



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO®

Instituto Tecnológico de Tlalnepantla

“2022, Año de Ricardo Flores Magón”

---

---

## **INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TLALNEPANTLA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS PVD SOBRE UN ACERO  
PREVIAMENTE BORURADO DEL TIPO AISI 1018 ”**

**TESIS**

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

**PRESENTA:**

**JOSÉ ANTONIO NIETO SOSA**

**DIRECTOR: DR. OSCAR ARMANDO GÓMEZ VARGAS**

**CO-DIRECTOR: DR. MARTÍN ORTÍZ DOMÍNGUEZ**

**TUTOR: DR. JOSE SOLIS ROMERO**



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE  
TLALNEPANTLA

TLALNEPANTLA DE BAZ, ENERO 2022.



Instituto Tecnológico de Tlalnepantla

Tlalnepantla de Baz, Estado de México, **26/enero/2022**

OFICIO DEPI No. 036/2022

Asunto: Autorización de impresión de Tesis

**C. JOSÉ ANTONIO NIETO SOSA  
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: "**CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS PVD SOBRE UN ACERO PREVIAMENTE BORURADO DEL TIPO AISI 1018**" ha informado a esta jefatura que están de acuerdo con el trabajo presentado. Por lo anterior, se le autoriza que preceda 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 ÁNGEL PAREDES RUEDA  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

ccp. Dr. Oscar Armando Gómez Vargas – Presidente del Consejo de Posgrado  
Estudiante  
Expediente  
MAPR/ls



**Unidad Centro:** Av. Instituto Tecnológico S/N, Col. La Comunidad. C.P. 54070 Tlalnepantla de Baz, Estado de México. Tel. 55 5565 3261/ 55 5390 0209.

**Unidad Oriente:** Av. Hermilo Mena S/N, Col. Lázaro Cárdenas La Presa. C.P. 54187 Tlalnepantla de Baz, Estado de México. Tel. 55 2065 4997

tecnm.mx | tlalnepantla.tecnm.mx



**2022 Flores**  
Ricardo Flores  
Maestro

En memoria de **Eloy Porfirio Cruz Victoria**, mi suegro. Por la gran fortuna de haberlo conocido, brindarme siempre su apoyo incondicional, ser un gran ejemplo de vida. A pesar de que ya no se encuentre con nosotros, tengo presente todo su apoyo y sus consejos.

## **Dedicatoria**

Este trabajo lo dedico a mi amada esposa **Sandra**, por siempre creer en mí, por ser el apoyo perfecto para mi vida, por estar siempre conmigo, por darme la oportunidad de formar mi propia familia, por animarme y apoyarme para seguir adelante superándome tanto en lo personal como en lo profesional. Gracias.

A mi hijo **Amid Rogelio**, por ser el motor de mi vida y fuente de inspiración en todo lo que hago.

A mis padres **Guadalupe y Luis**, no solo me han criado de la mejor manera, no solo me ayudaron a desarrollarme como estudiante, también me enseñaron a ser una buena persona. sin su trabajo, sin su sacrificio, sin su confianza. hoy no estaría presentando este trabajo, gracias por ser mis padres.

A mis hermanos **Luis y Karina**, por la linda infancia que pasamos juntos y por todo ese apoyo que desde niños nos hemos brindado.

A mi suegra **Sandra** por brindarme su confianza, me alegra que seamos parte de la misma familia y saber que puedo contar con su consejo y su apoyo inigualable.

A mi padrino **Rogelio** quien ha sabido ser un excelente segundo padre para mí, usted me ha apoyado desde que era un niño, dándome un buen ejemplo como profesionalista y como persona. por eso le estoy muy agradecido.

## **Agradecimientos**

Agradezco en primer lugar a la institución que hizo posible la realización de la siguiente memoria de tesis, al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**, por otorgarme el patrocinio para llevar a cabo este trabajo de investigación.

A mi institución el **Tecnológico Nacional de México** y al **Instituto Tecnológico de Tlalnepantla**, por darme la oportunidad de seguir desarrollándome profesionalmente y continuar con mi crecimiento tanto como persona como profesionista.

Al **Dr. Oscar Armando Gómez Vargas**, por su paciencia, sus consejos y orientación a lo largo de este camino, por concederme el poder participar a su lado en este proyecto, pero principalmente por creer en mi y brindarme todo su apoyo.

Al **Dr. Jose Solís Romero**, por sus enseñanzas, por la acertada orientación, el soporte y por todo ese conocimiento que me permitió un buen aprovechamiento en el trabajo realizado.

Al **Dr. Martin Ortiz Domínguez**, pilar fundamental en la elaboración de este proyecto, sin él no podría haber llegado a buen término esta memoria de tesis. Le agradezco el darme la oportunidad de trabajar en esta línea de investigación.

A todos los docentes que conocí al transcurso de esta maestría, les agradezco por todas las buenas experiencias de aprendizaje, haciendo de esta experiencia de las mejores de mi vida.

## Índice

<b>Capítulo I Marco Teórico</b> .....	10
I. Introducción .....	10
I.2. Antecedentes .....	11
I.3. Justificación.....	16
I.4. Objetivo General.....	18
I.5. Objetivos específicos .....	18
I.6. Metodología.....	18
I.7. Estructura de la tesis .....	19
I.8. Alcances y limitaciones.....	20
<b>Capítulo II Estado del arte</b> .....	24
II.1. Introducción.....	24
II.2. Materiales borurados .....	25
II.3. Técnicas de borurización .....	28
II.3.1. Borurado por medios sólidos .....	28
II.3.1.1. Borurado por empaquetamiento en caja .....	29
II.3.1.2. Borurado ultra rápido .....	33
II.3.1.3. Borurado en pasta.....	33
II.3.2. Borurado en medios líquidos .....	35
II.3.2.1 Borurado en baño de sales fundidas.....	35
II.3.2.2. Borurado electroquímico en baño de sales fundidas.....	38
II.3.2.3. Borurado en lecho fluidizado .....	39
II.3.3. Borurado por medios gaseosos.....	40
II.3.4. Procesos de borurado por plasma .....	41
II.4. Mecanismos de formación de las capas boruradas en aceros .....	42
II.4.1. Mecanismo de activación del agente borurante en polvo .....	43
II.4.1.2. Análisis termodinámico de la reacción.....	45
II.4.2.3. Influencia del oxígeno en la reacción de activación .....	48
II.5. Difusión del boro y crecimiento de las capas boruradas.....	49
II.5.1. Mecanismo de crecimiento de las capas boruradas .....	49
II.6. El acero ASTM A36 y sus propiedades físicas y mecánicas .....	53
II.7. Influencia de los elementos de aleación en la formación de las capas boruradas.....	54
II.8. Aplicaciones del tratamiento termoquímico de borurización.....	58
II.9 Espesores de capa recomendados para el tipo de aplicación .....	65
<b>Capítulo III Deposición física de vapor PVD</b> .....	73
III.1. Introducción.....	73
III.2. Deposición por evaporación en vacío .....	74

III.3. Ventajas y desventajas de la evaporación en vacío .....	79
III.4. Deposición por pulverización (Sputtering) .....	81
III.5. Ventajas y desventajas de la deposición por pulverización .....	90
III.6. Deposición mediante vapor por arco.....	92
III.7. Ventajas y desventajas de la deposición de vapor por arco .....	94
III.8. Enchapado iónico.....	96
III.9. Ventajas y desventajas del enchapado iónico .....	99
III.10. Aplicaciones del nitruro de titanio TiN en herramientas de corte .....	101
<b>Capítulo IV Estudio de la cinética de crecimiento de los boruros de hierro en la superficie del acero AISI 1018 .....</b>	<b>109</b>
IV.1 Introducción .....	109
IV.2 Caso estacionario .....	110
<b>Capítulo V Resultados y discusiones.....</b>	<b>123</b>
V.1 Mecanismo de difusión y la formación de la capa borurada.....	123
V.1.1 Etapas de crecimiento de los boruros de hierro (etapa 1 de crecimiento) .....	124
V.1.2 Crecimiento de los cristales Fe <sub>2</sub> B dentro del substrato (etapa 2 de crecimiento) .....	128
V.1.3 Establecimiento de una fuerte textura Fe <sub>2</sub> B en (002) (etapa 3 de crecimiento) .....	129
V.2 Microfotografías ópticas de las capas boruradas .....	131
V.3 Microfotografías de las capas boruradas obtenidas con microscopía electrónica de barrido .....	135
V.4 Observaciones con microscopía electrónica de barrido y análisis de EDS (Espectroscopia de Dispersión de Energía) .....	137
V.5 Análisis de la difracción de rayos X .....	139
V.6 Estimación de la energía de activación del boro con el modelo independiente del tiempo (estado estacionario).....	140
V.7 Proceso de deposición de recubrimientos por PVD .....	144
V.7.1. Microfotografías de las capas de nitruro de titanio (TiN) obtenidas con microscopía electrónica de barrido.....	145
V.7.2. Observaciones con microscopía electrónica de barrido y análisis de EDS (PVD y PVD-Fe <sub>2</sub> B) .....	146
V.7.3. Análisis de la difracción de rayos X .....	148
V.8. Prueba de adherencia Rockwell-C.....	148
V.9. Caracterización tribológica.....	151
V.9.1. Resultado de la prueba pin-on-disc.....	151
V.10 Conclusiones.....	154

## Resumen

En el siguiente trabajo, se analizó y estudió el crecimiento de las capas formadas por boruro de hierro las cuales se ubican en la superficie de un acero previamente borurado del tipo AISI 1018, Los tratamientos de borurizado y PVD se realizaron en dos etapas: Primero Borurizado y luego PVD Las muestras se incrustaron en una caja cilíndrica cerrada (acero inoxidable AISI 316L) que contenía una pasta deshidratada de mezcla de polvo de boro en su interior, 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.

La forma de las capas producidas en el acero AISI 1018 muestran en la superficie que está bien compactada. Una muestra borurada a la temperatura de 1223 K con 4 h de tiempo de exposición y el substrato fueron cubiertas con TiN (Nitruro de Titanio) se limpiaron con grabado por pulverización catódica con 650 V, 240 kHz, 1600 ns durante 15 min. Se utilizó la ley de crecimiento parabólico como una solución de la segunda ley de Fick, para determinar los coeficientes de difusión  $D_{Fe_2B}$ . Para corroborar los modelos de difusión propuestos, se hizo una comparación de los espesores obtenidos mediante experimentos y los estimados por los modelos de difusión para diferentes condiciones de tiempo y temperatura de tratamiento. Por último, las muestras ya procesadas fueron caracterizadas fisicoquímicamente mediante ensayos de microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).

## Abstract

In the following work, the growth of the layers formed by iron boride was analyzed and studied, which are located on the surface of a previously boridized steel of the AISI 1018 type. The boridized and PVD treatments were carried out in two stages: First Boridized and then PVD. The samples were embedded in a closed cylindrical box (AISI 316L stainless steel) containing a dehydrated paste of boron powder mixture inside. The pure iron samples were borided at a temperature of 1123 K and a time of treatment of 15 h using different potentials of B<sub>4</sub>C powder, the potentials used were: low, intermediate and high, respectively.

The shape of the layers produced in AISI 1018 steel shows on the surface that it is well compacted. A sample borided at the temperature of 1223 K with 4 h of exposure time and the substrate were covered with TiN (Titanium Nitride) cleaned by sputtering etching with 650 V, 240 kHz, 1600 ns for 15 min. The parabolic growth law was used as a solution of Fick's second law, to determine the diffusion coefficients  $D_{Fe_2B}$ . To corroborate the proposed diffusion models, a comparison was made of the thicknesses obtained through experiments and those estimated by the diffusion models for different treatment time and temperature conditions. Lastly, the processed samples were physicochemically characterized by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) tests.

## Capítulo I Marco Teórico

### I.Introducción

El estudio del desgaste es complejo, actuando como elementos la dureza, tenacidad, estructura, composición química, modo y tipo de carga, velocidad, rugosidad de la superficie, distancia recorrida, corrosión presente, etc. Todo suceso que contenga fricción tiene dos efectos perjudiciales, el calor y el desgaste, así pues, las pérdidas de potencia por fricción, el gasto de lubricantes y eventualmente la sustitución de componentes.

Actualmente la ingeniería de superficies busca soluciones para incrementar la vida útil de diversos componentes tanto de máquinas como de instalaciones industriales o aquellos componentes que están en contacto ya que disminuiría el cambio de piezas.

El procedimiento de borurización es una elección para el endurecimiento superficial de dispositivos expuestos al desgaste.

El método termoquímico de borurado se ha empleado para modificar las propiedades físicas y químicas sobre la superficie de un material, en este caso hablando de un sustrato, el cual se le incrementa la resistencia al desgaste y al mismo tiempo la resistencia a la corrosión, tomando como material base un acero AISI 1018, Rolado en frío (Cold rolled,).

En lo que respecta a la deposición física en fase de vapor (PVD) (deposición física de vapor, por sus siglas en inglés), a este le han aportado ganancias y mejoras en los últimos años con el fin de crear mejores recubrimientos con nanocompuestos o películas delgadas de nitruros de metales.

La utilización de técnicas de endurecimiento superficial mediante el proceso de borurizado está aumentando debido a las necesidades crecientes del aumento en los ciclos de vida en sistemas de alto desempeño al igual que los costos elevados en los materiales avanzados; teniendo presente esto se pretende utilizar un material austero como sustrato y con una capa borurada para posteriormente

proporcionarle un recubrimiento mediante capas delgadas por PVD para incrementar su desempeño al alto desgaste, la corrosión, las abrasiones y las cargas térmicas y al mismo tiempo, de ser posible, no perder su resistencia al impacto.

Como resultado se pretende obtener un material el cual posea mejores características superficiales, tanto físicas como químicas y de la misma manera con costos más reducidos.

Esta indagación asume como intención fortificar la exploración elemental y aplicada en el endurecimiento superficial de materiales metálicos, así como es en el caso particular del acero AISI 1018 a través del método termoquímico de borurización y aplicación de películas delgadas PVD (película de TiN) lo cual accederá a aumentar las propiedades superficiales mecánicas, físicas y químicas de este material.

