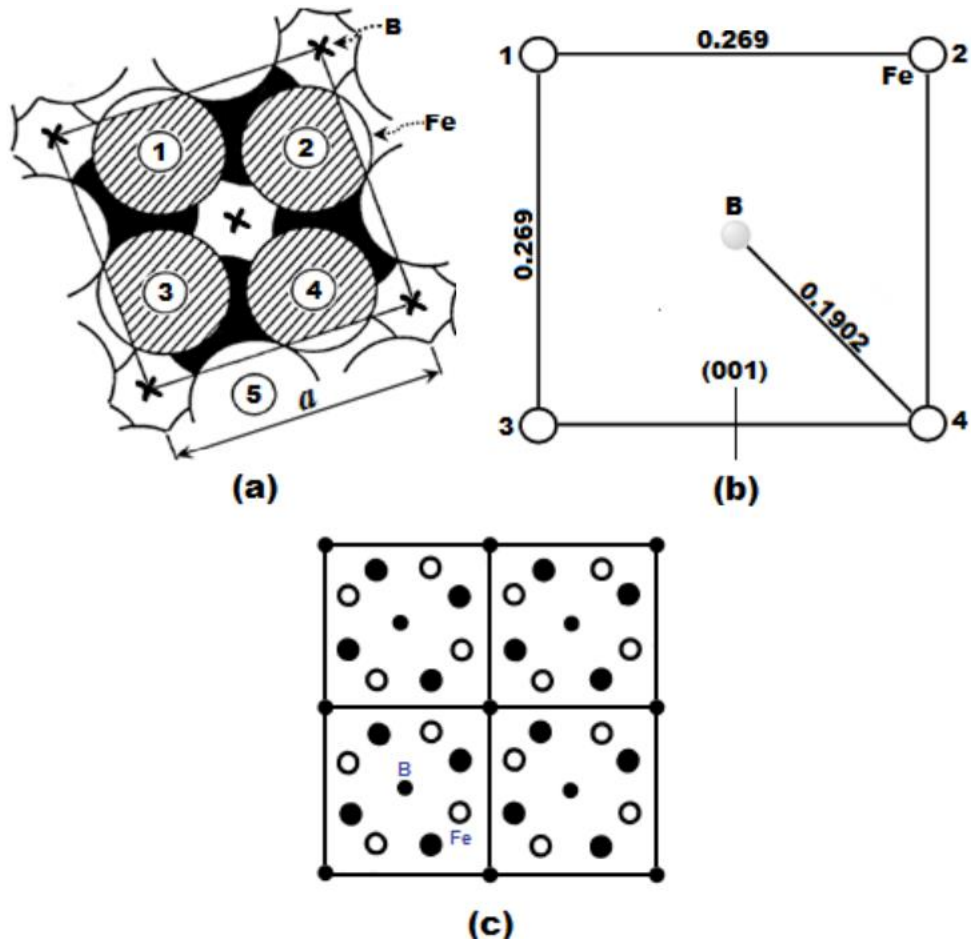
**Figura 6.1.** Muestra de hierro con un tiempo de tratamiento de 1h a la temperatura de 1123 K en contacto con potencial químico de boro bajo (ver Tabla 6.1): (a) imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido de cristales de B<sub>4</sub>C (áreas oscuras) en la superficie del sustrato y cristales 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.

(ii) los cristales Fe<sub>2</sub>B preferentemente crecen a lo largo de la dirección cristalográfica [001] (ver Figura 6.2, es decir, la dirección que tiene la distancia más corta entre los átomos vecinos de boro y, por lo tanto constituye el camino más fácil para la difusión del boro en la red tetragonal centrada en el cuerpo de la fase Fe<sub>2</sub>B; y (iii) el crecimiento de las agujas Fe<sub>2</sub>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 Fe<sub>2</sub>B.



**Figura 6.2.** Direcciones y planos cristalográficos.

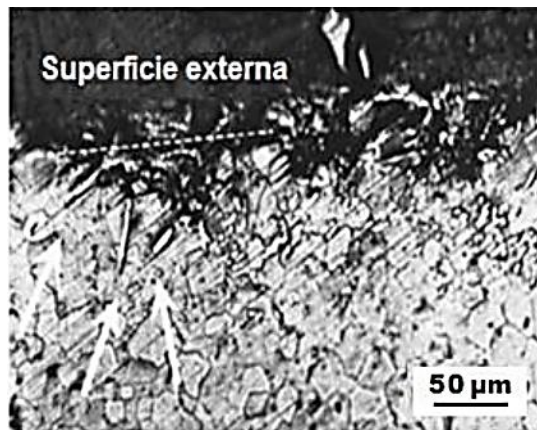
Utilizando los datos cristalográficos de la estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo para la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $a = 0.5109 \text{ nm}$  y  $c = 0.4249 \text{ nm}$ ), la distancia más corta entre un átomo de Fe y un átomo de B difundido en la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  a lo 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 Figuras (6.3 (a), (b) y (c)).



**Figura 6.3.** Proyección de los átomos de hierro Fe sobre el plano perpendicular (001) en el cual un salto atómico de B lleva a cabo en la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$ . 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 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 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  $c/2 = 0.212$  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 6.4. Estos cristales inducen en el sustrato esfuerzos y distorsiones de la red cristalina los cuales son particularmente altos en las regiones del material localizadas enfrente de las puntas de las agujas. El crecimiento de los boruros está limitado por la baja cantidad de boro activo difundido a través de la capa hasta la punta de la aguja. En esta etapa, la parte principal de boro es consumida por los cristales que crecen más rápidamente en la superficie del material.

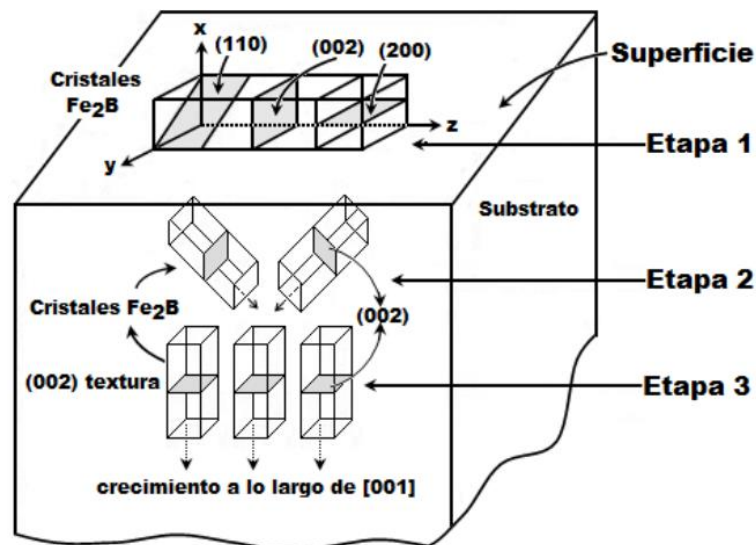


**Figura 6.4.** Metalografía de una sección transversal de una muestra de hierro puro donde se puede apreciar cavidades en la superficie debido al crecimiento de cristales  $Fe_2B$  dentro del sustrato.

En los patrones de difracción de rayos X obtenidos para una muestra de hierro a la temperatura de 1123 K con 15 h de tratamiento lo siguiente: (i) la única fase presente es la  $Fe_2B$ , (ii) el mapeo del análisis de rayos X en la superficie muestra la presencia en la capa de zonas ricas en boro con las orientaciones cristalográficas (110) ó (200). Para ejemplificar el crecimiento de los boruros de hierro tipo  $Fe_2B$ , en la Figura 6.5, se presenta la representación esquemática de las diferentes etapas de crecimiento de los cristales  $Fe_2B$ : en la etapa 1, los cristales tipo  $Fe_2B$  pueden crecer en diferentes zonas de la misma capa con sus ejes paralelos [001] a la superficie externa, asumiendo orientaciones las cuales pueden cambiar como consecuencia de diferencias locales en el proceso de acomodación en el metal subyacente.

### 6.1.2 Crecimiento de los cristales $\text{Fe}_2\text{B}$ dentro del sustrato (etapa 2 de crecimiento)

El crecimiento de los cristales  $\text{Fe}_2\text{B}$  dentro del sustrato es predominante en esta etapa, como la demuestran los análisis de difracción de rayos X, en capas de 15 a 50  $\mu\text{m}$ , la única fase presente a la misma temperatura utilizando un potencial químico intermedio es la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$ . 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  $\text{Fe}_2\text{B}$ /sustrato sólo muestra el pico de difracción (002) de  $\text{Fe}_2\text{B}$  (ver Figura 6.5).

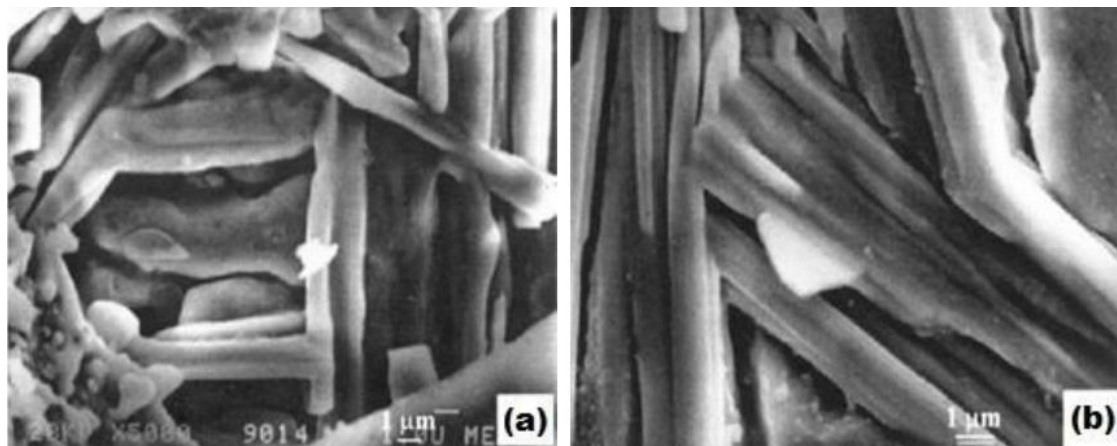


**Figura 6.5.** Representación esquemática de las etapas del crecimiento termoquímico de los cristales  $\text{Fe}_2\text{B}$ : etapa 1, crecimiento sobre la superficie del material; etapa 2, crecimiento en el interior del material; etapa 3, el crecimiento profundo conduce a una fuerte orientación preferencial (002).