## **I.2. Antecedentes**

El borurado es un endurecimiento superficial termoquímico en este tratamiento los átomos de boro se difunden en la superficie de un substrato o componente de trabajo para formar un elemento el cual se compone de boruro con un material base, una de las opciones para proporcionar de un recubrimiento a base de difusión el cual tiene una mejor respuesta al desgaste. se lleva a cabo para otorgar mejores propiedades superficiales alas aleaciones metálicas. Este proceso se puede emplear en materiales ferrosos, no ferrosos al igual que pocas superaleaciones (Gutiérrez-Noda et al., 2019; Jain & Ganesh, 2002; Türkmen & Yalamaç, 2018).

Las capas de boruro están creadas a partir de una reacción química superficial entre el boro, aplicada por un baño fundido con el substrato. El boro toma la posición de difundirse hacia el interior, llegando a tener un espesor de hasta 380  $\mu\text{m}$  y con una dureza en el rango de 1400 a 2100 HV. La deposición de una película de TiN a través del proceso PVD (Deposición física de vapor) aunque se genera una capa con mayor dureza esta se produce con un menor espesor limitando su

aplicación debido al efecto “cascara de huevo” por lo mismo es cuando el sustrato no es capaz de soportar adecuadamente las cargas lo que puede ocasionar grietas en el recubrimiento (Batista, Godoy, & Matthews, 2002; Pereira, Mariani, Neto, Totten, & Casteletti, 2016).

Actualmente, los recubrimientos innovadores comprometen a garantizar la defensa frente a el desgaste y la resistencia a la corrosión de los materiales de ingeniería con alta delicadeza a la corrosión, p. ej. aceros dulces, asimismo como los criterios de sostenibilidad actuales en materia medioambiental protección y salud. La tecnología PVD satisface la mayoría de estas demandas, pero desgraciadamente, el rendimiento de protección contra la corrosión es insatisfactorio debido a los espesores de recubrimiento típicamente bajos de sólo unos pocos micrómetros (Hoche, Pusch, & Oechsner, 2020).

La deposición de película delgada es un metodo en el cual se pone una capa protectora que se aplica en una superficie para modificar y proteger al metal base mejorando sus propiedades, existe un gran número de elementos que se utilizan en recubrimientos entre los más populares se encuentran Al, Ti, Cr. Se utilizan técnicas de las cuales son deposición física de vapor (PVD), es la pulverización catódica por haz de iones, recubrimiento de iones y chisporroteo con magnetrones. Algunos recubrimientos más populares como lo son Al-Cr-N, Ti-Al-N, Cr-N, Ti-C-N. se emplean para otorgar mejores propiedades en la superficie del sustrato que se usan actualmente (Bobzin, 2017). El recubrimiento de Ti-Al-N da una mejor dureza y un mejor comportamiento ante la corrosión, el desgaste y disminuye considerablemente el coeficiente de fricción. Al-Cr-N se emplea para perfeccionar la vida útil de la herramienta y al mismo tiempo tener una mejor propiedad de corte (Contreras Romero, Hurtado Macías, Méndez Nonell, Solís Canto, & Gómez Botero, 2019).

La deposición de película delgada se puede aplicar en varios sectores como lo son el automotriz, industrial, de impresión, eléctrica, electrónica, de procesamiento industrial, aeroespacial y biomedicina; existen varios metodos o técnicas que utilizan para introducir películas delgadas en la superficie de un

substrato del cual la deposición física de vapor (PVD) es una técnica de deposición muy popular y versátil (Gupta et al., 2020).

Este proceso ha sido aplicado en una gama amplia de materiales entre los cuales se encuentran los ferrosos, no ferrosos y algunas superaleaciones (Elias-Espinosa et al., 2015).

La utilización de borurados en materiales ferrosos suelen ser muy frecuentes, es una práctica que data de los principios de 1900, en el proceso de borurado mediante el método electroquímico, los átomos de boro son sustraídos del electrolito para después introducirse en la superficie de los substratos de acero. Ya que son muy pequeños y cuentan con alta movilidad estos átomos de boro se difunden en substratos para formar hierro borurado (Kartal, Timur, Sista, Eryilmaz, & Erdemir, 2011).

De acuerdo a la literatura, existen diferentes métodos para crear capas de boruro en materiales ferrosos, se encuentran agrupadas en un conjunto de tres categorías que dependen directamente del estado físico activo como pueden ser el borurado gaseoso, borurado líquido, borurado en polvo y en pasta, el método más común es el empaquetamiento en polvo debido a sus ventajas técnicas y rentabilidad (Elias-Espinosa et al., 2015).

Los métodos de borurización están basados en reacciones químicas o electroquímicas entre la fuente de boro y el metal base, las fuentes de boro o elementos boronizantes pueden ser en sólido, líquido y gas. Diferentes recubrimientos de boruro o la realización de compuestos de boruro en la superficie de algún material han sido posibles mediante: (a) procesos químicos; empleando agentes boronizantes gaseosos, por inmersión de sales fundidas, electrolisis y cimentación de paquetes con polvos; (b) Procesos físicos; tales como la implantación de iones de boro, la deposición física al vacío, la pulverización catódica y el revestimiento iónico (Özsoy & Yaman, 1993).

En el caso particular de los aceros al carbono se pueden crear dos tipos de boruro de hierro borurado con un rango de temperatura 800-1500 °C, Los boruros de

hierro son recubrimientos muy importantes por su alta dureza, no obstante, es mejor en algunas características la fase Fe<sub>2</sub>B a la FeB cuando lo que se necesita es un mejor comportamiento a la resistencia al desgaste por impacto esto se debe a que la capa de boruro doble (FeB y Fe<sub>2</sub>B) está expuesto a agrietamiento en el servicio, el borurado en polvo se realiza actualmente en la industria esto se debe a su fácil manejo y un costo económico. Particularmente en este proceso de borurado que consiste en una mezcla de polvos de boro se usa una sustancia, un activador y un diluyente. El rendimiento del recubrimiento se puede mejorar aún más mediante un recubrimiento de espesor óptimo, microestructura fina y tensiones residuales de compresión (M. Ortiz-Domínguez et al., 2019).

De acuerdo a la metodología en el caso de la borurización con polvo, las muestras se envasan en un recipiente de acero inoxidable y se coloca en el horno, el modelado del proceso de borurado se puede emplear como una opción para optimizar los parámetros de borurado para formar capas de boruro con bastantes espesores que cumplan los requisitos durante su vida útil (Zuno-Silva et al., 2018). Hacia el método de borurización en polvo (Tsipas, Noguera, & Rus, 1987) a través de la técnica de empaquetamiento en caja usando carburo de boro (B<sub>4</sub>C) (Durborid-mezcla de polvo fresco), potasio fluoroborato (KBF<sub>4</sub>) como activador principal, carburo de silicio (SiC) como principal diluyente y oxígeno del medio circundante en la atmósfera (O<sub>2</sub>) (Ozdemir et al., 2008) lo cual estimula la reacción de boro con la superficie del sustrato manejando contenedores hechos de acero inoxidable AISI 304L grado médico, ya que son menos propensos al calor y la descarburización (Domínguez, 2015).

Las categorizaciones de acero van comenzando con un acero de bajo carbono, de medio carbono y de alto carbono establecido en el contenido de carbono de cada uno, un acero con bajo contenido de carbono oscila en su contenido del 0.15% al 0.3%. El acero que contiene poco carbono como lo es el AISI 1018 son la forma más común del acero ya que cuenta con buenas características para muchas aplicaciones, El acero al carbono se usa en calderas, recipientes a

presión, intercambiadores de calor, tuberías, son elementos en los que se desean resistencia y ductilidad (Nagendhra, reddy, & G V, 2018).

Los aceros que cuentan con alto contenido de FeB (Boruro de hierro) presentan micro y macro grietas paralelas a las capas superficiales boruradas, debido a que a pesar de ser bastante dura esa capa superior de FeB es muy frágil y cuenta con un coeficiente de expansión térmica sustancialmente distinto. En consecuencia, un solo boruro de Fe<sub>2</sub>B es más deseable que una capa que sea dual FeB-Fe<sub>2</sub>B, de los métodos ideales para prevenir el crecimiento de FeB sería el diluir toda la concentración con boro por un empaquetado con mezclas de polvos aplicando un agente de borurado más delgado o usando temperaturas elevadas de borurado en el tiempo que sea ideal para transformar FeB a Fe<sub>2</sub>B (Kartal et al., 2011).

Además, el agregar un recubrimiento de TiN (Nitruro de titanio) sobre la capa de boruro se considera como una posibilidad en la reducción en la velocidad de la propagación de grietas en este caso el material involucrado es el acero de alta velocidad AISI M2 producido por pulvimetalurgia. El tratamiento se desarrolló de la siguiente manera hablando de borurado y PVD se elaboró en dos etapas: primero borurado y después PVD (Gómez-Vagas et al., 2019).

En lo que respecta a la metodología de las capas delgadas de PVD sobre una superficie borurada de acuerdo a O. A. Gómez-Vagas en la cual describe el procedimiento como, las muestras se introdujeron en una caja cerrada de forma cilíndrica la cual fue cerrada con un acero inoxidable AISI 316L con una mezcla de pasta deshidratada que consistía principalmente en boro en estado en polvo en su interior con un volumen de partícula promedio de 10 µm. Esta mezcla de boro estaba compuesta de B<sub>4</sub>C (fuente activa de boro), Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (activador), SiC (relleno inerte) y SiC<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> que se utiliza para proteger superficies (Gómez-Vagas et al., 2019).

El método que logró la borurización se elaboró en un horno convencional en una atmósfera de argón puro a 1223 y 1273 K durante 6 h de exposición por cada temperatura, ya una vez que llegó a su término el tratamiento de borurado, se extrajo el recipiente del horno y se dejó enfriar a paso lento en una temperatura

ambiente. En el siguiente paso se asearon las muestras de hierro antes del borurado mediante grabado catódico con 650 V, 240 k-hz, 1600 ns en un tiempo total de 15 minutos. Los recubrimientos de TiN se lograron mediante un metodo basado en pulverización catódica de magnetrón con un impulso de alta potencia (HIPIMS) con 2000 W, 500Hz, 200 ns y tres objetivos con pulverización catódica de magnetrón de corriente continua (DCMS) con 2500 W en cada uno. El proceso dúplex enseñó ser eficaz en la realización de capas con alta dureza y mejor resistencia al desgaste se reconoce que los recubrimientos con borurado aporta un alto rendimiento, pero la capa de TiN aportó mejoras a sus propiedades físicas y mecánicas. (Gómez-Vagas et al., 2019).

### **I.3. Justificación**

La superficie es un área muy relevante hablando de componentes de manufactura, es de gran importancia el ciclo de vida y el rendimiento de las herramientas, así como piezas de maquinaria. La gran mayoría de las fallas que presenta un componente tienen su origen en la superficie puede ser por desgaste, corrosión o fatiga. Por lo cual estos procesos aportan protección en contra del desgaste, la erosión y otros percances inesperados, Formando un material más resistente donde más se necesita (Almeida, Costa, Milan, Krelling, & Galioetto, 2017).

La elaboración de recubrimientos duros tiene su punto de partida en distintos materiales y combinaciones de elementos hasta el día de hoy, como un material para la elaboración del recubrimiento se emplean regularmente nitruros, carburos y óxidos de metales de transición. Los recubrimientos que otorgan dureza a la superficie son películas delgadas de se aplican en los sustratos de una herramienta para aportar una mejora en sus propiedades deseadas tales como lo son la dureza, fricción, un mejor comportamiento ante el desgaste y una mayor resistencia a la corrosión sin modificar las características propias del material a granel (M. Ortiz-Domínguez et al., 2019).

En la actualidad el tema de eficiencia en la producción se ha vuelto crucial debido a que continuamente se presenta el problema de mantenimientos más constantes tanto correctivo como preventivo esto en piezas las cuales están expuestas a un alto desgaste lo que ocasiona costos más elevados y procesos más tardados. Lo cual genera un área de oportunidad, el estudio de la ingeniería de superficies se centra en la búsqueda de soluciones para alargar la vida útil de un elemento o componente mecánico por lo cual se disminuiría el reemplazo de piezas, así como en el área de mantenimiento el objetivo es maximizar los resultados de confiabilidad y disponibilidad de equipos e instalaciones.

Utilizar la tecnología de endurecimiento superficial se emplea cada vez con más frecuencia debido a las necesidades actuales de las industrias manufactureras las cuales se centran en reducir costos de mantenimiento haciendo más longevo el ciclo de vida de las piezas o componentes.

Tomando en cuenta lo anterior podemos usar un material más económico como un sustrato y aplicar recubrimientos como lo son los basados en boro o las llamadas capas PVD en este caso formando una película de TiN para protegerlo de cualquier situación de desgaste excesivo al mismo tiempo se le aportarían mucho mejores propiedades físicas y químicas o de un costo más reducido que usar un solo metal o una aleación.

Esta investigación busca el conocer más sobre los recubrimientos múltiples aplicados en la superficie de un sustrato y su comportamiento ante circunstancias en las cuales se compromete el material debido al alto desgaste, corrosión, carga aplicada etc. Estar al tanto de su aplicación y la metodología que conlleva el poder realizar un recubrimiento de este tipo en la superficie de un material ferroso tales como el acero AISI 1018 y obtener un material con mucho mejores características químicas, físicas y mecánicas, al mismo tiempo convirtiéndolo en un material de bajo costo debido a la rentabilidad del proceso.

## **I.4. Objetivo General**

Formar una capa multicomponencial base Fe<sub>2</sub>B/TiN sobre la superficie de un acero AISI 1018 y medir su resistencia al desgaste a través de su caracterización.

## **I.5. Objetivos específicos**

- Elaborar muestras de acero AISI 1018 con una capa borurada y una película delgada de TiN por medio de PVD.
- Hacer hincapié en el orden en el que se van a aplicar los recubrimientos, primero borurado, segundo una película de TiN.
- Introducir la capa de boruro en la superficie del sustrato de acero AISI 1018 mediante el método termoquímico de borurización en polvo.
- Agregar la película de TiN mediante el proceso de PVD a el sustrato de acero AISI 1018 que cuenta ya con una capa borurada en la superficie.
- Realizar las pruebas de caracterización correspondientes a las muestras tales como pueden ser: PIN ON DISC, METALOGRAFIA, PRUEBA DE RAYADO, EVALUACION DE DUREZA Y EVALUACION DE NANO DUREZA, MEB.

## **I.6. Metodología**

La metodología que se emplea en el actual proyecto, está conformada de las siguientes etapas:

- A) El acondicionamiento de las muestras de acero AISI 1018 (corte, desbaste y pulido).
- B) La elaboración del proceso termoquímico de borurado el cual está basado en el método de borurado en polvo, que reside en la variabilidad de los parámetros experimentales como lo son en tiempo (2, 4, 6 y 8h) y temperatura en el proceso (1123, 1173, 1223 y 1273 K)

- C) Medición de las constantes de crecimiento en las capas de boruro que se formaron en la superficie del acero.
- D) Introducir las muestras en un reactor para la deposición de la película de TiN.
- E) Realizar la caracterización de las probetas las cuales ya cuentan con una capa borurada y una capa de TiN mediante las pruebas ya antes mencionadas.
- F) Utilización de equipos para elaborar la caracterización del material se necesitará un tribómetro, equipo metalográfico, dispositivo de ensayo de rayado, SEM, XRD, AFM, etc.

## **I.7. Estructura de la tesis**

Este trabajo está constituido por cinco capítulos de los cuales se desprenden los capítulos señalados a continuación.

En el primer capítulo se muestran los antecedentes de los tratamientos termoquímicos, principalmente los procesos más comunes que se emplean para optimizar las propiedades de la superficie de diversos materiales.

En el capítulo segundo se detalla de lo que consta el tratamiento termoquímico de borurización, donde se estudia el estado del arte de este proceso, los diferentes tipos de realización de este tratamiento, la caracterización de las capas y resultados obtenidos.

En el tercer capítulo se describe el método de deposición física de vapor (PVD) por sus siglas en inglés, donde se describe que es un proceso de deposición en el que los átomos o moléculas de un material se vaporizan de una fuente sólida o líquida, se transportan en forma de vapor a través de un ambiente gaseoso de vacío o de baja presión y se condensan en un sustrato.

En el cuarto capítulo se estudió la cinética de crecimiento de los boruros de hierro en la superficie del acero AISI 1018, se estimó la cinética de crecimiento de las capas Fe<sub>2</sub>B/substrato, a partir de cinco modelos de difusión. La borurización del

acero AISI 1018 se realizó de acuerdo con la técnica de borurización en polvo (empaquetamiento en caja) en un rango de temperaturas de 1123-1273 K.

En este quinto y último capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización que se realizó a las probetas después del tratamiento termoquímico de PVD y borurización, con la posibilidad de poder vislumbrar una aplicación que tendrían estos aceros a nivel industrial, la implementación del modelo matemático 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.

## **I.8. Alcances y limitaciones**

Esta investigación está basada en explorar y presentar un metodo termoquímico que nos dará como producto un recubrimiento multicapa que aporta una mejora considerable en el comportamiento ante el desgaste y la corrosión otorgándole un endurecimiento superficial a el acero AISI 1018 limitando el alcance en la aplicación de este recubrimiento exclusivamente a materiales ferrosos específicamente en aceros al bajo carbono.

Principalmente debido a la demanda actual en la industria se requiere cada vez más soluciones a problemas enfocados a procesos de producción en las empresas, enfocado en el área de ingeniería de superficies es en donde la importancia de la optimización del material es crucial para lograr que estos procesos no se detengan por alguna falla de los distintos componentes que conforman la maquinaria encargada de dicha producción.

Se caracteriza y evalúa mediante las pruebas como lo son Pin On Disc, Metalografía, Prueba de rayado, Evaluación de dureza y Evaluación de nano dureza.

Las metas actuales en el sector industrial vuelven de manera prioritaria la utilización de una tecnología moderna y al mismo tiempo amigable con los recursos naturales al igual siendo de bajo costo, con ello se mejora el desempeño

de la maquinaria y herramienta que se utiliza en los procesos de producción reduciendo considerablemente los periodos de mantenimiento.

Debido a las pruebas de caracterización microestructural antes mencionadas vamos a requerir de los equipos de microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos x, microscopia de fuerza atómica, etc. (SEM, XRD, AFM, ETC.) lo cual nos ocasiona una limitante de equipo ya que en nuestra institución no contamos con todos los equipos antes mencionados, por lo que se recurrirá a instituciones externas.

## Referencias

- Türkmen and E. Yalamaç, "Growth of the Fe<sub>2</sub>B layer on SAE 1020 steel employed a boron source of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> during the powder-pack boriding method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 744, pp. 658-666, 2018/05/05/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.118>.
- V. Jain and I. Ganesh, "Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel," *Surface & Coatings Technology - SURF COAT TECH*, vol. 149, pp. 21-26, 01/01 2002, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01385-8.
- L. Gutierrez-Noda, C. A. Cuao-Moreu, O. Perez-Acosta, E. Lorenzo-Bonet, P. Zambrano-Robledo, and M. A. L. Hernandez-Rodriguez, "The effect of a boride diffusion layer on the tribological properties of AISI M2 steel," *Wear*, vol. 426-427, pp. 1667-1671, 2019/04/30/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.089>.
- R. Pereira, F. Mariani, A. Neto, G. Totten, and L. Casteletti, "Characterization of Layers Produced by Boriding and Boriding-PVD on AISI D2 Tool Steel," *Materials Performance and Characterization*, vol. 5, no. 4, pp. 406-413, 12/15 2016, doi: 10.1520/MPC20150067.
- J. C. A. Batista, C. Godoy, and A. Matthews, "Micro-scale abrasive wear testing of duplex and non-duplex (single-layered) PVD (Ti,Al)N, TiN and Cr-N coatings," *Tribology International*, vol. 35, no. 6, pp. 363-372, 2002/06/01/ 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(02\)00017-8](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(02)00017-8).
- H. Hoche, C. Pusch, and M. Oechsner, "Corrosion and wear protection of mild steel substrates by innovative PVD coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 391, p. 125659, 2020/06/15/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125659>.
- K. Bobzin, "High-performance coatings for cutting tools," *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, vol. 18, pp. 1-9, 2017/08/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2016.11.004>.
- E. Contreras Romero, A. Hurtado Macías, J. Méndez Nonell, O. Solís Canto, and M. Gómez Botero, "Mechanical and tribological properties of nanostructured TiAlN/TaN coatings deposited by DC magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 378, p. 124941, 2019/11/25/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124941>.
- G. Gupta, R. K. Tyagi, S. K. Rajput, P. Saxena, A. Vashisth, and S. Mehndiratta, "PVD based thin film deposition methods and characterization / property of different compositional coatings - A critical analysis," *Materials Today: Proceedings*, 2020/08/12/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.132>.
- M. Elias-Espinosa *et al.*, "Boriding kinetics and mechanical behaviour of AISI O1 steel," *Surface Engineering*, vol. 31, no. 8, pp. 588-597, 2015/08/01 2015, doi: 10.1179/1743294415Y.0000000065.
- G. Kartal, S. Timur, V. Sista, O. L. Eryilmaz, and A. Erdemir, "The growth of single Fe<sub>2</sub>B phase on low carbon steel via phase homogenization in electrochemical boriding (PHEB)," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 7, pp. 2005-2011, 2011/12/25/ 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.049>.
- A. Özsoy and Y. M. Yaman, "The effect of thermocycling liquid boronizing on the thickness of the boride layer and the transition zone," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 29, no. 2, pp. 231-236, 1993/07/15/ 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(93\)90314-I](https://doi.org/10.1016/0956-716X(93)90314-I).
- M. Ortiz-Domínguez *et al.*, "Influence of the Powder Pack Boriding Mixture on the FeB and Fe<sub>2</sub>B Layers," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 25, no. S2, pp. 2652-2653, 2019, doi: 10.1017/S1431927619013990.

- J. Zuno-Silva *et al.*, "Kinetics of Formation of Fe<sub>2</sub>B Layers on AISI S1 Steel," *Materials Research*, vol. 21, 2018. [Online]. Available: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392018000500215&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392018000500215&nrm=iso).
- D. N. Tsipas, H. Noguera, and J. Rus, "Corrosion behaviour of boronized low carbon steel," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 18, no. 3, pp. 295-303, 1987/11/01/ 1987, doi: [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(87\)90143-X](https://doi.org/10.1016/0254-0584(87)90143-X).
- O. Ozdemir, M. A. Omar, M. Usta, S. Zeytin, C. Bindal, and A. H. Ucisik, "An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel," *Vacuum*, vol. 83, no. 1, pp. 175-179, 2008/09/04/ 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2008.03.026>.
- M. Domínguez, "Evaluación de la movilidad del boro en un hierro puro ARMCO endurecido a través del proceso borurización base polvo," *Ingenio y Conciencia Boletín Científico de la Escuela Superior de Cd. Sahagún*, vol. 2, 07/05 2015, doi: 10.29057/ess.v2i4.1377.
- S. Nagendhra, A. S. reddy, and P. K. G V, "Workability Study on Austempered AISI 1018," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 376, p. 012049, 06/01 2018, doi: 10.1088/1757-899X/376/1/012049.
- O. A. Gómez-Vagas *et al.*, "TiN and Boride Layers Obtained by Dehydrated Paste-Pack Boriding and PVD Treatments Formed on AISI M2 Steel," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 25, no. S2, pp. 770-771, 2019, doi: 10.1017/S1431927619004586.
- E. A. d. S. d. Almeida, C. E. d. Costa, J. C. G. Milan, A. P. Krelling, and A. Galiotto, "Investigation of borided layers contribution on the wear resistance and adhesion of TiN coatings," *Matéria (Rio de Janeiro)*, vol. 22, 2017. [Online]. Available: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1517-70762017000100417&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762017000100417&nrm=iso).

## Capítulo II Estado del arte

### II.1. Introducción

El tratamiento termoquímico de borurización es aquel en el que se producen capas superficiales de boruro con elevada dureza en la superficie de metales y aleaciones. Fue a finales del siglo XIX cuando H. Moissan (1895) demostró que se podían producir capas superficiales duras y resistentes al desgaste mediante la difusión de átomos de boro en la superficie del acero. El proceso de difusión inicia con una fuente con un potencial de boro que mediante energía térmica y reacciones químicas llevan a la saturación de átomos en la superficie del material de tratamiento o sustrato modificando así la composición química y las propiedades superficiales. Las capas superficiales generalmente están compuestas por boruros y estos tienen una elevada dureza y resistencia al desgaste mecánico, así como una mayor resistencia a la corrosión; otras propiedades atractivas de estos compuestos son un alto punto de fusión y buena conductividad eléctrica. El tratamiento de borurización junto con carburación, nitruración y carbonitruración han sido temas de investigación desde hace décadas y en la actualidad tienen diversas aplicaciones en la industria.

El tratamiento se puede aplicar a diferentes materiales como aleaciones base níquel, titanio, cobalto etc.; sin embargo, desde el origen del tratamiento y por sus aplicaciones industriales el acero, las aleaciones ferrosas, fundiciones e incluso hierros sinterizados han sido objeto del estudio del tratamiento. En el borurado de aceros se pueden obtener capas monofásicas compuestas por boruro de hierro  $Fe_2B$  así como capas bifásicas de los boruros  $FeB+Fe_2B$ . Las mejoras mecánicas que tiene al acero borurado son superiores a las obtenidas con otros tratamientos como el de nitruración, carburación, cromado, pulverización térmica, así como recubrimientos CVD o PDV ("bortec.de," 2017).

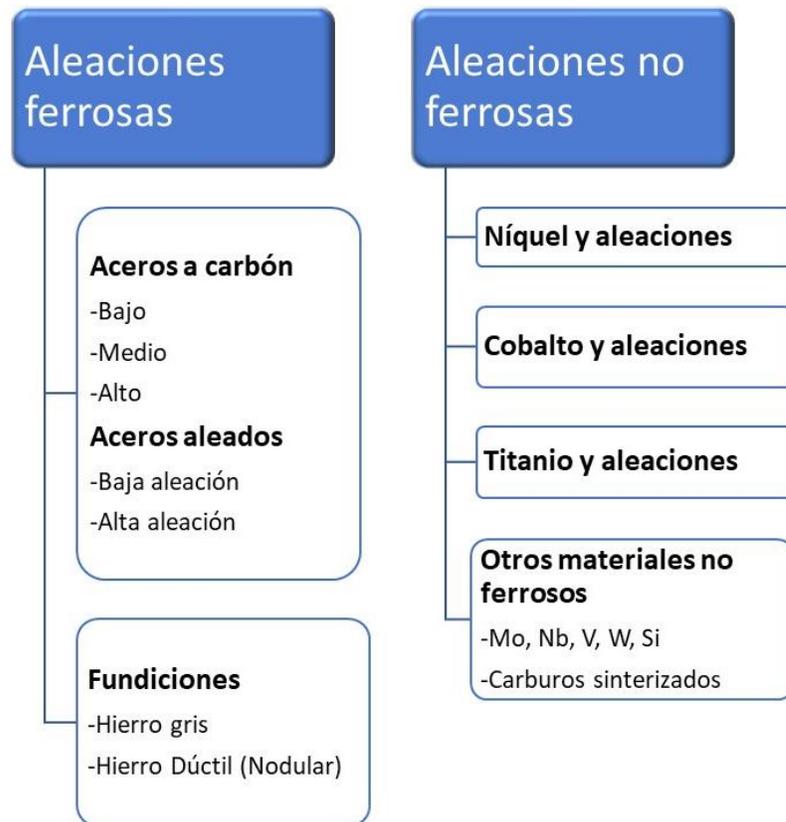
En la actualidad la mayoría de las técnicas de borurización utilizan energía térmica para la activación del proceso de difusión debido a gran variedad de las mismas resulta complejo hacer una clasificación general; para clasificarlas se toman en

cuenta diversos criterios como el mecanismo de saturación, las características tecnológicas, la composición y estructura de las fases obtenidas, la temperatura del proceso (Michal Kulka, 2019). El desarrollo e investigación de las técnicas de borurado está orientado a hacer procesos eficientes y económicos esto debido a que los insumos y equipos utilizados tienen costos muy elevados que vuelven difícil la aplicación industrial del tratamiento.

Comercialmente existen empresas líderes a nivel mundial en la aplicación del tratamiento y la venta de insumos. Las alemanas Hef Durferrit y Bortec llevan años desarrollando tratamientos para diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas, estas empresas lideran la venta de insumos para el tratamiento de borurización por medios sólidos ofreciendo productos el polvo y pasta para el tratamiento de aceros de bajo, medio y alto carbono, aceros inoxidable y fundiciones además de aleaciones no ferrosas base níquel y titanio.

## **II.2. Materiales borurados**

El tratamiento de borurización muy versátil y se puede aplicar a prácticamente todos los metales sin embargo solo algunos de estos tienen aplicaciones prácticas. Existen dos grandes grupos para clasificar los materiales borurados: Aleaciones ferrosas y aleaciones no ferrosas (ver **Figura II.1**).