La segunda etapa de crecimiento  $\text{Fe}_2\text{B}$  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  $B_4C$ , hay un incremento en el número de cristales (creciendo sobre la superficie del material a lo largo de la dirección [001]), que entran en contacto con, cristales no paralelos adyacentes, además se someten a fuertes esfuerzos mecánicos. Debido a estos obstáculos, algunos cristales detienen su crecimiento (ver Figura (6.6 (a))), mientras que otros cristales sólo pueden crecer después de cambiar de dirección en la superficie del sustrato (ver Figura 6.6 (b)).

En esta etapa, esquematizado en la Figura 6.6, (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.



**Figura 6.6.** Micrografías con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de cristales  $Fe_2B$  creciendo en la superficie del metal, donde (a) detenido, o (b) forzado a cambiar de dirección como consecuencia de estar en contacto con cristales adyacentes.

Por otra parte, el crecimiento de las agujas de los boruros dentro del sustrato se ve favorecido por el hecho de que la cantidad de boro consumido por el crecimiento de los cristales en la superficie del sustrato disminuye y, en consecuencia, más boro puede difundirse hacia las puntas de las agujas de crecimiento.



### 6.1.3 Establecimiento de una fuerte textura Fe<sub>2</sub>B en (002) (etapa 3 de crecimiento)

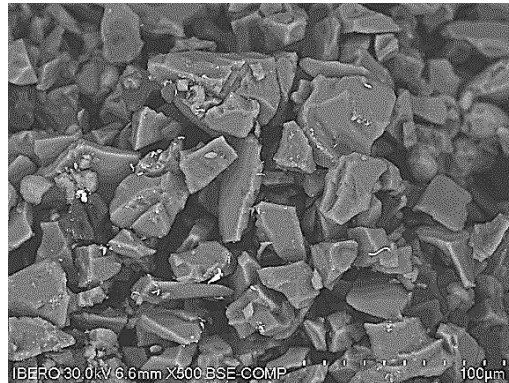
Durante la etapa 2 de crecimiento varios cristales Fe<sub>2</sub>B creciendo a lo largo de diferentes direcciones pueden entrar en contacto entre sí. En consecuencia, un número cada vez mayor de cristales se ve obligado a crecer a lo largo de una dirección de resistencia mínima, es decir, en la dirección [001]. Por lo tanto, una tercera etapa de crecimiento, se produce en todas las agujas de los boruros que tienden a crecer de forma perpendicular a la superficie externa (ver Figura 5.5), etapa 3). Esto explica plenamente (i) la formación de cristales Fe<sub>2</sub>B orientados con sus planos (002) paralelos a la superficie externa, y (ii) el incremento de esta orientación con respecto a la profundidad de la capa (interfase de crecimiento) aumenta.

**Tabla 6.2.** Espesores de capa obtenidos experimentalmente.

Tiempo [s]	1123 K	1173 K	1223 K	1273 K
7200	26.0649	45.7209	64.6591	92.1534
14400	40.1918	70.5011	99.7036	142.099
21600	50.5112	88.6025	125.303	178.584
28800	59.0540	103.588	146.495	208.788

Continuando con el análisis de los resultados, en la Tabla 6.2, se muestran los espesores obtenidos de la medición de la capa borurada Fe<sub>2</sub>B para el proceso de borurización en polvo de acuerdo a los diferentes parámetros del tratamiento de borurización. El medio borurante en polvo con un tamaño de partícula promedio de 30 µm, presentado en la Figura 6.7, está compuesto por una fuente activa de boro

(carburo de boro- $B_4C$ ), un diluyente (carburo de silicio-SiC) y un activador (fluoroborato de potasio)  $KBF_4$ ). El boro activo es suministrado por la cantidad de polvo colocada sobre y alrededor de la superficie de la muestra.



**Figura 6.7.** Medio borurante en polvo ( $B_4C + KBF_4 + SiC$ ).

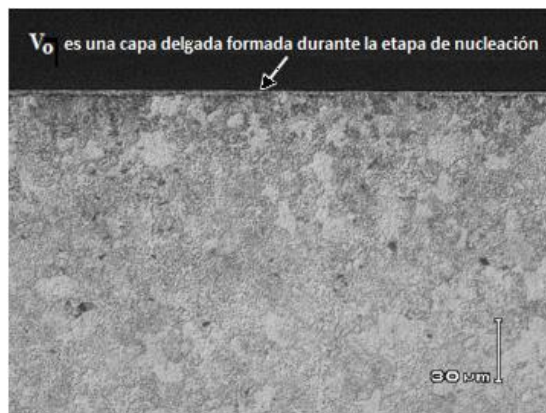
El proceso de borurización en polvo se realizó en un horno convencional bajo una atmósfera de argón puro. Es importante tener en cuenta que los compuestos que contienen oxígeno afectan negativamente el proceso de borurización (Wahl G, 1975). El proceso de borurización se llevó a cabo en el rango de temperatura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

## 6.2 Microfotografías ópticas de las capas boruradas

Las muestras boruradas se seccionaron para su examinación metalográfica empleando una máquina de precisión de corte LECO VC-50. Después de esto, las muestras endurecidas se prepararon metalográficamente para su caracterización utilizando un microscopio Olympus GX51 (ver Figura 5.8). El estudio bajo un

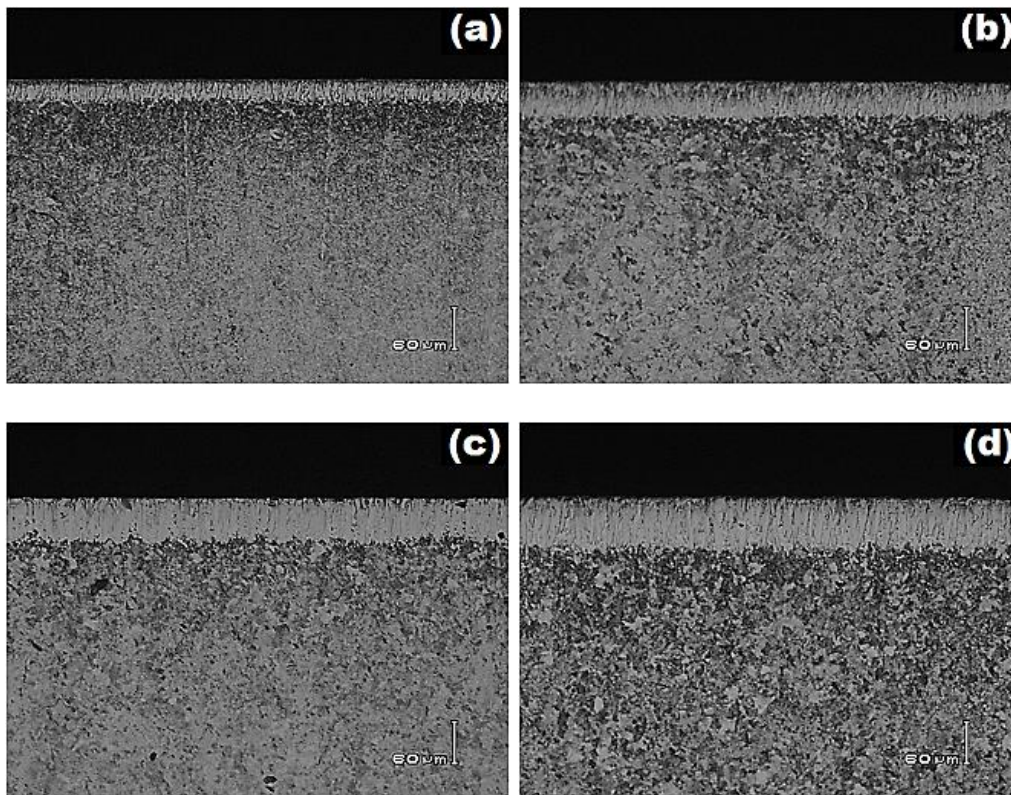
microscopio óptico es una fuente muy importante de información para la caracterización y estudio de muestras de pintura, piedra, morteros, acabados, metales, madera, cerámica, etc. Un microscopio es un sistema óptico complejo que permite la observación de un objeto a ciertos aumentos, dependiendo de los objetivos que se utilicen en cada caso.

Asimismo, un microscopio puede adoptar varias configuraciones que permiten la observación de diferentes tipos de muestra: por transmisión, por reflexión, iluminado en claro o en campo oscuro, etc. Y con complementos específicos observar irregularidades o cambios laterales que no serían percibidos si no bajo ciertas condiciones de observación: contraste de fases, contraste interferencial, microscopía con luz ultravioleta, de fluorescencia, etc. Como resultado de los experimentos preliminares, se estimó que el endurecimiento superficial empezó aproximadamente en un tiempo de  $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}} \approx 32.9$  min, después de transferir la muestra al horno; después de eso, se establece el llamado tiempo de incubación del boruro de hierro para este sustrato (AISI O1). En la Figura 6.8, se muestra la capa delgada formada durante la etapa de nucleación ( $V_0$ ).