**Figura II.1** Clasificación de los materiales borurados.

El acero es el material en el que más se aplica el tratamiento termoquímico de borurización debido a las aplicaciones que tiene en la industria metalmeccánica. En la literatura se encuentran artículos en los que se aplicó el tratamiento a aceros de bajo carbono como AISI 1018(Suwattananont & Petrova, 2008), AISI 1020 (Tanju, karatas, & Yilmaz, 2014) y aceros de bajo carbono con diferente composición(Tsipas & Perez-Perez, 1982). En otros artículos se aplicó el tratamiento en aceros de medio carbono (Golpalakrishnan, Ramakrishanan, Shankar, & M., 2002) y aceros de alto carbono(Pokhmurskii & Kucherepa, 1977). Entre los aceros de baja aleación borurados se encuentran el AISI P20(Morales-Robles, 2019).

Los aceros borurados presentan la formación de capas de boruro de hierro monofásicas  $Fe_2B$  y bifásicas  $Fe_2B+FeB$ . La morfología de las capas depende de los elementos de aleación ya que estos ocupan los espacios intersticiales en donde difunde el boro. En aceros con menor cantidad de elementos aleantes y

bajo contenido de carbono se forman capas monofásicas  $\text{Fe}_2\text{B}$  con morfología aserrada o acicular. En aceros de alta aleación y alto contenido de carbono se forman capas con morfología plana y generalmente se presentan las fases  $\text{Fe}_2\text{B}$ - $\text{FeB}$ .

Las aleaciones de níquel han adquirido un papel importante en la industria aeroespacial durante las últimas décadas debido a su ligereza y sus propiedades mecánicas, y esto ha dado pie a que diversos autores estudien el borurado de aleaciones de níquel. El tratamiento de aleaciones de níquel por la técnica de empaquetamiento en caja en la que se utilizan mezclas de polvos base Carburo de boro  $\text{B}_4\text{C}$  generalmente resulta en la formación de boruros de níquel con las fases  $\text{Ni}_3\text{B}$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{Ni}_3\text{B}_2$ , y  $\text{NiB}$  sin embargo se demostró que si se trata níquel puro se pueden obtener capas boruradas con la fase  $\text{Ni}_2\text{B}$ (Levinskii, Arabei, & Prokofév, 1969). En trabajos más recientes se boruro níquel 201 también se utilizó níquel con 99.5% de pureza(Ozbek et al., 2000). También en la literatura se encuentran trabajos en los que se boruraron aleaciones de níquel como el Incoloy 825(Aytekin & Akcin, 2013).

El titanio y sus aleaciones tienen una gran variedad de aplicaciones en la industria automotriz, aeroespacial, petroquímica y biológica. Este material tiene excelentes propiedades mecánicas de donde destaca su buena relación resistencia-peso, alta rigidez y buena resistencia a la corrosión y oxidación. Este material es utilizado como sustituto del acero en aplicaciones estructurales con el fin de reducir el peso, sin embargo, las aplicaciones de este material en condiciones de desgaste son escasas, debido a la baja resistencia al desgaste del material. En aplicaciones de desgaste por contacto se usan recubrimientos en las aleaciones de titanio para mejorar su resistencia al desgaste(Blau, Jolly, Qu, Peter, & Blue, 2007). Se han borurado aleaciones de titanio por diferentes técnicas como por empaquetamiento en caja utilizando polvo de boro amorfo y también con carburo de boro en donde se logró la formación de capas de boruro de titanio  $\text{TiB}_2$  y  $\text{TiB}$ ; para lograrlo se controló la presencia de oxígeno en la atmósfera. Otro del proceso utilizado para borurar aleaciones de titanio es el borurado electrolítico en el que

se utilizó una solución electrolítica de bórax para formar capas de  $TiB_2$  y  $TiB$  variando la densidad de corriente en la celda electrolítica en una aleación CP-Ti Grado 2 (Kilic, Kartal, Urgen, & Timur, 2013).

Las aleaciones de cobalto se han utilizado ampliamente como biomateriales para debido a su resistencia a la fatiga, al desgaste y a la corrosión. En este caso, el borrado de cobalto puro y aleaciones de cobalto ha despertado interés en los últimos años debido a la mejora en estas propiedades que surgen debido a la formación de recubrimientos de boruro de cobalto ( $CoB$  y  $Co_2B$ ) con una composición de boro estrecha restringida. En la literatura se encontró que se boruro la aleación ASTM F-75 por la técnica de empaquetamiento en caja usando la mezcla base  $B_4C$  Ekabor II y se obtuvieron capas bifásicas de boruro de cobalto  $Co_2B+CoB$  (Campos-Silva et al., 2014).

### **II.3. Técnicas de borurización**

En la actualidad se han desarrollado múltiples técnicas para llevar a cabo el proceso de borurización, en estas se varía el medio, las características tecnológicas, la temperatura del proceso y la temperatura. A través de los años estas técnicas se desarrollaron con la finalidad de hacer más eficiente el proceso, tener mayor control de crecimiento y calidad de las capas boruradas y reducir los costos. En el presente trabajo de investigación se presenta una clasificación muy generan en función del medio borurante, del que existen tres categorías, borurado por medios sólidos, líquidos y gaseosos.

#### **II.3.1. Borurado por medios sólidos**

Las técnicas de borurado por medios sólidos son de las más utilizadas en la industria debido a que el proceso es sencillo y no requiere de equipos tecnológicos sofisticados. Con este tratamiento y teniendo un adecuado control de calidad se pueden obtener muy buenos resultados en la formación de capas de boruro de hierro monofásicas  $Fe_2B$  y bifásicas  $Fe_2B+FeB$ . Para tener mejores resultados se debería tener una atmósfera y un buen control de temperatura. Son dos las

técnicas de borurado por medios sólidos, borurado por empaquetamiento en caja, y borurado en pasta, estas se describen a detalle a continuación.

### **II.3.1.1. Borurado por empaquetamiento en caja**

Esta técnica que también se conoce como de borurado el polvo tiene este nombre debido a que el medio borurante es una mezcla de polvo que actúa como agente borurante. La mezcla de polvo se compone por tres partes un agente donador de boro, un activador y un diluyente. El agente donador es la fuente de boro de la mezcla; las mezclas que más se utilizan en la industria son a base de carburo de boro  $B_4C$ , pero también existen mezclas que utilizan boro amorfo u óxido de boro  $B_2O_3$ . El activador es responsable iniciar la reacción con la que se lleva a cabo el mecanismo de difusión; el activador más comúnmente utilizado es el tetrafluoroborato de potasio  $KBF_4$ ; también se utilizan fluoruro de sodio  $NaF$ , fluoruro de potasio  $KF$ , fluoruro de aluminio  $AlF_3$  también algunos multicompuestos como el hidrogenofalato de potasio  $KHF$ ; y el bórax  $Na_2B_4O_7$ . Los diluyentes son compuestos no reactivos con la mezcla de polvos y el sustrato; tienen como función disminuir el potencial de boro y en algunas ocasiones proteger el sustrato de la oxidación, el carburo de silicio  $SiC$  es el diluyente más utilizado, pero también se utilizan diferentes óxidos de aluminio y caolín molido (Michal Kulka, 2019).

La técnica de empaquetamiento en caja es adecuada para tratar piezas de tamaño pequeño a mediano. Para borurar una pieza, esta debe ser embebida en la mezcla de polvo borurante para esto se utilizó un contenedor lleno de polvo y en este se introduce la pieza, este contenedor es sellado y se lleva a un horno, se inicia el calentamiento hasta alcanzar una temperatura predeterminada, una vez alcanzada se inicia el tiempo de tratamiento, terminado este tiempo comienza el ciclo de enfriamiento. Se recomienda que el horno utilizado mantenga una temperatura uniforme al interior de la cámara y para mejores resultados debe contar con atmósfera controlada con gases inertes para evitar la oxidación y con una bomba de vacío. Los hornos de inducción tipo mufla cumplen con los

requisitos y mantienen una temperatura uniforme al interior y tienen un buen control de temperatura. En la **Figura II.2** se muestra un esquema del proceso.



**Figura II.2** Representación del tratamiento de borurización: a) horno tipo mufla con contenedor sellado en la cámara de calentamiento, b) contenedor sellado con la pieza embebida en el polvo borurante.

En la industria de los tratamientos termoquímicos existen empresas como Hef Durferrit y Bortec que se dedican a la realización de tratamientos termoquímicos y a la venta de agentes borurantes en polvo y pasta. Bortec oferta la línea Ekabor que son mezclas en polvo que principalmente utilizan  $B_4C$  y  $KBF_4$ , la composición de las mezclas esta especialmente desarrollada para el borurado de aceros al

carbón, aceros inoxidables, fundiciones, aleaciones de Níquel e incluso otras aleaciones no ferrosas. Comercialmente el B<sub>4</sub>C y el KBF<sub>4</sub> son compuestos con un alto costo lo que hace que las mezclas borurantes también lo sean, esto ha motivado a algunos autores a optar por alternativas como la reutilización de mezclas base B<sub>4</sub>C en el tratamiento del acero ASTM A36 y se demostró como se continúan formando capas boruradas después de hasta seis ciclos de tratamiento. (Martín Ortiz-Dominguez, Morales-Robles, Gómez-Vargas, Solis-Romero, & Jose, 2020).

En la **Tabla II.1** se presentan algunos productos del catálogo de Bortec, así como su composición, como se puede observar las mezclas de polvos tienen como base KBF<sub>4</sub> (Activador), B<sub>4</sub>C (donador de boro), y SiC (diluyente) para los productos EKABOR® I, II y III, la composición química de los productos EKABOR® HM y EKABOR® Ni aún es propiedad de la empresa (Michal Kulka, 2019).

**Tabla II.1** Línea de productos Ekabor de la empresa Bortec (Michal Kulka, 2019).

Agente borurante	Composición química (wt%)			Tamaño de partícula [µm]	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
	B <sub>4</sub> C	KBF <sub>4</sub>	SiC		
<b>EKABOR®I</b>	5	5	90	≤150	1.9
<b>EKABOR®II</b>	5	5	90	≤850	1.7
<b>EKABOR®III</b>	5	5	90	≤1400	0.95
<b>EKABOR®HM</b>	Desconocido			≤150	0.95
<b>EKABOR®Ni</b>	Mezcla de polvos sin SiC y con componentes desconocidos			Desconocido	Desconocido

La mezcla de EKABOR®II se ha utilizado para tratar aceros de bajo carbono e incluso aceros inoxidables, Reséndiz-Calderón aplicó el tratamiento a muestras de acero AISI 1018 y acero inoxidable AISI 316L utilizando la técnica de borurado en polvo con este agente. Para el acero AISI 316L la temperatura de tratamiento

fue de 1223 K durante 6 h. Para el acero AISI 1018 la temperatura de tratamiento fue de 1273 K a un tiempo de 20 min y posteriormente a la muestra se le aplicó un tratamiento de recocido para lograr la formación de una capa monofásica. Para el acero inoxidable AISI 316L se formaron capas boruradas con las fases FeB + Fe<sub>2</sub>B, y para el acero AISI 1018 formó una capa de la fase Fe<sub>2</sub>B con algunos cristales de la fase FeB que se eliminaron después del recocido (Reséndiz-Calderon et al., 2017).

Varios investigadores han trabajado en el borurado de aleaciones de níquel, Ozbek utilizó Ekabor II para tratar Níquel 99.5% puro y reportó la presencia de las fases Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> y Ni<sub>2</sub>B (ÖZTÜRK & KAÇAR, 2012) De manera similar Deng boruró el acero Inconel 718 con una mezcla de B<sub>4</sub>C, KBF<sub>4</sub>, SiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 980°C y observó la formación de Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>2</sub>B y Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> (Vitry & Bonin, 2017). Por esta razón diversos autores llegaron a la conclusión que las mezclas de polvos que contienen SiC, afectan el proceso de borurado de aleaciones de níquel debido a la facilidad de este para formar compuestos con el silicio. Sin embargo, recientemente se reportó que la presencia de manganeso en aleaciones de níquel reduce la formación de fases secundarias como lo reportó Yildiz cuando boruró una aleación 93% Ni-7% Mg con el polvo EKABOR®II y obtuvo las fases NiB, Ni<sub>2</sub>B y la fase dominante Ni<sub>3</sub>B (Yildiz, Celik, & Gunes, 2020).

El polvo EKABOR®Ni es un producto que no contiene SiC como diluyente Torun utilizó este agente para tratar una muestra de titanio puro unida por difusión a una lámina de níquel, este proceso se realizó en un horno in vacío con una presión de 2x10<sup>-3</sup> Pa, a una temperatura de 900°C durante una hora. Posteriormente rectificó la muestra con la lámina de níquel soldada y aplicó el tratamiento de borurización en polvo en vacío a 900°C en tiempos de 1, 2, 3, 4, 6 y 8 h logrando la formación de capas boruradas de las fases Ni<sub>2</sub>B y Ni<sub>3</sub>B. Las capas boruradas presentaron una dureza superficial de hasta 1300 HV con una penetración de aproximadamente 160µm (Torun & Çelikyürek, 2009)

### **II.3.1.2. Borurado ultra rápido**

El borurado ultra rápido es una variante de la técnica de empaquetamiento en caja que se ha estado desarrollando durante los últimos años, para esta nueva técnica se utiliza un dispositivo de prensado en caliente. En un experimento utilizando la técnica de borurado ultra rápido se trataron muestras de acero AISI 1020, como agente borurante se utilizó una mezcla 50% bórax y 50% ácido bórico, y se utilizó un contenedor especial para aplicar una carga isostática de 10 Ton a la muestra embebida en el polvo, el proceso de manera similar al proceso HIP<sup>1</sup>, a temperaturas de 900° a 1050°C los tiempos de tratamiento se redujeron de 15 a 30 minutos(Rabeeh, 2015).