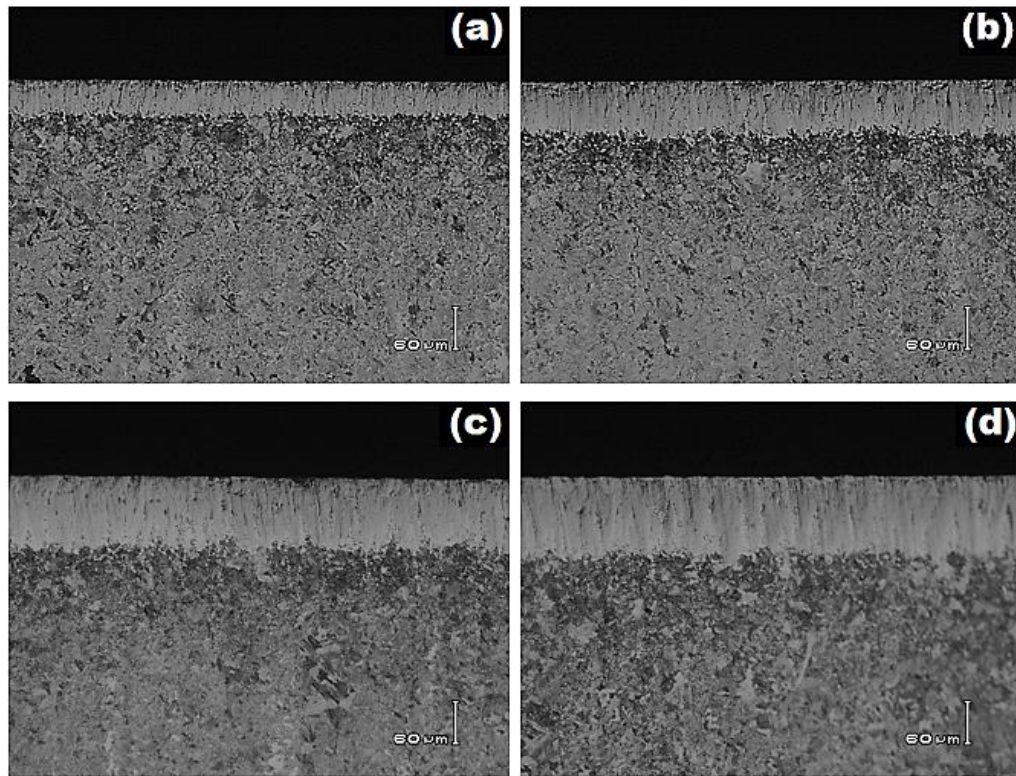


**Figura 6.8.** Microfotografía óptica de la sección transversal de una muestra borurada del acero AISI O1 con un tiempo de tratamiento de durante la temperatura de borurización de 1123 K.

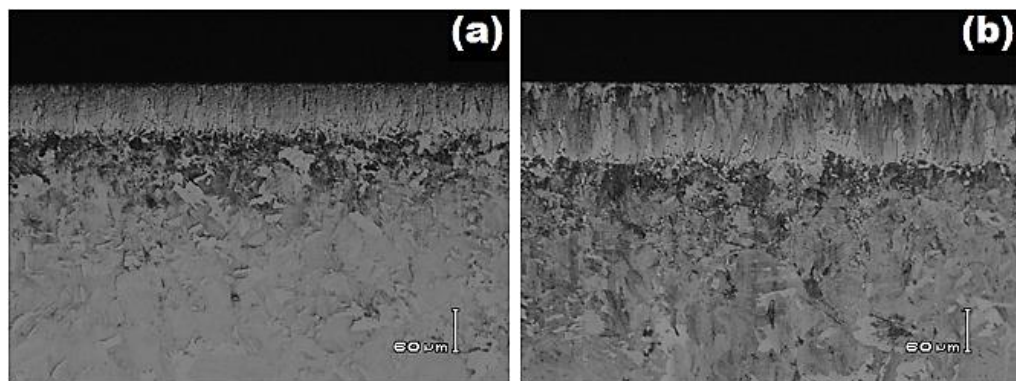
La morfología de las capas boruradas es columnar (tipo dientes de sierra) (ver Figura 6.9, 6.10, 6.11, 6.12 y 6.13). En donde el grado de penetración entre la capa y el substrato dependen esencialmente de la cantidad de elementos aleantes que se tengan en el material, generalmente los aceros de baja y media aleación, generan capas de mayor aserración, en comparación con los aceros de alta aleación, cuyos frentes de crecimiento de las fases tienden a ser planos (Palombarini G. and Carbucicchio M.,1987; Ortiz Domínguez M., 2013).

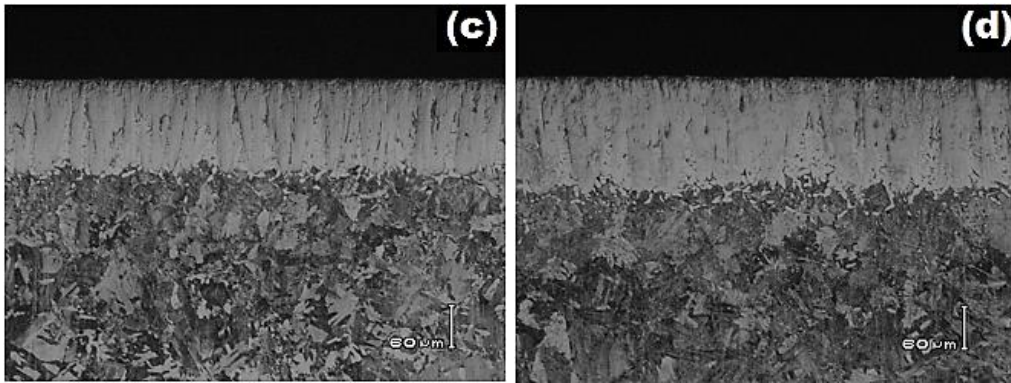


**Figura 6.9.** Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI O1, con una temperatura de tratamiento de 1123 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.

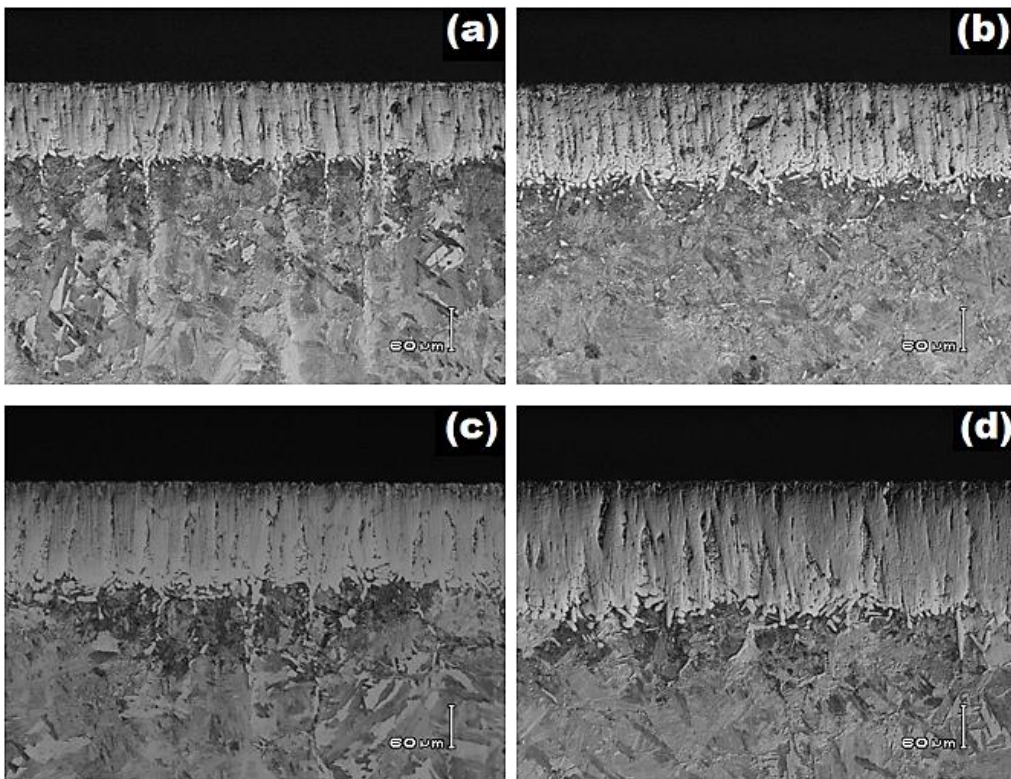


**Figura 6.10.** Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI O1, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.





**Figura 6.11.** Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI O1, 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.