### **II.3.1.3. Borurado en pasta**

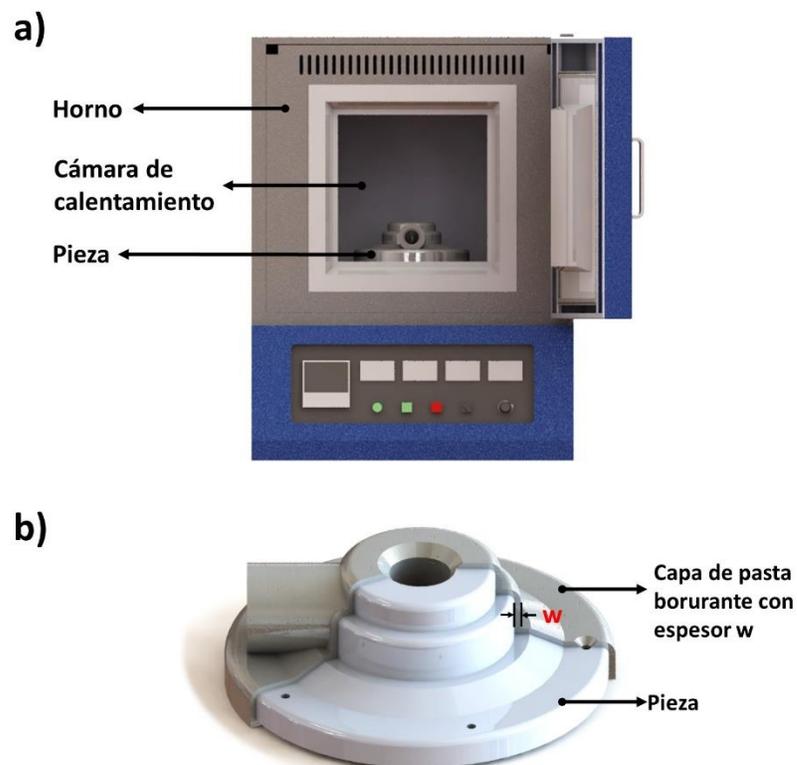
El proceso de borurización en polvo por la técnica de empaquetamiento en caja tiene limitaciones en cuanto al tamaño de las piezas que se pueden tratar, porque para tratar piezas de mayor volumen se requieren contenedores y hornos más grandes además de una cantidad mucho mayor de polvo. El proceso de borurización en pasta se utiliza para borurar piezas de dimensiones mayores y en este el agente borurante se aplica en las paredes de la pieza en forma de pasta sólida con un espesor determinado. Posteriormente la pieza cubierta por la pasta se lleva directamente a un horno y se realiza el tratamiento a temperatura y tiempo específicos (ver **Figura II.3**).

El mecanismo de difusión para la formación de las capas boruradas inicia cuando los compuestos de la pasta reaccionan y liberan átomos de boro en forma de gas y estos átomos libres difunden el sustrato debido a la temperatura y la diferencia de potencial. El proceso se lleva a cabo con una atmósfera inerte para evitar que el gas escape y para proteger la pieza de la oxidación.

---

<sup>1</sup> **HIP** (Hot Isostatic Pressure) es un proceso de fabricación de piezas mecánicas en el que sinterizan polvos metálicos combinando temperatura y presión.

Las pastas utilizadas en el tratamiento varían en cuanto a composición, estas constan de una fuente de boro que principalmente es  $B_4C$  y se pueden utilizar otras fuentes como el ferro boro y el boro amorfo. Como activador uno de los compuestos más utilizados es la criolita  $Na_3AlF_6$  que juega un papel importante dentro de la mezcla ya aumenta la actividad de la muestra, sin embargo, si se aumenta la cantidad se aumenta la fluidez de la misma lo que puede llevar al escurrimiento de la pasta, se recomienda mantener una concentración de criolita baja de 25-30%(Mitrokhovich, Fetisov, & N., 1982). Como diluyente se utiliza carburo de silicio  $SiC$  se agrega agua destilada a la mezcla para formar la pasta(Michal Kulka, 2019). Las pastas generalmente incluyen aglutinantes que protegen las piezas contra la oxidación(Bayazitov & Aliev, 1974). Para evitar la oxidación de las piezas en el proceso de borurización en pasta generalmente se usa una atmosfera protectora de gases inertes  $H_2$  o  $Ar$ . Generalmente se obtienen capas boruradas con la fase  $Fe_2B$ . La aparición de la fase  $FeB$  requiere de un alto potencial de boro además de una alta concentración de elementos aleantes.



**Figura II.3** Proceso de borurado en pasta: a) horno tipo mufla con pieza preparada para el tratamiento; b) pieza cubierta con una capa de pasta borurante de espesor  $w$ .

Campos (2005, 2006) estudio la relación del espesor de pasta en la formación de capas boruradas monofásicas  $Fe_2B$  y capas multifásicas  $Fe_2B + FeB$ . Para el estudio de capas de una fase  $Fe_2B$  se boruro acero AISI 1045 a temperaturas de 1193 K a 1273 K por tiempos de 2, 4 y 6 h. Para analizar la relación con el espesor de pasta se aplicó el tratamiento con espesores de pasta de 3-5 mm, este se controló con moldes especiales, con este experimento se determinó que la variación del potencial de boro al aumentar el espesor de la pasta se acelera el crecimiento de la capa borurada, provocando un aumento lineal en el coeficiente de difusión  $D_{Fe_2B}$ , según el autor la energía de activación también depende del potencial de boro (Campos et al., 2005). En el estudio de capas bifásicas  $FeB + Fe_2B$  se boruro un acero AISI M2 a temperaturas de 1223 K a 1273 K por tiempo de 2, 4 y 6 h, se varió el espesor de la pasta entre 3 y 4 mm y como se esperaba el espesor de la pasta influye en el espesor de las capas boruradas. Debido al aumento del potencial de boro las capas  $FeB + Fe_2B$  son más compactas y continuas (Campos, Torres, Bautista, Ramírez, & Zúñiga, 2006).

### **II.3.2. Borurado en medios líquidos**

A continuación, se explicarán algunas de las técnicas de borurización que se llevan a cabo en un medio líquido; algunas de las más aplicadas son los baños de sales fundidas, borurado electrolítico y borurado por lecho fluidizado. En algunas de estas técnicas se utiliza una corriente eléctrica para activar el mecanismo de difusión o bien para hacer más eficiente el proceso.

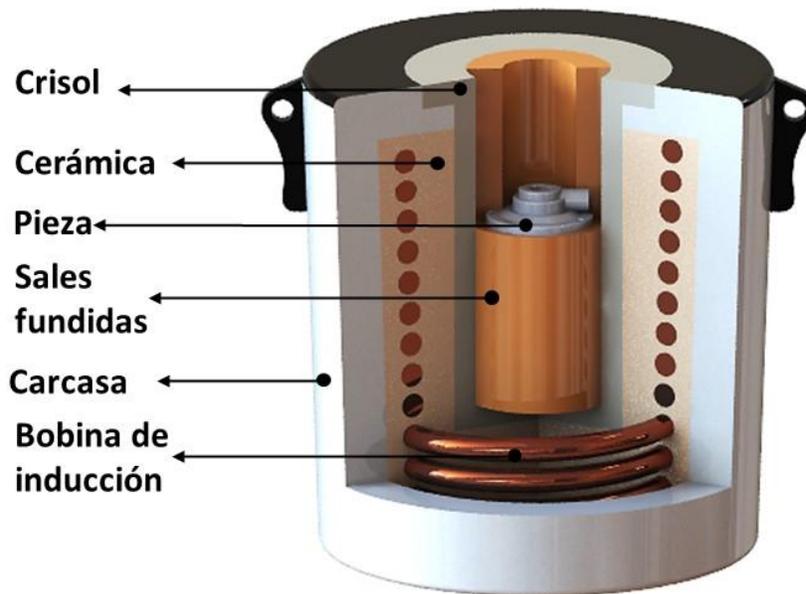
#### **II.3.2.1 Borurado en baño de sales fundidas**

La técnica de borurización por inmersión en sales fundidas tiene algunas ventajas con respecto a otras debido a que en este proceso se evita la oxidación de las piezas sin la necesidad de contar con una atmósfera controlada; además de un calentamiento uniforme debido a la transferencia de calor por convección y hay un ahorro de energía con respecto al borurado en polvo ya que no es necesario calentar un contenedor, esta técnica ofrece además la posibilidad de templar las piezas después del tratamiento. Las principales desventajas del tratamiento tienen

que ver con la adherencia de residuos en las piezas boruradas, y la necesidad de añadir continuamente una mezcla de sales al horno y otra desventaja importante tiene que ver con el impacto al medio ambiente por la liberación de gases.

El proceso de borurización por baño de sales fundidas se lleva a cabo en hornos de inducción o gas en los que se calienta un crisol que en el interior tiene una mezcla de sales. Los crisoles generalmente son de acero, grafito o cerámicas como alúmina  $Al_2O_3$  u óxido de silicio  $SiO_2$  en donde las sales son calentadas hasta su punto de fusión y una vez alcanzado el estado líquido se procede con la inmersión de las piezas a borurar, terminado el tiempo de tratamiento las piezas son enfriadas y hay la posibilidad de templarlas o aplicar un tratamiento térmico posterior. En la **Figura II.4** se presenta el modelo de un horno de inducción para aplicar el borurado por sales fundidas.

En este tratamiento se utilizan sales fundidas de cloruro, fluoruro o carbonato utilizando reductores de boro. En los últimos años, los reductores de boro como el carburo de boro  $B_4C$  o el boro amorfo que son muy caros comercialmente han sido remplazados por metales químicamente activos o sus aleaciones con hierro o el carburo de silicio  $SiC$ . El borurado en baño de sales fundidas con reductores sin boro es hoy en día uno de los procesos en medios líquidos más populares(Kedam et al., 2020).



**Figura II.4** Tratamiento de borurización con sales fundidas en un horno de inducción.

El borurado por baño de sales con el uso de reductores sin boro se ha aplicado para el tratamiento de aleaciones de Titanio Cp-Ti y TiAl, para el tratamiento se usaron sales fundidas compuestas por 70% bórax y 30% SiC, con una temperatura de tratamiento de 1000 °C por 3, 6 y 12 h. Después del tratamiento las muestras fueron sacadas del baño, enfriadas al aire y limpiadas. El tratamiento resulto en la formación de capas boruradas bifásicas  $TiB_2 + TiB$  (Kedam et al., 2020). El uso de SiC como reductor permite realizar la preparación del baño de sales y el tratamiento de borurización sin un gas protector (Allaoui, Bouaouadja, & Saindernan, 2006).

La técnica de borurización en sales fundidas también se aplica en aceros y aleaciones ferrosas como en las aleaciones con cromo AISI H13 para trabajo en caliente y el acero inoxidable AISI 304., las cuales fueron tratadas en una mezcla de sales compuestas por bórax, ácido bórico y ferro silicio en un rango de temperatura de 1073-1223 K por 3, 5 y 7 h; posteriormente las muestras fueron sacadas del horno y enfriadas al aire. El resultado del tratamiento fue la formación de capas de boruro de hierro  $Fe_2B + FeB$  y además el análisis DRX reveló la

presencia de boruro de cromo CrB. La dureza promedio de la capa borurada para el AISI H13 y AISI 304 fue de 1860 HV<sub>0.1</sub> y 2150 HV<sub>0.1</sub> comparada con la dureza del sustrato que fue de 430 HV<sub>0.1</sub> y 205 HV<sub>0.1</sub> respectivamente(Taktak, 2006).

Existe un proceso que se lleva a baja temperatura en el que se usa una mezcla de cloruros, fluoruros o carbonatos de elementos alcalinos con boro amorfo o carburo de boro como fuente de boro, dicho proceso se lleva a cabo a 550-700 °C en tiempos de 6 a 8 h. Los baños de sales compuestos de fluoruros de litio LiF, Sodio NaF, o potasio con carburo de boro B<sub>4</sub>C y óxido de boro B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dieron buenos resultados concluyendo que la adición de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provocó un aumento en el espesor de capa(Lyakhovich et al., 1976).

### **II.3.2.2. Borurado electroquímico en baño de sales fundidas**

El borurado electroquímico en baño de sales fundidas es quizá el método más eficaz en el tratamiento de borurización con medios líquidos debido a las ventajas que presenta con respecto a otras técnicas. En este proceso se hace circular una corriente eléctrica con un cátodo que puede ser de carbono, níquel etc. La corriente eléctrica actúa como una fuerza externa que actúa en el mecanismo de difusión y permite la formación de capas boruradas a temperaturas más bajas y tiempos de exposición más cortos.

El proceso consiste en utilizar una corriente eléctrica continua (CC) para impulsar la reacción química, la disociación electrolítica de las sales, suele ir acompañada de disociación térmica y de la adsorción y posterior difusión del boro atómico en las posiciones intersticiales del sustrato, esto se debe a las fuerzas impulsoras térmicas y el gradiente de concentración de boro(Segers, Fontana, & Winand, 1991).

El proceso de borurización en baños de sales fundidas de cloruro, fluoruro o carbonato usando reductores con boro generalmente se realiza a temperaturas en el rango de 850-1050 °C en tiempos de 1 a 8 h. Con este método se formaron capas de boruro de hierro en aceros mediante baños de sales fundidas de cloruro de calcio CaCl<sub>2</sub> con boro amorfo(Chernov, Anfinogenov, & Veselov, 1999).

En el borurado electroquímico en baño de sales fundidas, los parámetros de control son, la densidad de corriente, la temperatura y la composición de las sales fundidas. Kartal estudió los efectos de la densidad de corriente y la temperatura en aceros utilizando sales con una composición de 20% NaCl, 80% Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. En sus experimentos observó que el espesor de la capa borurada aumenta si se aumenta la corriente eléctrica y también demostró mediante XRD que la temperatura afecta la formación de las fases de boruro de hierro en las capas boruradas. En su trabajo reportó que la densidad de corriente óptima es de 900 mA/cm<sup>2</sup> a 900 °C.

### **II.3.2.3. Borurado en lecho fluidizado**

El proceso de fluidización ocurre cuando un lecho de partículas se comporta como un fluido al alimentarlas con un gas portador sus principales ventajas son una alta eficiencia para transferencia de masa y calor, esto debido a la uniformidad de la temperatura en todo el volumen del reactor. Este proceso se ha utilizado para diferentes tipos de recubrimientos como el aluminizado, cromado nitrurado y cementado, carbonitrurado y borurado. El tratamiento de borurización en un lecho fluidizado es llevado a cabo a temperaturas entre los 800 y 1000 °C usando argón como gas portador y carburo de boro C<sub>4</sub>B y compuestos halógenos como medio fluidizado(Anthymidis, Stergioudis, & Tsipas, 2001).

El proceso de borurización en lecho fluidizado se ha llevado a cabo utilizando el polvo Ekabor 1 y nitrógeno puro como gas portador en un rango de temperatura de 850 a 1050 °C en tiempos de 1 a 4 h para la formación de capas boruradas en la superficie de un acero inoxidable AISI 304(Topuz, Çiçek, & Akar, 2016).

Además de aceros este proceso se puede aplicar a otro tipo de aleaciones, Anthymidis aplicó el tratamiento de borurización por lecho fluidizado a una aleación de Titanio Ti-6Al-4V utilizando un compuesto sólido a base de B<sub>4</sub>C y un compuesto sólido de halógeno, con gas argón como fluidizante a una temperatura de 1000 °C. Con el tratamiento se formaron capas boruradas con las fases TiB y TiB<sub>2</sub>.

### II.3.3. Borurado por medios gaseosos

Las técnicas de borurización por medios gaseosos en comparación con las de medios sólidos y líquidos son más apropiados para la producción en masa porque se pueden usar hornos de mayor tamaño y manejar volúmenes más grandes de piezas. Para la aplicación del tratamiento se forma una atmósfera de gas borurante dentro del horno mismo que reacciona con la temperatura y activa el mecanismo de difusión. Este proceso requiere de medidas de seguridad para el manejo de los gases que se emplean debido a que estos en su mayoría son explosivos y pueden ser nocivos para el ser humano y el medio ambiente.

El borurado por medios gaseosos tiene la ventaja de formar una atmósfera con una composición química constante, esto permite a las piezas una fuente permanente de boro debido a flujo continuo a través del horno. Este proceso se lleva a cabo utilizando diferentes compuestos como fuente de boro, como haluros de boro, boranos, recubrimiento de boro.

Se han utilizado diferentes gases como fuente de boro, en los primeros trabajos publicados se utilizó di borano y el proceso se llevó a cabo en hornos de resistencia eléctrica, como gas portador se utilizó hidrogeno en una relación  $B_2H_6$  a  $H_2$  de 1:25. Se trataron muestras de acero de medio carbono a 650 °C. Se formaron capas boruradas que de acuerdo con el perfil de dureza pueden ser bifásicas  $Fe_2B$  (Zhigach et al., 1959).

Actualmente el tratamiento de borurización por medios gaseosos se realiza en hornos con bombas de vacío, y atmósfera controlada para evitar la oxidación de las piezas, generalmente se utiliza hidrógeno y nitrógeno. Kulka trató muestras de hierro puro utilizando  $BCl_3$  en una relación 1:10 frente a la atmósfera de hidrógeno, el rango de temperatura fue de 800 a 1000 °C por tiempos de 1 a 2 h y posteriormente enfrió las muestras lentamente con nitrógeno, con lo que obtuvo capas bifásicas  $FeB + Fe_2B$ . Para eliminar la fase  $FeB$ , realizó un tratamiento de recocido posterior a 900 °C en una atmósfera de  $H_2$  en lapsos de tiempo de 2 a 10 h y posteriormente las muestras fueron enfriadas lentamente en nitrógeno. El

proceso de difusión continuó logrando que el espesor de la fase FeB disminuyera hasta su desaparición(M. Kulka, Makuch, PerteK, & Maldzinski, 2013).

Este proceso no solo se aplica en aceros, también se ha buscado aumentar la resistencia al desgaste y la corrosión, de aleaciones base níquel usadas en la industria del petróleo. Para el tratamiento de muestras de Nimonic 80A e Inconel 600 (aleaciones níquel-cromo) se utilizó una atmosfera de  $N_2-H_2-BCl_3$  a 920 °C por dos h con un porcentaje en volumen de 1.36%vol de  $BCl_3$  con respecto a la atmósfera. Se formaron capas boruradas compuestas por boruros de níquel ( $Ni_3B$ ,  $Ni_2B$ ,  $Ni_4B_3$  y  $NiB$ ) y de cromo ( $Cr_2B$  y  $CrB$ ). Las mediciones de micro dureza demostraron zonas de dureza de más de 1850 HV(Makuch, Kulka, & Mikołajczak, 2017).

#### **II.3.4. Procesos de borurado por plasma**

Los procesos de borurización por descarga luminiscente o también conocido como borurado con plasma o borurado con iones, fueron desarrollando con el uso de polvo, pasta, gas y líquido. Las ventajas de estos procesos son la disminución del porcentaje de gases tóxicos en la atmósfera, la reducción de la temperatura de tratamiento. El borurado por plasma es un método prometedor para mejorar las propiedades de las capas boruradas logrando una homogeneidad de sus compuestos y un control más preciso del proceso.

Los procesos de borurado por plasma son relativamente nuevos y se siguen desarrollando nuevas técnicas y aplicaciones para nuevos materiales. El proceso de borurado el plasma con pulsos de corriente directa se ha aplicado para el tratamiento de titanio puro y la aleación  $TiAl_6V_4$ . El proceso se llevó a cabo en un reactor de pared caliente con 5 zonas de calentamiento controladas. Se utilizó una atmósfera  $Ar-BCl_3$  y la temperatura de tratamiento fue de 700-900 °C. El resultado fue la formación de capas boruradas de las fases  $TiB_2$  y  $TiB$  que se comprobó por un análisis por XRD(Kaestner, OIFe, & Rie, 2001).

Otras técnicas desarrolladas en los últimos años permiten una combinación de procesos como el proceso de deposición química de vapor asistida por plasma

PACVD por sus siglas en inglés. Se realizaron algunos experimentos con Hierro Armco y aceros Din-Ck45 y Din-42CrMo<sub>4</sub>, en donde se aplicó el borurado por plasma con una atmósfera BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> y también se aplicó el tratamiento de deposición química de boruros de hierro usando Fe (CO)<sub>5</sub> como precursor. Para el experimento se utilizó un equipo controlado por computadora PACVD con una fuente de alimentación de pulsos de corriente directa. Con el primer proceso se obtuvieron capas boruradas bifásicas FeB+Fe<sub>2</sub>B a temperaturas de 823-833 K. Las capas de Fe<sub>2</sub>B y FeB también pueden depositarse a temperatura 773 K utilizando Fe (CO)<sub>5</sub> como precursor de Fe. Para lograr un contenido bajo de C y O en las capas, la presión debe ser baja (Bartsch & Leomhardt, 1999)

Una de las técnicas de borurización por plasma desarrolladas recientemente de la que hay poca información es el proceso de fusión por arco de plasma transferido o PTA por sus siglas en inglés, El proceso de PTA consiste en la generación de un dardo de plasma entre la pieza y la boquilla de la pistola. Dentro de esta zona de plasma se inyecta el material de aparte en forma de polvo, el cual se funde y se proyecta sobre la superficie. Este proceso se utilizó para recubrir muestras de acero AISI 1018 variando el contenido de boro. Los espesores obtenidos variaron de 1 a 1.5 mm con una dureza de 400 a 1600 HV. Se analizó la composición de los recubrimientos por WDS y se encontró la presencia de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B, así como la solución  $\alpha$ -Fe+Fe<sub>2</sub>B.

#### **II.4. Mecanismos de formación de las capas boruradas en aceros**

El mecanismo de borurización inicia con una saturación de átomos de boro en la superficie; esta diferencia de potencial y el efecto de la temperatura provocan la difusión de átomos dentro del sustrato. La difusión de átomos modifica la composición y la estructura cristalina de la superficie dando origen a capas boruradas compuestas por una o más fases. La morfología y composición de la capa borurada dependen del potencial químico de boro y de la composición química del sustrato. Anteriormente se describieron los distintos medios borurantes que son utilizados para llevar a cabo el tratamiento de borurización,

estos medios pueden ser sólidos, líquidos y gaseosos y el potencial químico de cada uno de estos depende de su composición y de las reacciones químicas que ocurren para activar el proceso.

La técnica de borurado por empaquetamiento en caja es quizá una de las más aplicadas en la industria y la investigación debido a su practicidad y que permite un control del potencial químico de boro y con esto la formación de capas de una sola fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  en el caso de los aceros con menor cantidad de elementos aleantes. El mecanismo de difusión se puede analizar desde dos enfoques diferentes, el primero ocurre con la mezcla de polvo borurante y las reacciones involucradas, el segundo enfoque ocurre con la formación de la capa borurada por la difusión de átomos de boro en el sustrato.

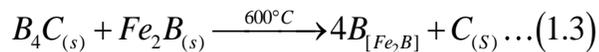
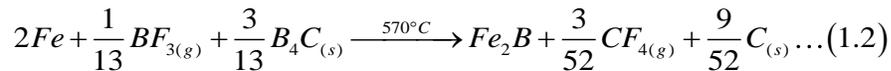
#### **II.4.1. Mecanismo de activación del agente borurante en polvo**

La composición de las mezclas borurantes en polvo juega un papel importante en la formación de las capas boruradas en aceros; ya que la proporción en la que se encuentra cada uno de los compuestos afecta en el resultado del tratamiento, las mezclas comerciales tienen una composición desarrollada especialmente para la formación de capas monofásicas  $\text{Fe}_2\text{B}$  en aceros con bajo contenido de carbono y con pocos elementos aleantes. Las mezclas más utilizadas comercialmente están compuestas por  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{KBF}_4$  y  $\text{SiC}$ . En donde el primero es la fuente de boro, el segundo producto activa la reacción por la que se liberan átomos de boro, y el tercero es el diluyente que reduce el potencial de boro. El porcentaje de la mezcla comercial Ekabor es de 5%  $\text{B}_4\text{C}$ , 5%  $\text{BF}_4$  y 90%  $\text{SiC}$  (Michal Kulka, 2019).

El mecanismo de saturación que ocurre con la mezcla descrita anteriormente consta de tres etapas: La primera etapa ocurre cuando se alcanza una temperatura de  $530\text{ }^\circ\text{C}$ , y ocurre una reacción en la que se libera el gas  $\text{BF}_3$  este es el activador de proceso de borurización, ya que al estar en contacto con el acero y el  $\text{B}_4\text{C}$  provoca la formación de  $\text{Fe}_2\text{B}$ ; la segunda etapa ocurre cuando se forma una fina capa de  $\text{Fe}_2\text{B}$  en la superficie del acero, esta capa se caracteriza por cristales orientados en direcciones paralelas a la superficie, la formación de

esta capa requiere de un tiempo de incubación  $t_0$ . La tercera etapa comienza una vez que se forma la capa de incubación, esta capa reacciona con el  $B_4C$  y el gas  $BF_3$  y provoca una saturación de átomos de boro en la superficie, la diferencia de potencial de boro y la temperatura provocan que los átomos de boro difundan dentro del sustrato, el aumento de la temperatura acelera el proceso logrando mayores espesores de capa en menor tiempo.

La mayoría de los autores están de acuerdo con que la formación de las capas monofásicas está relacionada a un bajo potencial de boro y esto se puede explicar por la baja difusividad del boro en la fase  $FeB$ , debido a esto se activa el crecimiento preferencial de  $Fe_2B$ . El potencial de boro depende del porcentaje de  $B_4C$  en la mezcla. Spence (2005) propuso un mecanismo de activación que se representa por las Ecuaciones 1.1, 1.2 y 1.3:



La reacción mostrada en la Ecuación 1.1 se inicia cuando se alcanzan los  $530^\circ C$  y se libera  $KF$  en estado sólido y el gas  $BF_3$  este gas tiene la capacidad de reaccionar con los demás compuestos, sin embargo la reacción más favorable energéticamente ocurre con el  $B_4C$  (Spence & Makhoulf, 2005).

Cuando ocurre la reacción entre  $BF_3$ , el  $B_4C$ , y el sustrato  $Fe$  se forma una capa inicial de boruro en la fase  $Fe_2B$ , esta capa tiene un espesor de unas cuantas micras, pero es importante para el mecanismo de formación de las capas boruradas ya que esta aísla las reacciones que ocurren fuera del sustrato. En la reacción mostrada en la Ecuación 1.2, muestra la formación de  $Fe_2B$ , gas de  $CF_4$ ,  $C$  sólido a partir de la reacción entre  $BF_3$ ,  $B_4C$  y  $Fe$ . Una vez formada la capa de incubación comienza el crecimiento de las capas boruradas. La fase  $Fe_2B$  tiene

un menor coeficiente de difusión y un menor contenido de boro que la FeB, por esta razón es más viable su formación.

En la Ecuación 1.3 se muestra la reacción que explica la difusión de los átomos de boro en el sustrato. Esta reacción ocurre con el Fe<sub>2</sub>B de la capa de incubación y el B<sub>4</sub>C que reaccionan para liberar gas de boro y C. Los átomos de gas de boro son atraídos por el enlace metálico del sustrato y saturan la superficie, esta diferencia de potencial y la temperatura provocan que ocurra el fenómeno de difusión y el crecimiento de capa.