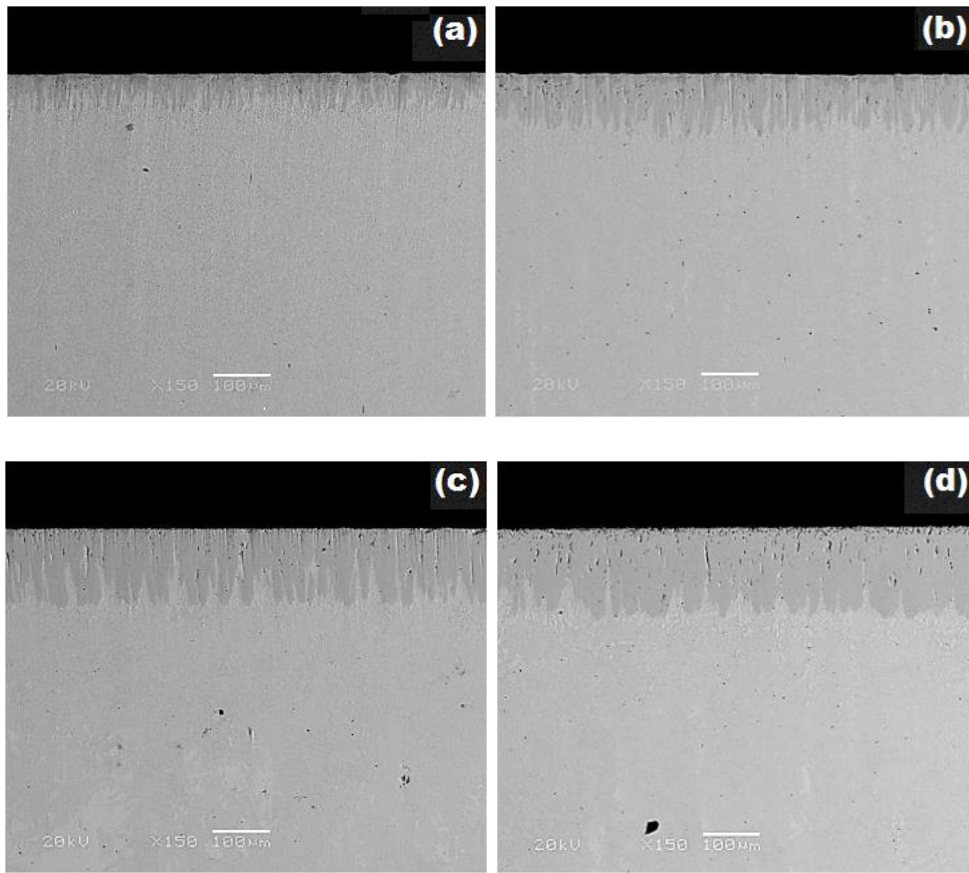


**Figura 6.12.** Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI O1, con una temperatura de tratamiento de 1273 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.

### **6.3 Microfotografías de las capas boruradas obtenidas con microscopía electrónica de barrido**

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

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, interactúa con ella y se producen diversos efectos que serán captados y visualizados en función del equipo que utilizemos. La Figura 6.13, muestran las secciones transversales de las capas boruradas formadas sobre superficie del acero AISI O1 para un tiempo de exposición de 6 h y para las temperaturas de borurización de 1123 K, 1173 K, 1223 K y 1273 K respectivamente.



**Figura 6.13.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI O1, para un tiempo de tratamiento de 6 h durante diferentes temperaturas de borurización: (a) 1123 K, (b) 1173 K, (c) 1223 K y (d) 1273 K.

Se observa que el espesor de la capa de  $\text{Fe}_2\text{B}$  aumentó con un aumento de la temperatura de borurización (Figuras 5.14, 5.15, 5.16, 5.17 y 5.18), ya que la cinética de crecimiento está influenciada por el tiempo de tratamiento. Para un estudio cinético, el espesor de la capa de boruro se midió automáticamente con la ayuda del software MSQ PLUS. Para garantizar la reproducibilidad de las capas medidas, se recolectaron cincuenta mediciones en diferentes secciones de las muestras de acero borurado AISI O1 para estimar el espesor de la capa de  $\text{Fe}_2\text{B}$ ; Definido como un valor promedio de los dientes largos de boruro (Ortiz Domínguez M., 2013; Campos-Silva I., Bravo-Bárceñas, Meneses-Amador A., Ortiz-Domínguez

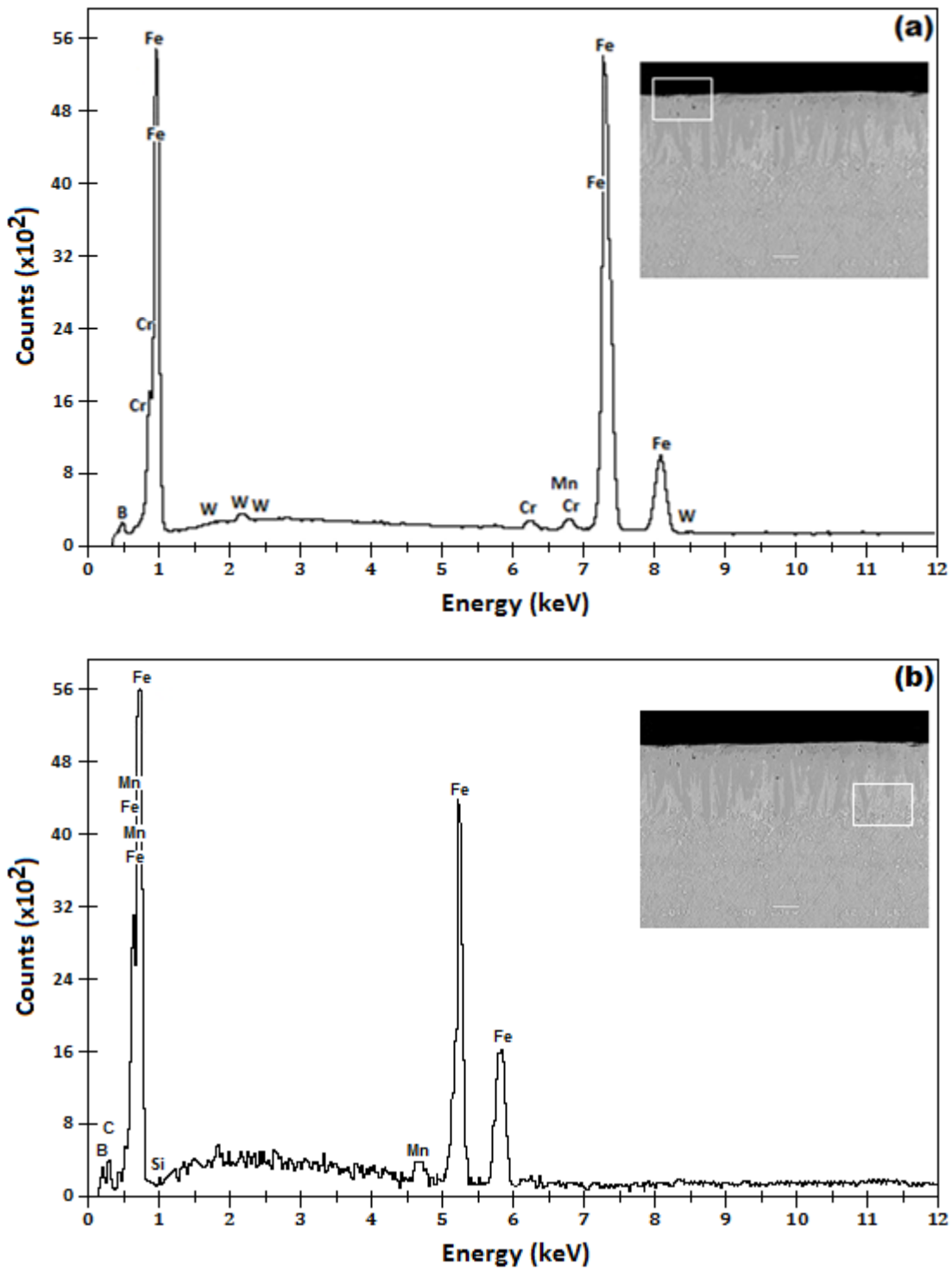


M., Cimenoglu H., Figueroa-López U., Tadeo-Rosas R., 2013; Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Bravo-Bárceñas O., Doñu-Ruiz M. A., Bravo-Bárceñas D., Tapia-Quintero C. and Jiménez-Reyes M. Y., 2010). Todas las mediciones de grosor se tomaron de una referencia fija en la superficie del acero AISI O1 endurecido, como se ilustra en la Figura 5.14.

La identificación de las fases se llevó a cabo en la superficie superior de la muestra borurada mediante un equipo de Difracción de Rayos X (DRX) (Equinox 2000) utilizando una radiación de  $\text{CoK}_\alpha$  de 0.179 nm de longitud de onda (ver Figura 5.11). Además, la distribución elemental de los elementos de transición dentro de la sección transversal de la capa de boruro se determinó mediante un equipo de espectroscopia de dispersión de electrones (EDS) (Quanta 3D FEG-FEI JSM7800-JOEL) desde la superficie.

#### **6.4 Observaciones con microscopía electrónica de barrido y análisis de EDS (Espectroscopia de Dispersión de Energía)**

La técnica de Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS) que sirve para hacer análisis elemental. Con esta técnica se pueden detectar todos los elementos químicos con número atómico mayor a 4 de manera cualitativa y semicuantitativa. Una de las grandes ventajas respecto a otro tipo de microscopía es la facilidad de preparación de muestras ya que sólo en casos especiales se puede tornar laboriosa. Las fotomicrografías mostradas en la Figura 6.13, a diferentes temperatura de tratamiento (1123, 1173, 1223 y 1273 K) para un tiempo de exposición de 6 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., Keddám, M., Arenas-Flores, A., García-Serrano, 2017). El análisis de EDS obtenido por SEM se muestra en la Figura 6.14 (a) y (b).



**Figura 6.14.** Una micrografía (SEM) de las secciones transversales de la imagen de la micrografía del acero endurecido AISI O1 obtenida a la temperatura de 1173 K con un tiempo de exposición de 6 h, (a) y (b) espectro EDS de la muestra borurada.

Los resultados que se muestran en la Figura 6.14 (a) se observa que el cromo se puede disolver en la fase  $Fe_2B$ , de hecho, el radio atómico del Cr (= 0.166 nm) es aproximadamente igual al Fe (= 0.156 nm), y entonces se puede esperar que Cr se disuelva en la subpartícula de Fe de los boruros. En la Figura 6.14 (b), los espectros de análisis EDS resultantes revelaron que el manganeso, el carbono y el silicio no se disuelven significativamente en la fase  $Fe_2B$  y no se difunden a través de la capa de boruro, se desplazan a la zona de difusión y forman junto con boro, soluciones sólidas (Brakman C. M., Gommers A. W. J., Mittemeijer E. J., 1989; Eyre T. S., 1975; Dukarevich I. S., Mozharov M.V. Shigarev A. S., 1973). En el proceso de borurización, el carbono es desplazado a la interface de crecimiento ( $Fe_2B$ /substrato) y, junto con el boro, forma borocementita,  $Fe_3(B, C)$  como una capa separada entre  $Fe_2B$  y la matriz con aproximadamente 4% en masa B correspondiente a  $Fe_3 (B_{0.67}C_{0.33})$  (Brakman C. M., Gommers A. W. J., Mittemeijer E. J., 1989). Por lo tanto, parte del boro suministrado se utiliza para la formación de borocementita. Del mismo modo, el silicio junto con boro forma soluciones sólidas, conocidos como boruros de silicio ( $FeSi_{0.4}B_{0.6}$  y  $Fe_5SiB_2$ ) (Dukarevich I. S., Mozharov M.V. Shigarev A. S., 1973).