#### II.4.1.2. Análisis termodinámico de la reacción

La teoría del mecanismo de activación del KBF<sub>4</sub> se sustenta en análisis termodinámicos de la reacción de la Ecuación 1.1, que permiten saber en qué punto la reacción se favorecida energéticamente. El análisis energético comienza analizando la entropía neta del sistema que está dada por la Ecuación 1.4:

$$\Delta S_{net} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{ent} \dots (1.4)$$

En donde S<sub>sis</sub> es la entropía del sistema y S<sub>ent</sub> es la entropía del entorno, para que la reacción se espontanea  $\Delta S_{ent}$  debe ser positiva. Para calcular la entropía se puede partir de la entalpía que a presión constante se escribe como:

$$dH = \partial Q_p \dots (1.5)$$

Donde  $\partial Q_p$  es el calor molar a presión constante, si la el proceso es irreversible y espontaneo

$$dH_{ent} = dH_{sys} \dots (1.6)$$

y

$$dQ_{ent} = dQ_{sys} \dots (1.7)$$

La entropía se puede escribir como la relación entre el calor y la temperatura,

$$dS = \left( \frac{\partial Q}{T} \right) \dots (1.8)$$

Esto permite escribir la relación con las Ecuaciones 1.6 y 1.7,

$$dS_{ent} = \frac{\partial Q_{ent}}{T_{ent}} = -\frac{\partial Q_{sys}}{T_{ent}} = \frac{\partial H_{sys}}{T_{ent}} \dots (1.9)$$

Sustituyendo la Ecuación 1.9 en 1.4, se tiene;

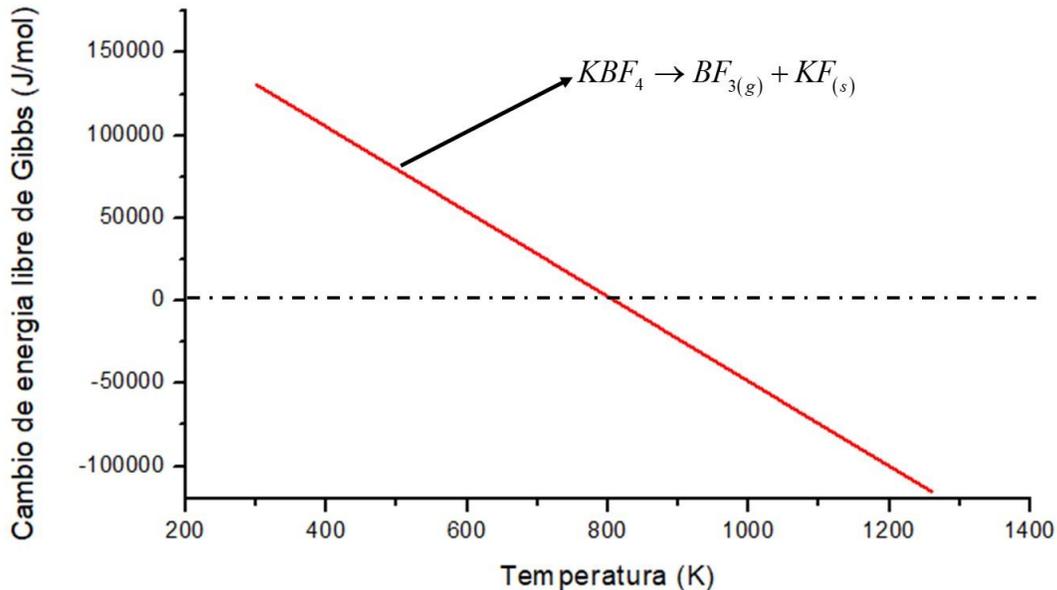
$$dS_{net} = dS_{sys} - \frac{dH_{sys}}{T_{sys}} \dots (1.10)$$

tomando en cuenta la desigualdad  $dS_{sys} > 0$ , si se invierte la igualdad y se omite el subíndice sys

$$dH - TdS < 0 \dots (1.11)$$

Este término es un potencial termodinámico conocido como energía libre de Gibbs y sirve para determinar la espontaneidad de una reacción si se cumple la desigualdad.

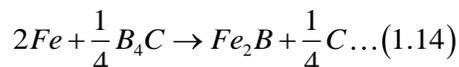
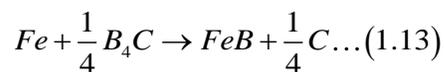
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \dots (1.12)$$



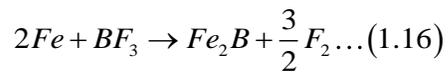
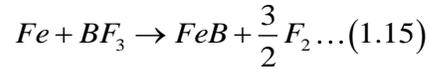
**Figura II.5** Energía libre de Gibbs de la reacción de descomposición del KBF<sub>4</sub>.

En la **Figura II.5** se muestra la gráfica de la energía libre de Gibbs de la reacción mostrada en la Ecuación 1.1, en la gráfica se observa que a partir de 803 K la energía libre se vuelve negativa lo que la hace a la reacción espontánea a esa temperatura.

El B<sub>4</sub>C puede reaccionar directamente con el sustrato de Fe y producir boruros de hierro en las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B como se muestra en las Ecuaciones 1.13 y 1.14. La reacción es energéticamente favorable, pero es lenta y no produce un crecimiento de capa apreciable (Spence & Makhlof, 2005).



La reacción del gas BF<sub>3</sub> directamente con el sustrato se muestra en las Ecuaciones 1.15 y 1.16, en las que se forma las fases de boruro FeB y Fe<sub>2</sub>B respectivamente. El análisis termodinámico demostró que ambas reacciones no son favorables energéticamente.



#### II.4.2.3. Influencia del oxígeno en la reacción de activación

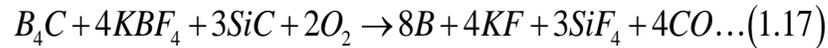
El tratamiento de borurización por la técnica de empaquetamiento en caja requiere de un control de la cantidad de oxígeno en la reacción ya que en cantidades grandes puede tener efectos negativos en la formación de capas boruradas, por esta razón el tratamiento se lleva en contenedores sellados, e incluso en hornos con bombas de vacío y atmósfera controlada.

En algunos trabajos se ha mencionado una estrecha relación entre la cantidad de oxígeno y el potencial de boro en la reacción, en algunos experimentos se trataron aceros con el gas  $BF_3$  y para reducir el porcentaje de boro y lograr la formación de la fase  $Fe_2B$  se hizo reaccionar el gas con óxidos, principalmente  $SiO_2$  (P. Goeuriot, Thevenot, & Driver, 1981).

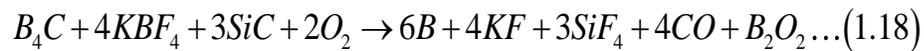
La presencia de oxígeno en el proceso de borurización también se ha relacionado la producción de CO y boro activo a través de la reacción de  $B_4C$  con el oxígeno a alta temperatura (Mareels, Wettinck, & Peteghem, 1989), sin embargo, la producción de CO y un óxido activo que consume el boro en forma de  $B_2O_2$  y también puede llegar a generar porosidades en la superficie del sustrato (Ortiz-Domínguez, 2013).

Palombarini y Sambogna estudiaron los efectos del oxígeno en el tratamiento de borurización con diferentes mezclas de polvos base  $B_4C$  y  $KBF_4$  a las que añadieron  $SiC$  y algunos óxidos, llevaron los tratamientos en atmósfera controlada y con presencia de remanentes de oxígeno y en base a sus resultados concluyeron que el oxígeno no tiene relevancia en el mecanismo de activación pero tiene efectos negativos al reaccionar con el boro activo consumiéndolo y reduciendo los espesores de capa (carbide, 1993).

En el borado en polvo, la difusión del boro atómico dentro del sustrato se produce por el gradiente de concentración que se forma en la superficie del sustrato. La reacción química que tiene lugar en el proceso se muestra en la Ecuación 1.17.



La presencia del oxígeno en la reacción afecta el proceso debido a la oxidación del boro como se ve en la reacción, donde se forma óxido de boro  $B_2O_2$ , y consume el potencial de boro.



Se obtienen mejores resultados cuando se trabaja en hornos con atmósfera controlada, para el proceso se ha utilizado  $H_2$ , Ar y  $N_2$ , siendo el argón grado soldadura suficiente para sacar el oxígeno de la reacción (Martín Ortiz-Domínguez et al., 2014).

## **II.5. Difusión del boro y crecimiento de las capas boruradas**

La difusión volumétrica del boro en solución sólida  $\alpha$ -sólida de boro en hierro y en boruros, implica la difusión superficial de boro en los límites de grano, subgranos, y en los bordes entre los boruros y el sustrato; además la auto difusión de los átomos de hierro y la redistribución difusiva de los elementos de aleación del sustrato (Krukovich, Prusakov, & Sizov, 2016).

### **II.5.1. Mecanismo de crecimiento de las capas boruradas**

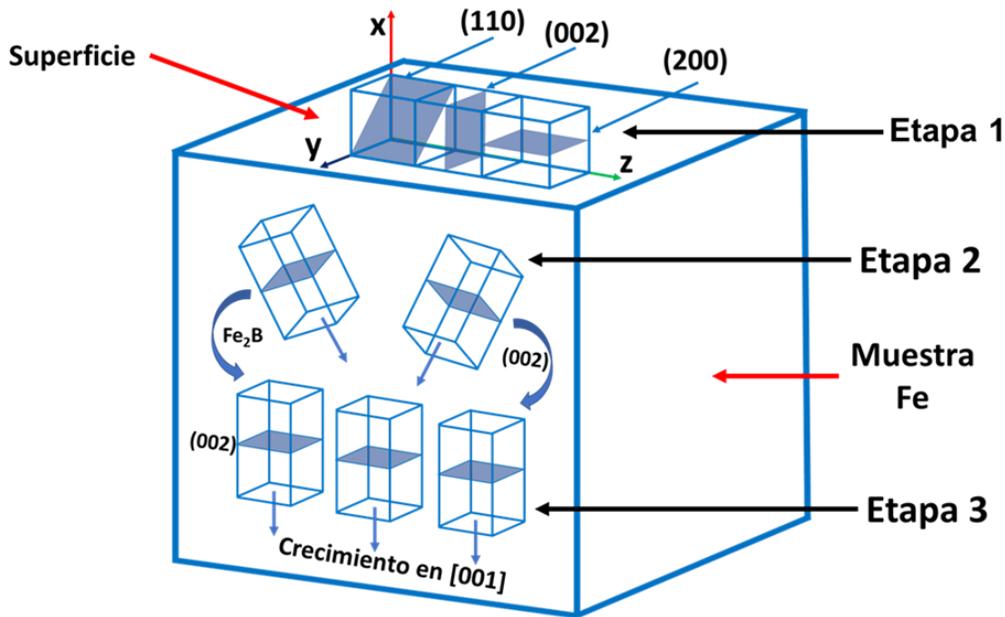
El crecimiento de los cristales de boruro de hierro en un hierro Armco se estudió a detalle aplicando el tratamiento con mezclas de polvos con diferente potencial de boro, la temperatura de tratamiento fue de  $850\text{ }^\circ\text{C}$  para todas las muestras, la composición de las mezclas de polvos utilizadas se muestra en la **Tabla II.2**. Variando el potencial de boro se identificaron tres etapas de crecimiento de los cristales de boruro en el sustrato (ver **Figura II.6**).

**Tabla II.2** Potenciales químicos del agente borurante base 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%

Para poder observar la primera etapa de crecimiento se aplicó el tratamiento por una hora con un potencial bajo de boro, y se observó la formación de cristales de la fase Fe<sub>2</sub>B que crecieron de forma radial alrededor de las partículas de B<sub>4</sub>C que estuvieron en contacto con la muestra. El crecimiento de los cristales de la fase tetragonal Fe<sub>2</sub>B se dan en la dirección [001] debido a que el boruro recorre una distancia más corta durante el proceso de difusión. Sin embargo, durante la primera etapa algunos cristales crecen en otras direcciones lo que provoca la concentración de esfuerzos residuales en la superficie (Mattini, Palombarini, & Carbucicchio, 2004).

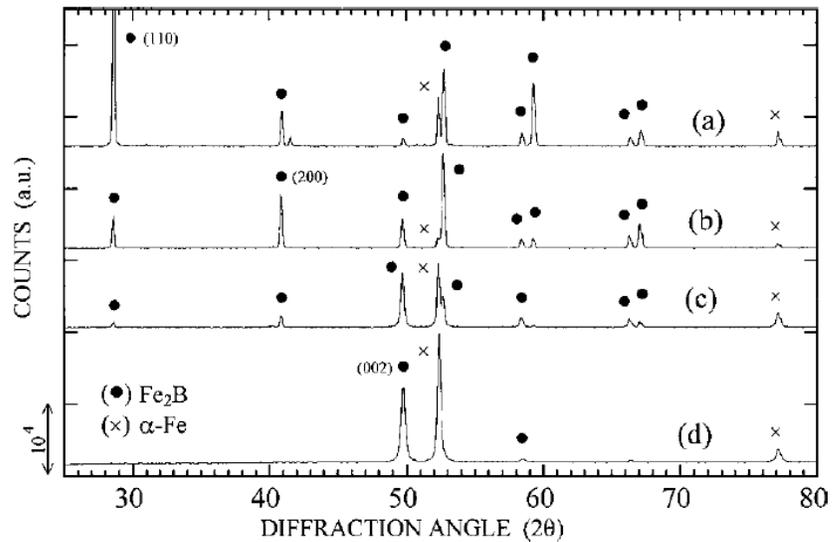
Se aplicó el tratamiento en condiciones similares durante un tiempo de 15 h para después analizar las muestras con XRD, en la **Figura II.6** se muestran los diferentes patrones de difracción que se registraron, en a) y b) que se muestran en se analizó la superficie de la capa y se encontró la presencia de la fase Fe<sub>2</sub>B, también se observó una orientación preferencial en las direcciones (110) y (200). Estos patrones de difracción respaldan la teoría de la formación de una capa superficial que da origen al mecanismo de difusión del boro en el sustrato. De igual manera se reportó que el crecimiento de la capa borurada depende del potencial, debido a que en la formación de la capa inicial se agotó gran parte del boro (Mattini et al., 2004).



**Figura II.6** 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 al interior del material; etapa 3, crecimiento profundo conduce a una fuerte orientación preferencial (002).

La segunda etapa de crecimiento está determinada por un cambio en la orientación de crecimiento de la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Se trataron muestras con un potencial medio de boro, durante 15 h, posteriormente se removi6 mecánicamente la superficie, posteriormente con XRD se obtuvo el patr6n de difracci6n c) (ver **Figura II.7**). En este se observa la presencia de la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  pero a diferencia de los patrones analizados anteriormente, ahora el pico (002) tiene una mayor intensidad con respecto a los primeros picos, esto se debe a que ahora los cristales est6n orientados en esa direcci6n. En base a estos resultados se identifica la segunda etapa de crecimiento como una transici6n de una capa de unos pocos mil6metros con cristales orientados de forma inconsistente, a una zona en la que los cristales se orientan en la direcci6n (001). Durante la etapa 2, varios cristales de  $\text{Fe}_2\text{B}$  crecen en el interior en diferentes direcciones pueden entrar en contacto obstaculizando el uno al otro, en consecuencia, un n6mero creciente de los cristales se ven obligados a crecer a lo largo de un camino de m6nima resistencia (Mattini et al., 2004).

La tercera y última etapa ocurre cuando todos los cristales comienzan a crecer en la dirección (001) de forma perpendicular a la superficie. Una teoría que explica el crecimiento de los cristales en forma de aguja apunta el hecho de que a mayor espesor de la capa el potencial de boro disminuye, y de nuevo los átomos continúan creciendo en la zona con menor resistencia y esa zona son las puntas de los cristales (Carbucicchio & Palombarini, 1987).



**Figura II.7** Patrones XRD (radiación Co K $\alpha$ ) para una muestra de hierro tratada 15 ha 850 °C en contacto con un medio de bajo potencial de boro (polvo No. 1 en la Tabla I.2): (a), (b), zonas de cristales de Fe<sub>2</sub>B con (110) o (200) preferido.