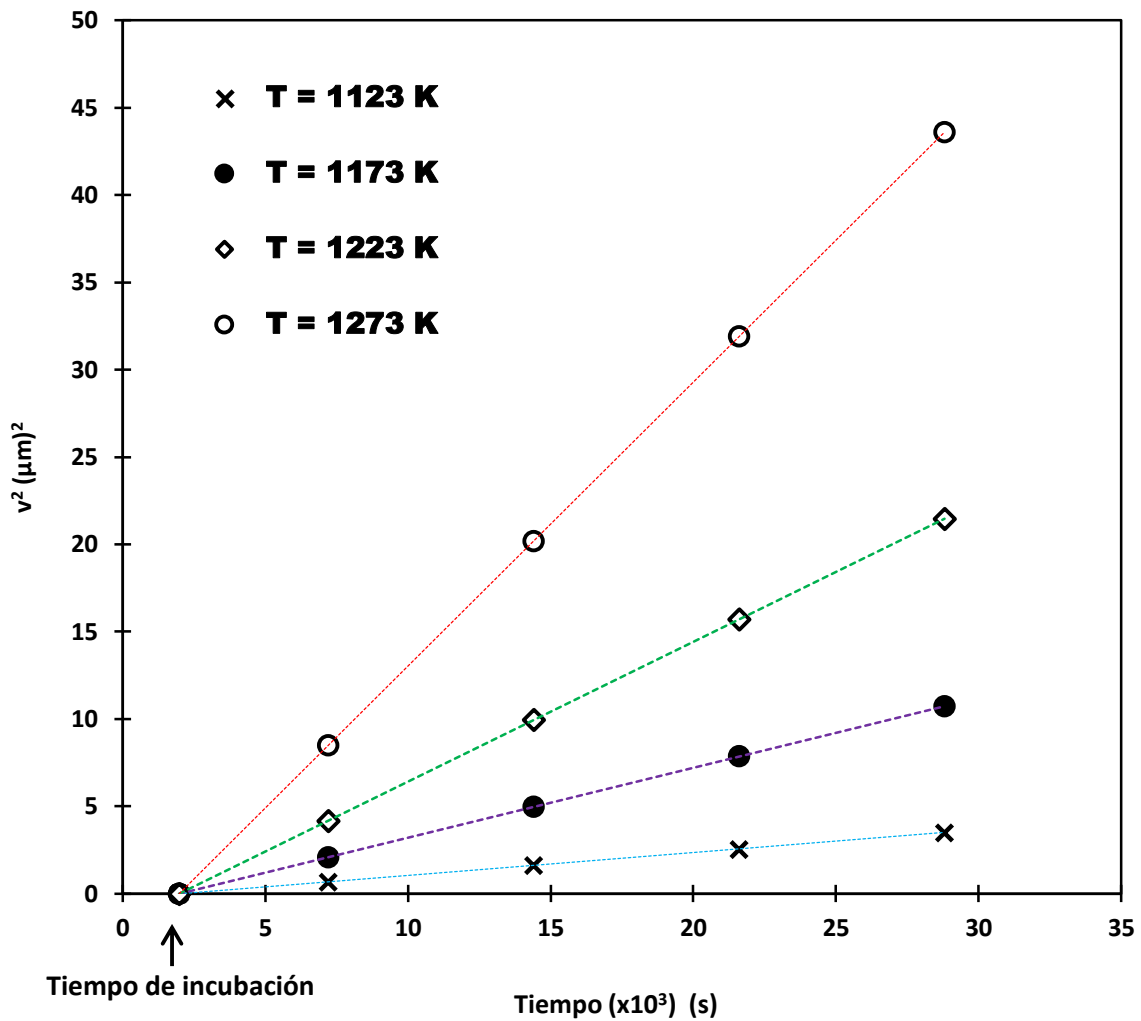
## 6.5 Análisis de la difracción de rayos X

La Figura 5.11 se presenta el patrón de XRD realizado en la superficie del acero borurado AISI O1 a una temperatura de 1223 K para un tiempo de tratamiento de 4 h. Los patrones de difracción de rayos X (ver Figura 5.11) muestran la presencia de la fase  $Fe_2B$  que está bien compactada. El crecimiento de la capa de  $Fe_2B$  tiene una naturaleza altamente anisotrópica. La dirección cristalográfica [001] es el camino más fácil para la difusión de los átomos boro para la formación de la fase  $Fe_2B$ , debido a la tendencia de los cristales de boruro a crecer a lo largo de una dirección de resistencia mínima, perpendicular a la superficie externa. A medida que se cubre la superficie metálica, un número creciente de cristales de  $Fe_2B$  entran en contacto

con cristales adyacentes y se les obliga a crecer en la dirección del sustrato del material, manteniendo una forma acicular (Palombarini G. and Carbucicchio M., 1987).

## **6.6 Estimación de la energía de activación del boro con el modelo independiente del tiempo (estado estacionario)**

La cinética de crecimiento de las capas de  $\text{Fe}_2\text{B}$  formadas en el acero AISI O1 se permitirá estimar el coeficiente de difusión de boro a través de las capas de  $\text{Fe}_2\text{B}$  aplicando el modelo de difusión del estado estacionario. La determinación del parámetro ( $\varepsilon$ ) es necesaria para deducir el valor del coeficiente de difusión del boro en la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  para cada temperatura de borurización. En la Figura 6.15, se representa gráficamente la dependencia temporal del valor al cuadrado del espesor de la capa borurada  $\text{Fe}_2\text{B}$  para diferentes temperaturas. Las pendientes de las líneas rectas en la Figura 6.15, proporcionan los valores de las constantes de crecimiento ( $= 4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ ). Estos valores se pueden obtener mediante un ajuste lineal.



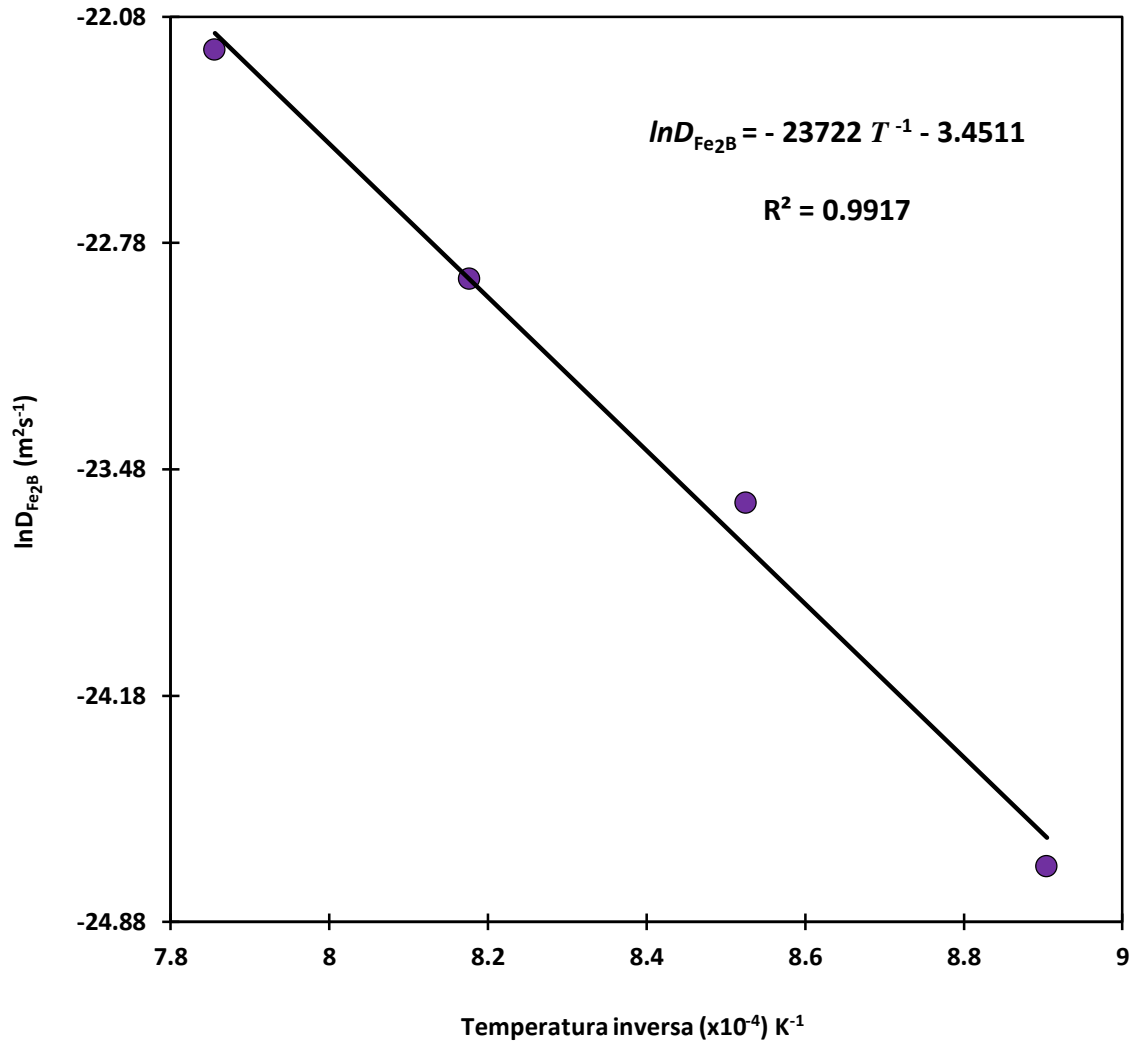
**Figura 6.15.** Espesor al cuadrado de la capa borurada  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $v^2$ ) vs. (t) tiempo de borurización para diferentes temperaturas.

El tiempo de incubación de boruro para la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  también se puede deducir de las líneas rectas mostradas en la Figura 6.15, extrapolando a un espesor de capa de boruro nulo. La Tabla 6.3, proporciona el valor estimado del coeficiente de difusión de boro en  $\text{Fe}_2\text{B}$  a cada temperatura junto con el valor normalizado al cuadrado de  $\varepsilon^2 \left( = \left( C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} / C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} + C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - 2C_0 \right) = 1.66945 \times 10^{-3} \right)$  (ver Ecuación 4.23). Los resultados, que se resumen en la Tabla 6.3, reflejan un crecimiento controlado por difusión de las capas de boruro.

**Tabla 6.3.** El parámetro de crecimiento normalizado al cuadrado y las constantes de crecimiento como una función de la temperatura de borurización.

Temperatura (K)	Tipo de capa	$\varepsilon^2 \left( = \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0} \right)$ (Modelo de difusión del caso estacionario)	Constantes de crecimiento $4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$ ( $m^2s^{-1}$ )
1123	Fe <sub>2</sub> B	1.66945 × 10 <sup>-3</sup>	1.30 × 10 <sup>-13</sup>
1173			4.00 × 10 <sup>-13</sup>
1223			8.00 × 10 <sup>-13</sup>
1273			1.63 × 10 <sup>-12</sup>

Al combinar los resultados (el parámetro de crecimiento de normalización al cuadrado ( $\varepsilon^2 = 1.66945 \times 10^{-3}$ ) y las constantes de crecimiento ( $4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$ )) presentados en la Tabla 1, se estimó el coeficiente de difusión de boro en las capas de Fe<sub>2</sub>B ( $D_{Fe_2B}$ ) para cada temperatura de tratamiento. Por lo tanto, se puede adoptar un comportamiento tipo Arrhenius que relacione el coeficiente de difusión del boro con la temperatura de tratamiento. Como consecuencia, la energía de activación de boro ( $Q_{Fe_2B}$ ) y el factor pre-exponencial ( $D_0$ ) se pueden calcular a partir de las pendientes e intercepciones de la línea recta que se muestra en el sistema de coordenadas: como una función del inverso de la temperatura de tratamiento (ver Figura 6.16).



**Figura 6.16.** Relación de Arrhenius para el coeficiente de difusión de boro ( $D_{Fe_2B}$ ) a través de la capa de  $Fe_2B$ .

De la Figura 6.16, se tiene que:

$$D_{Fe_2B} = 3.171 \times 10^{-2} \exp\left(-197.224 \text{ kJmol}^{-1} / RT\right) \text{ [m}^2\text{s}^{-1}\text{]... (6.1)}$$

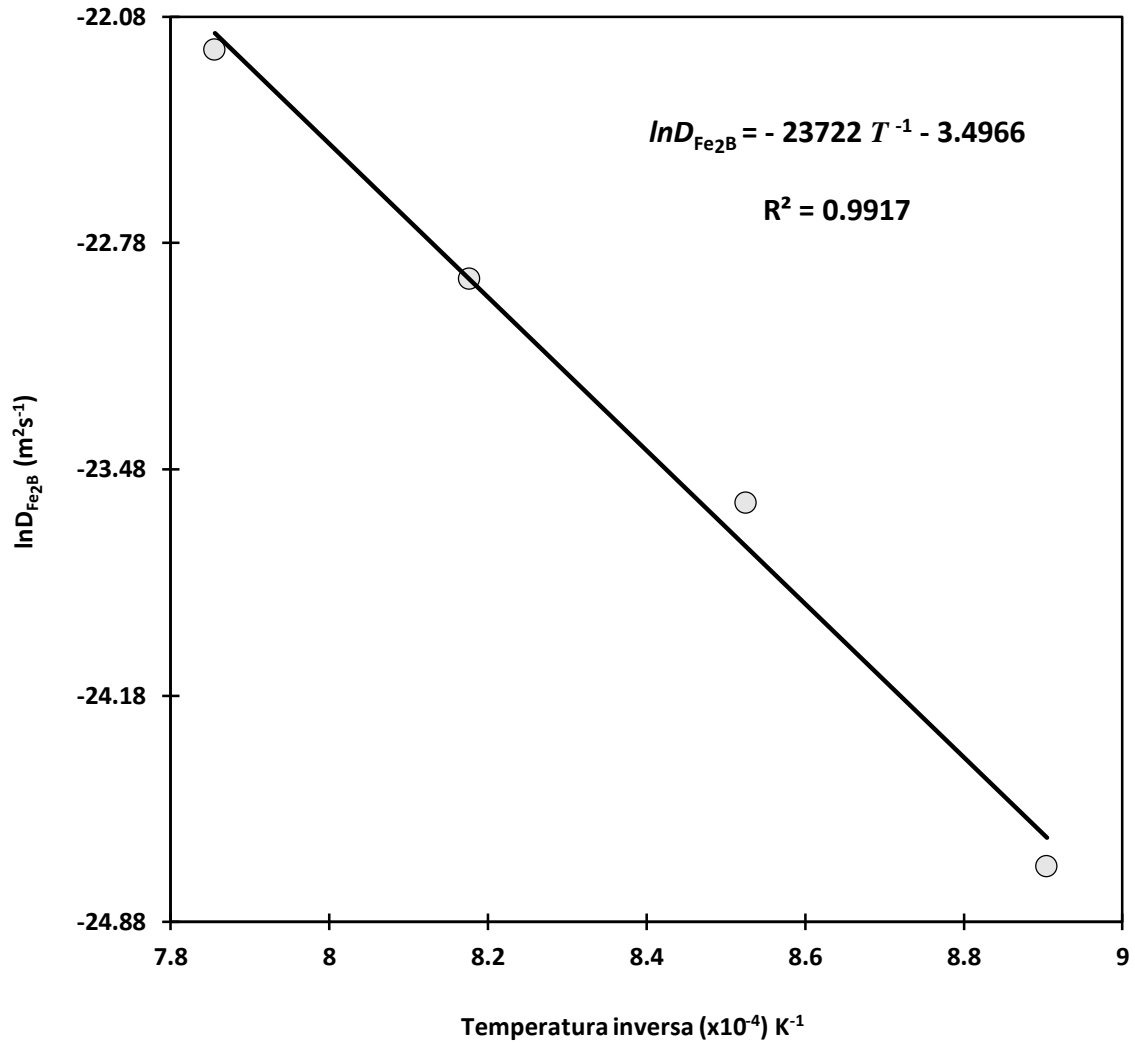
Dónde:  $R(= 8.3144621 \text{ [Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]})$  es la constante universal de los gases y  $T$  temperatura absoluta [K]. De la Ecuación (6.1), el factor pre-exponencial

( $D_0 = 3.171 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ ) y los valores de energía de activación ( $Q_{\text{Fe}_2\text{B}} = 197.224 \text{ kJmol}^{-1}$ ) se ven afectados por la superficie de contacto entre el medio de borurización 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., Chávez-Gutiérrez E., 2012; Campos-Silva I., Bravo-Bárceñas, Meneses-Amador A., Ortiz-Domínguez M., Cimenoglu H., Figueroa-López U., Tadeo-Rosas R., 2013; Campos-Silva I., Ortiz-Domínguez M., Bravo-Bárceñas O., Doñu-Ruiz M. A., Bravo-Bárceñas D., Tapia-Quintero C. and Jiménez-Reyes M. Y., 2010).

### **6.7 Estimación de la energía de activación del boro con el modelo dependiente del tiempo (estado no estacionario)**

En la Tabla 6.3 se proporcionan las constantes de crecimiento ( $4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ ) a cada temperatura, así como el valor de normalización al cuadrado de la interface de crecimiento ( $\text{Fe}_2\text{B}/\text{sustrato}$ ), se estimó numéricamente mediante el método de Newton-Raphson a partir de la Ecuación (4.72) ( $\varepsilon^2 = 1.747141 \times 10^{-3}$ ). 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 6.17).





**Figura 6.17.** Relación de Arrhenius para el coeficiente de difusión de boro ( $D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ ) a través de la capa de  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

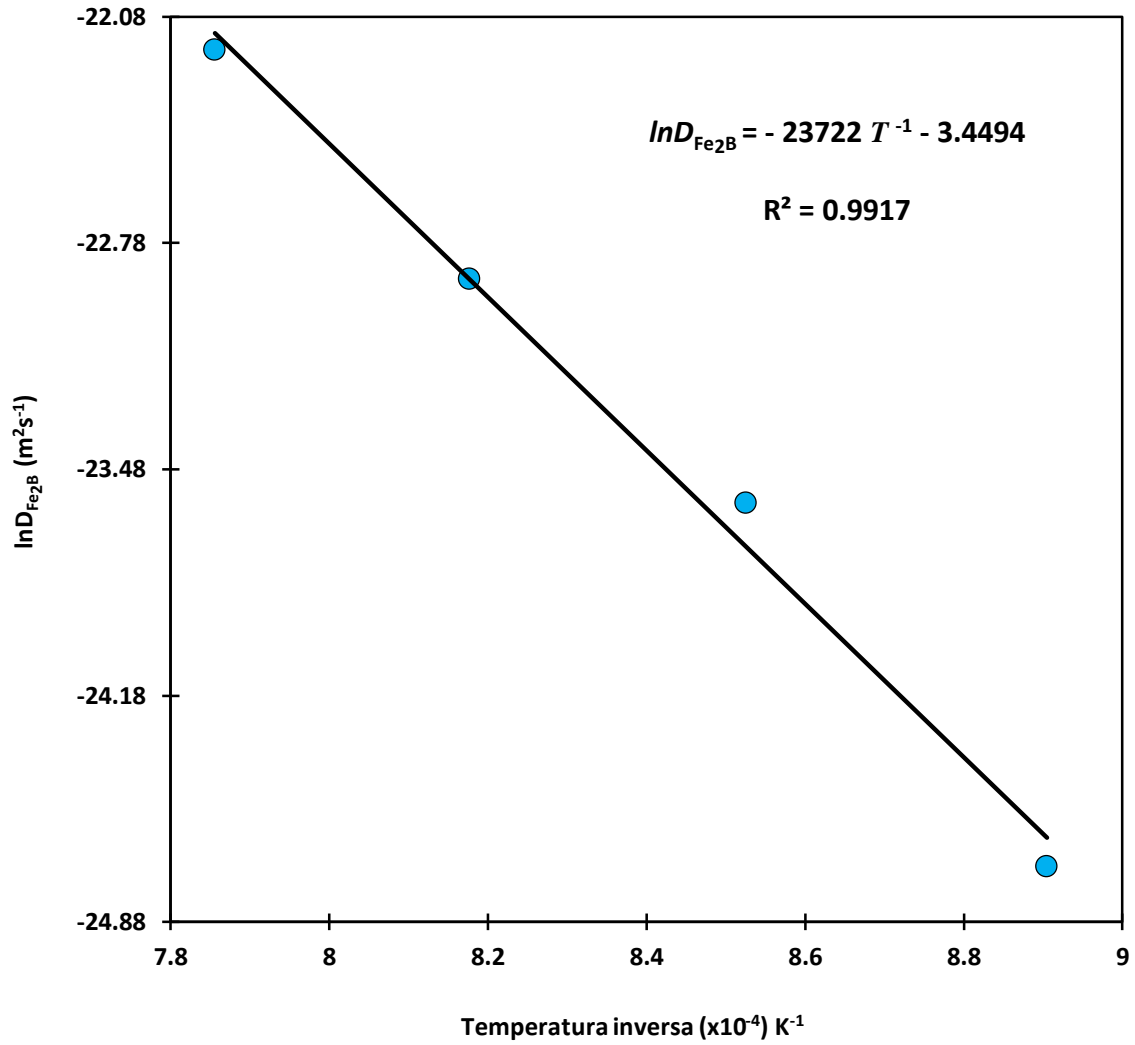
De la Figura 6.17, se tiene que:

$$D_{\text{Fe}_2\text{B}} = 3.0601 \times 10^{-2} \exp(-197.224 \text{ kJmol}^{-1} / RT) \text{ [m}^2\text{s}^{-1}\text{]} \dots (6.2)$$

Dónde:  $R(=8.3144621 \text{ [Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]})$  es la constante universal de los gases y  $T$  temperatura absoluta [K]. De la Ecuación (6.2), el factor pre-exponencial ( $D_0 = 3.0601 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ ) y los valores de energía de activación ( $Q_{\text{Fe}_2\text{B}} = 197.224 \text{ kJmol}^{-1}$ ) se ven afectados por la superficie de contacto entre el medio de borurización y el sustrato, así como la composición química del sustrato

### 6.8 Estimación de la energía de activación del boro con el método integral

En la Tabla 6.3 se proporcionan las constantes de crecimiento ( $4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ ) a cada temperatura, así como el valor de normalización al cuadrado de la interface de crecimiento ( $\text{Fe}_2\text{B}/\text{sustrato}$ ), se estimó numéricamente mediante el método de Newton-Raphson a partir de la Ecuación (4.108) ( $\varepsilon^2 = 1.6666 \times 10^{-3}$ ). 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 6.18).



**Figura 6.18.** Relación de Arrhenius para el coeficiente de difusión de boro ( $D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ ) a través de la capa de  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

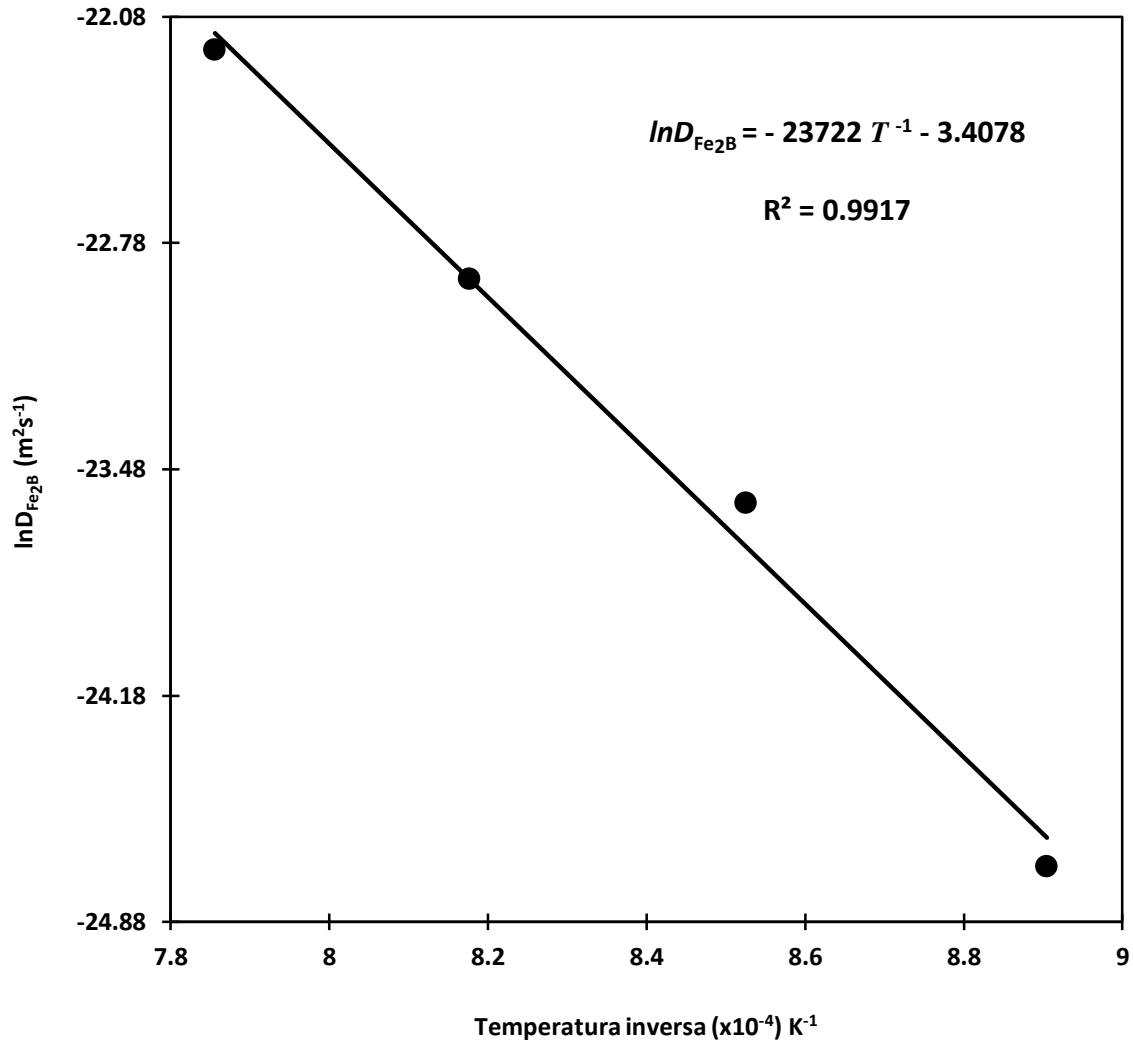
De la Figura 6.18, se tiene que:

$$D_{\text{Fe}_2\text{B}} = 3.1764 \times 10^{-2} \exp\left(-197.224 \text{ kJmol}^{-1} / RT\right) \text{ [m}^2\text{s}^{-1}\text{]} \dots (6.3)$$

Dónde:  $R(=8.3144621 \text{ [Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]})$  es la constante universal de los gases y  $T$  temperatura absoluta [K]. De la Ecuación (6.3), el factor pre-exponencial ( $D_0 = 3.1764 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ ) y los valores de energía de activación ( $Q_{\text{Fe}_2\text{B}} = 197.224 \text{ kJmol}^{-1}$ ) se ven afectados por la superficie de contacto entre el medio de borurización y el sustrato, así como la composición química del sustrato

### 6.9 Estimación de la energía de activación del boro sin la consideración de un perfil de concentración de boro

En la Tabla 6.3 se proporcionan las constantes de crecimiento ( $4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ ) a cada temperatura, así como el valor de normalización al cuadrado de la interface de crecimiento ( $\text{Fe}_2\text{B}/\text{sustrato}$ ), se estimó numéricamente mediante el método de Newton-Raphson a partir de la Ecuación (4.122) ( $\varepsilon^2 = 2(C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{low}^{\text{Fe}_2\text{B}} / C_{low}^{\text{Fe}_2\text{B}} - 2C_0 + C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}}) / \ln(t / t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}) = 1.598681 \times 10^{-3}$ ). 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 6.19).



**Figura 6.19.** Relación de Arrhenius para el coeficiente de difusión de boro ( $D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ ) a través de la capa de  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

De la Figura 6.19, se tiene que:

$$D_{\text{Fe}_2\text{B}} = 3.3113 \times 10^{-2} \exp\left(-197.224 \text{ kJmol}^{-1} / RT\right) \text{ [m}^2\text{s}^{-1}\text{]} \dots (6.4)$$

Dónde:  $R(=8.3144621 \text{ [Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)})$  es la constante universal de los gases y  $T$  temperatura absoluta [K]. De la Ecuación (6.4), el factor pre-exponencial ( $D_0 = 3.3113 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ ) y los valores de energía de activación ( $Q_{\text{Fe}_2\text{B}} = 197.224 \text{ kJmol}^{-1}$ ) se ven afectados por la superficie de contacto entre el medio de borurización y el sustrato, así como la composición química del sustrato

## 6.10 Comparación de los cuatro modelos de difusión

En esta sección, queremos ilustrar las diferencias entre los dos modelos de difusión que se han utilizado para describir la cinética de crecimiento de las capas boruradas. Se observa que los valores estimados de la energía de activación para el boro ( $Q_{\text{Fe}_2\text{B}} = 197.224 \text{ kJmol}^{-1}$ ) para el acero AISI O1 determinada a partir del modelo sin dependencia en el tiempo (ver la Ecuación (4.23)), el estado no estacionario (ver la Ecuación (4.72)), el método integral (ver la Ecuación (4.108)) y el modelo sin la consideración de un perfil de concentración (ver la Ecuación (4.122)) es exactamente el mismo valor para todos los modelos de difusión propuestos en la tesis. Del mismo modo, los valores estimados de factor pre-exponencial por estado estacionario ( $D_0 = 3.171 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ ), el no estacionario ( $D_0 = 3.0601 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ ), el método integral ( $D_0 = 3.1764 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ ) y el modelo sin la consideración de un perfil de concentración ( $(D_0 = 3.3113 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s})$ ) hay una pequeña variación. Para descubrir cómo esta similitud es posible en los coeficientes de difusión obtenidos por ambos modelos, primero centramos nuestra atención en la Ecuación. (4.62). La función de error ( $\text{erf}(\varepsilon)$ ) es una función impar monótonamente creciente de. Su serie Maclaurin (para  $\varepsilon$  pequeños) está dada por (Ferraro G., 2008):

$$\operatorname{erf}(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \varepsilon - \frac{\varepsilon^3}{3 \cdot 1!} + \frac{\varepsilon^5}{5 \cdot 2!} - \frac{\varepsilon^7}{7 \cdot 3!} + \dots \right) \text{K} \quad (6.5)$$

De acuerdo con el valor numérico del valor normalizado al cuadrado de  $\varepsilon^2 (= 1.747141 \times 10^{-3})$ , la Ecuación (6.5) puede ser reescrito como:

$$\operatorname{erf}(\varepsilon) \approx \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \text{K} \quad (6.6)$$

Del mismo modo, la función exponencial real  $\exp(-\varepsilon^2): \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  se puede caracterizar de una variedad de formas equivalentes. Más comúnmente, se define por las siguientes series de potencias (Rubin W., 1987).

$$\exp(-\varepsilon^2) = 1 - \varepsilon^2 + \frac{\varepsilon^4}{2} - \frac{\varepsilon^6}{6} + \frac{\varepsilon^8}{24} - \dots \quad (6.7)$$

De tal manera, la Ecuación (6.7) se puede escribir como:

$$\exp(-\varepsilon^2) \approx 1 \text{K} \quad (6.8)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (6.6) y (6.8) en la Ecuación (4.62), tenemos:

$$\left( \frac{C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} + C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - 2C_0}{2} \right) \varepsilon = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \frac{C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}}}{\frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}}} (1)K \quad (6.9)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}}}{C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} + C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - 2C_0} K \quad (6.10)$$

El valor normalizado al cuadrado ( $\varepsilon^2 = 1.66945 \times 10^{-3}$ ) obtenido de la Ecuación (4.23) es el mismo valor estimado por el modelo de difusión para el caso estacionario. El resultado de la Ecuación (4.62) parecería implicar que el modelo de difusión para el caso no estacionario es superior al modelo de difusión para el caso estacionario y, por lo tanto, siempre debe usarse. Sin embargo, en muchos casos interesantes los modelos son equivalentes.



## 6.11 Validación experimental de los modelos cinéticos de difusión

Los modelos sugeridos se validaron comparando los valores experimentales de los espesores de las capas de Fe<sub>2</sub>B con los resultados numéricos. Usando la Ecuación (4.25) para todos los modelos de difusión:

- Modelo de difusión para el caso estacionario

$$v = \sqrt{4(1.66945 \times 10^{-3})(3.171 \times 10^{-2}) \exp\left(\frac{-197.224 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right)} t \quad [\text{m}]K \quad (6.11)$$

Con  $t = t' - t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$ , recordando que  $t'$  es el tiempo de tratamiento.

- Modelo de difusión para el caso no estacionario

$$v = \sqrt{4(1.74714 \times 10^{-3})(3.0601 \times 10^{-2}) \exp\left(\frac{-197.224 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right)} t \quad [\text{m}]K \quad (6.12)$$

Con  $t = t' - t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$ , recordando que  $t'$  es el tiempo de tratamiento.

- Modelo con el método integral

$$v = \sqrt{4(1.6666 \times 10^{-3})(3.1764 \times 10^{-2}) \exp\left(\frac{-197.224 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right)} t \quad [\text{m}]K \quad (6.13)$$

Con  $t = t' - t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$ , recordando que  $t'$  es el tiempo de tratamiento.

- Modelo sin la consideración de un perfil de concentración de boro

$$v = \sqrt{4(1.598681 \times 10^{-3})(3.3113 \times 10^{-2}) \exp\left(\frac{-197.224 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right)} t \quad [\text{m}]K \quad (6.14)$$

Con  $t = t' - t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$ , recordando que  $t'$  es el tiempo de tratamiento.

Por lo tanto, las Ecuaciones (6.11), (6.12), (6.13) y (6.14) se pueden usar para estimar los espesores óptimos de capa de boruro de hierro para diferentes materiales ferrosos o no ferrosos borurados. Como regla general, las capas delgadas (por ejemplo, 15 a 20  $\mu\text{m}$ ) 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 (FeB/Fe<sub>2</sub>B) formada en la superficie de diferentes aleaciones ferrosas.

## 6.12 Conclusiones

En este trabajo, el acero AISI O1 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 O1. 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 propusieron dos modelos cinéticos simples para estimar el coeficiente de difusión de boro en  $\text{Fe}_2\text{B}$  (estado estacionario y estado no estacionario).
- Se estimó un valor de la energía de activación para el acero AISI O1 se estimó en  $197.224 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- Se derivaron dos ecuaciones útiles para predecir el espesor de la capa borurada  $\text{Fe}_2\text{B}$  en función de los parámetros de borurización (tiempo y temperatura).
- Se validaron los modelos a través de la comparación de los espesores experimentales de la capa de  $\text{Fe}_2\text{B}$  con los pronosticados para las Ecuaciones (6.11), (6.12), (6.13) y (6.14). Se observó una buena aproximación.

Finalmente, estos modelos de difusión en general no son idénticos, pero son modelos equivalentes, y este hecho se puede usar como una herramienta para optimizar los parámetros empleados en el proceso de borurización, para producir capas de boruro con espesores suficientes que cumplan con los requisitos para a largar la vida útil.

## Referencias

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

Campos Silva, I., Bravo B., Meneses Amador, A., Ortiz Dominguez, M., Cimenoglu H., Figueroa López U. & Tadeo Rosas R. (2013). *Surface and Coatings Technology* 237,402-414.

Campos Silva, I., Ortiz Domínguez, M., Bravo Bárcenas, O., Doñu Ruiz, M. A., Bravo Bárcenas D., Tapia Quintero, C. & Jiménez Reyes, M. Y. (2010). Formation and kinetics of FeB/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 Silva, I., Ortiz Domínguez, M., Tapia Quintero, C., Rodriguez Castro G., Jimenez Reyes, M. Y., Chavez Gutierrez, E. (2012) Kinetics and boron diffusion in the FeB/Fe<sub>2</sub>B layers formed at the surface of borided high-alloy steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 21, 1714-1723.

Dukarevich, I. S., Mozharov, M. V. & Shigarev, A. S. (1973) Redistribution of Elements In Boride Coatings. *Metallovedenie Termicheskaya i Obrabotka Metallov*, 2, 64-66.

- Elias Espinosa, M., Ortiz Domínguez, M., Keddám, M., Flores Rentería, M. A., Damián Mejía O., Zuno Silva J., Hernández Ávila J., Cardoso Legorreta E. & Arenas Flores, A. (2014). [Growth Kinetics of the Fe<sub>2</sub>B Layers and Adhesion on Armco Iron Substrate.](#) *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23, 2943-2952.
- Eyre, T. S. (1975) Effect of boronising on friction and wear of ferrous metals. *Wear*, 34(3), 383-397.
- Ferraro, G. (2008) The Rise and Development of the Theory of Series up to the Early 1820s. *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 Domínguez, M. (2013). *Contribución de la Modelación Matemática en el Tratamiento Termoquímico de Borurización* (Tesis Pos-Doctorado). SEPI-ESIME from the Instituto Politécnico Nacional. Mexico.
- Ortiz Domínguez, M., Flores Rentería, M. A., Keddám, M., Elias Espinosa, M., Damián Mejía, O., Aldana González, J. I., Zuno Silva, J., Medina Moreno, S. A., González Reyes, J. G. (2014). Simulation of growth kinetics of Fe<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 Domínguez, M., Gómez Vargas, O. A., Keddám, M., Arenas Flores, A. & García Serrano, 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 Domínguez, M., Keddám, M., Elias Espinosa, M., Damián Mejía, O., Flores Rentería, M. A., Arenas Flores, A. & Hernández Ávila J. (2014). Investigation of boriding kinetics of AISI D2 steel. *Surface Engineering*, 30, 490-497.

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

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

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

Wahl, G. (S.F.) Boronizing, A Method for the Production of Hard Surfaces for Extreme

Wear, Duferrit-Technical Information. (1975), Germany: Reprint from VDI-Z117. 785-789.