Se aplicó el tratamiento con la mezcla de polvos con un potencial alto de boro y se obtuvo una capa bifásica FeB + Fe<sub>2</sub>B. la capa FeB crece en la parte más externa y de acuerdo a las observaciones con SEM, no se encontró una orientación preferencial en los cristales. En la zona de la Fase Fe<sub>2</sub>B se encontraron cristales compactados orientados en la dirección (002). Es posible que el orden inconsistente de los cristales de la fase FeB se deba a la transformación de la fase Fe<sub>2</sub>B. La formación de la fase FeB ocurre cuando el boro ya no puede difundir dentro del sustrato y comienza a difundir dentro de la fase Fe<sub>2</sub>B modificando su estructura tetragonal a una estructura ortorrómbica (Mattini et al., 2004).

## II.6. El acero ASTM A36 y sus propiedades físicas y mecánicas

La ASTM (American Society for Testing and Materials) emite designaciones estandarizadas fijas para cada tipo de acero y sus respectivas especificaciones para ser utilizados por fabricantes y usuarios. La clasificación para aceros se varía según su aplicación como es el caso del acero estructura ASTM A36. La norma garantiza que las propiedades mecánicas mínimas y la soldabilidad de los aceros debido a que el uso de este material en la industria de construcción

El acero ASTM A36 es de los que más utilizados en el mundo en la industria de la construcción debido a sus buenas propiedades mecánicas, ya que este acero tiene una excelente resistencia mecánica además de ser un material dúctil, maleable y soldable. Es considerado un acero de bajo carbono al tener en su composición química entre 0.25 y 0.2p% de C en peso, la composición química del acero ASTM A36 se muestra en la **Tabla II.3**.

**Tabla II.3** Composición química del acero ASTM A36.

Elemento aleantes	C	Si	Mn	Cu	P	S
Porcentaje en peso	0.20-0.28	0.20-0.28	0.85-1.35	0.15-0.20	0.035-0.04	0.05

Los elementos aleantes de este tipo de acero aportan características específicas a la aleación; el silicio es un elemento que no interactúa con el carbono, y por lo tanto queda disuelto en la matriz ferrítica, este elemento ayuda en la desoxidación, mejora la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión; el manganeso contrarresta la fragilidad debida al azufre; el fósforo tiene la finalidad de aumentar la resistencia mecánica del acero, aumenta la resistencia a la corrosión y mejora la maquinabilidad; el cobre mejora en gran medida la resistencia a la corrosión; el azufre es un elemento no deseado debido a su tendencia a formar sulfuros que disminuyen la ductilidad, resistencia y plasticidad del acero.

Comercialmente el acero ASTM A36 se encuentra en perfiles estructurales con diferentes formas, así como en placas, sus principales aplicaciones en la

construcción industrial y civil son en estructuras soldadas y atornilladas, además este acero también se utiliza para la fabricación de piezas de ingeniería. Una de las razones que hacen que este material sea bastante aplicado en el mundo es el bajo costo que tiene en el mercado; las propiedades del acero estructural ASTM A36 se muestran en la **Tabla II.4**.

**Tabla II.4** Propiedades físicas y mecánicas del acero ASTM A36.

<b>Propiedad</b>	<b>Magnitud</b>
<b>Resistencia última a la tensión</b>	400-550 MPa
<b>Límite elástico</b>	250 MPa
<b>Dureza</b>	119-162 HV
<b>Módulo de elasticidad</b>	200 GPa
<b>Relación de Poisson</b>	0.26
<b>Densidad</b>	7850 kgm <sup>-3</sup>
<b>Punto de fusión</b>	1425-1538 C

## **II.7. Influencia de los elementos de aleación en la formación de las capas boruradas**

Como ya se mencionó antes la morfología de las capas de boruro de hierro formadas en la superficie de aceros está relacionada a los elementos de aleación del material. Para aceros de baja aleación y bajo contenido de carbono se espera que se formen capas de la fase Fe<sub>2</sub>B con morfología aserrada o acicular debido a que los cristales de Fe<sub>2</sub>B crecen en la dirección cristalográfica [001] de forma perpendicular a la superficie, con la ausencia de elementos de aleación, el proceso de difusión es más eficiente y profundo, por lo que se forman capas con esta morfología característica. A medida que aumenta el contenido de carbono y de elementos de aleación las capas tienden a reducir su espesor y presentar una morfología más plana esto porque los elementos de aleación del sustrato forman una barrera de difusión. El límite de las capas con morfología plana se conoce como intercara. Otro efecto del alto contenido de elementos aleantes y alto contenido de carbono es la formación de capas bifásicas de las fases FeB + Fe<sub>2</sub>B.

Resulta de interés el conocer la redistribución de los elementos de aleación después de la difusión del boro, debido a que no todos los elementos tienen el mismo comportamiento, algunos incluso tienden a combinarse con el boro.

El carbono no es compatible con el boro, esto provoca que no se disuelva en la capa borurada y tampoco difunda dentro de ella. Durante el tratamiento el carbono es desplazado al sustrato en donde dependiendo del contenido de carbono puede formar junto con el boro, borocementita  $Fe_3(B, C)$  y en aceros con 0.08% de C  $Fe_3(B_{0.67}, C_{0.33})$  como una capa separada entre  $Fe_2B$  y el sustrato (González-Fernández de Castro, 1999).

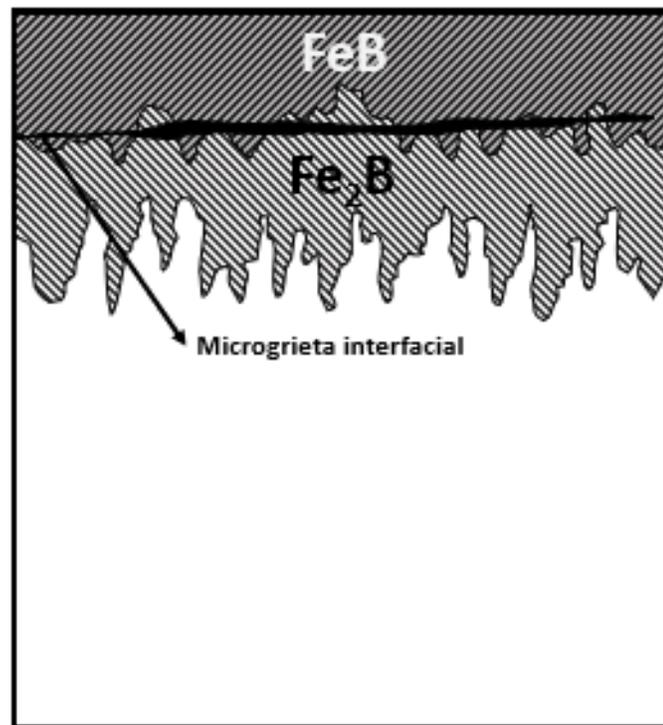
En los sistemas  $FeB+Fe_2B+Fe_3(C, B)$  y  $Fe_2B+Fe_3(C, B)$ , la cinética de crecimiento de la capa borurada se ve controlada solo por la difusión de B en FeB y en  $Fe_2B$  la fracción de átomos de B que llegan a la interfase para formar  $Fe_3(C, B)$  no dependen del tiempo ni de la temperatura, y esto es evidente cuando se calcula la energía de activación en aleaciones Fe-C que si se comparan con la energía de activación de Hierro puro no se encuentra una diferencia considerable (Brakman & Gommers, 2011).

Tanto el silicio como el aluminio no son solubles en FeB y  $Fe_2B$  y al igual que el carbono estos elementos son desplazados al sustrato para formar hierro-silicoborados  $FeSi_{0.4}B_{0.6}$ ,  $Fe_5SiB_2$  debajo de la capa de boruro. El silicio puede alcanzar altas concentraciones bajo la superficie y esto podría provocar la formación de una zona ferrítica blanda que no es deseable ya que podría provocar el cizallamiento de la capa borurada. Esto se debe a la formación de grafito y ferrita (P. Goeuriot, Fillit, Thevenot, Driver, & Bruyas, 1982).

El cromo y el manganeso, elementos conocidos por formar carburos reducen el coeficiente de difusión del carbono en austenita. Estos elementos difunden en la capa de boruro para formar  $(Fe, Mn, Cr) B$  y  $(Fe, Mn, Cr)_2B$  cuya estructura es similar a la de los boruros FeB y  $Fe_2B$ .

Se estudiaron aleaciones binarias de hierro manganeso con diferente porcentaje en peso de Mn para determinar la influencia del mismo en la morfología de capas

boruradas bifásicas FeB+Fe<sub>2</sub>B, el resultado del experimento demostró que no hay una relación directa entre el contenido de Mn y el aplanamiento de la capa de boruro, sin embargo, se observó que a concentraciones mayores a 12% de Mn desaparece la grieta característica en la interfase FeB-Fe<sub>2</sub>B (ver **Figura II.8**) y en 16% se encontró la presencia de la fase MnB<sub>2</sub>(Gencer, 2011).

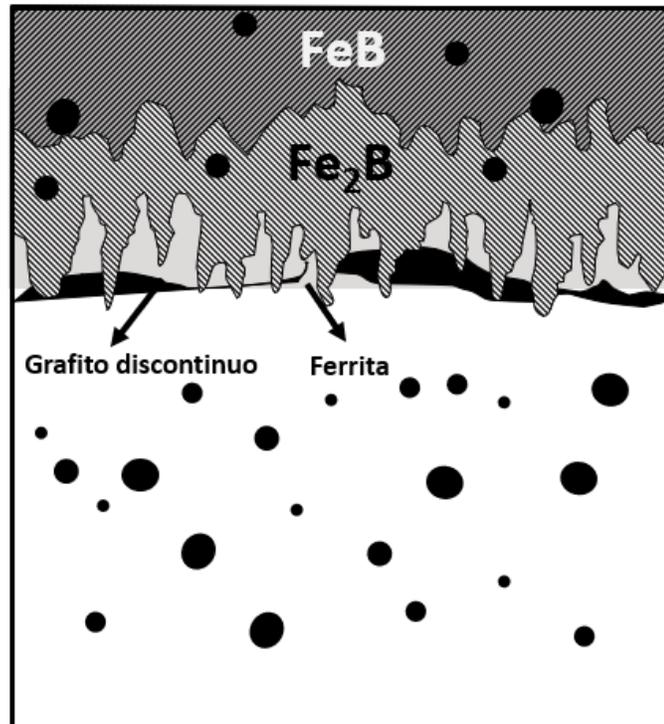


**Figura II.8** Microgrieta formada en la interfase FeB/Fe<sub>2</sub>B causada por la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica de ambas fases.

Se pueden disolver cantidades considerables de Cromo y Níquel en FeB y Fe<sub>2</sub>B; los radios atómicos de Cr, Ni y Fe son muy parecidos pudiendo sustituir el hierro en (Fe, M)<sub>2</sub>B y (Fe, M)B con M = (Cr, Ni). Durante el proceso de difusión en aleaciones Fe-Cr-Ni la fase (Fe, M)B puede tener un contenido empobrecido en Ni y enriquecido en Cr. Mientras que en (Fe, M)<sub>2</sub>B se obtendrá una distribución M<sup>22,23</sup>. El efecto del Cr y Ni es un aumento considerable en la energía de activación(Brakman & Gommers, 2011).

El incremento de la concentración de cobre como elemento aleante en fundiciones de hierro dúctil se relaciona con la inhibición de la fase FeB e incluso con la

formación de capas monofásicas  $\text{Fe}_2\text{B}$  a mayor concentración de Cu (ver **Figura II.9**). Un efecto importante de la concentración de Cu es la disminución de la capa de grafito que se forma en la interfase, además de la reducción de la zona de ferrita rica en silicio, ambas fases crecen paralelas a la capa de boruro y estas podrían afectar las propiedades mecánicas de la capa borurada (Sen, Sen, & Yilmaz, 2003).



**Figura II.9** Distribución de fases en una fundición de hierro dúctil borurada.

El níquel es un elemento aleante que se utiliza para homogeneizar el espesor de la capa de boruro de hierro ya que este se disuelve en  $\text{Fe}_2\text{B}$  y en algún caso precipita en  $\text{Ni}_3\text{B}$ . El níquel puede reemplazar al hierro y formar  $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{B}$  y  $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{B}$  reduciendo el espesor de capa, este efecto disminuye agregando cromo. En Fe-14Ni y en algunos aceros austeníticos el níquel puede segregarse a la superficie de la zona correspondiente al  $\text{Fe}_2\text{B}$ . El níquel es efectivo para evitar la formación de la fase  $\text{FeB}$  (P. Goeriot et al., 1982).

## II.8. Aplicaciones del tratamiento termoquímico de borurización

Mediante la aplicación del tratamiento termoquímico de borurización se pretende aumentar la resistencia al desgaste, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la oxidación en aleaciones metálicas.

La industria automotriz es uno de los sectores que ha tenido mayor desarrollo en México en los últimos años. Las nuevas normas internacionales de calidad y seguridad, así como el aumento de la producción de automóviles a nivel mundial han obligado a buscar soluciones de ingeniería a problemas cada vez más complejos. Estas soluciones requieren la aplicación de aleaciones metálicas y recubrimientos tanto para piezas automotrices como también para maquinaria.

En la industria automotriz se utilizan aleaciones metálicas como aceros de bajo carbono (ej. AISI 1018), aceros aleados de alta resistencia (ej. AISI 4340), aceros inoxidable (ej. AISI 304), aleaciones de níquel-cromo-molibdeno (ej. Inconel 625), y aleaciones de Titanio (ej. Ti-6Al-4V). El tratamiento termoquímico de borurización es aplicable en aplicaciones automotrices como engranajes de acero, válvulas, émbolos, discos, rodillos, cajas de tornillos, tornillos de extrusora, casquillos, pernos, boquillas, transmisiones de engranajes, bomba, ejes, matrices de herramientas y herramientas de prensado.

El borurado de aleaciones metálicas mejora la resistencia a la corrosión aumentándola hasta 100 veces para acero de bajo carbono, 2.5 veces para acero de alta resistencia, 10 veces para acero inoxidable comparado con las muestras no boruradas. Además de un aumento en la resistencia al desgaste por la formación de boruros duros. La micro dureza de los recubrimientos de boro varía según la fase y la concentración de átomos en la capa, es decir que a medida que se aumenta la profundidad del recubrimiento la dureza disminuye. Los recubrimientos de FeB y Fe<sub>2</sub>B alcanzan durezas de 2000-2300 HK, en el recubrimiento de aleaciones base níquel en donde se forma Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>B y Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> alcanzan una dureza de 2400-2700 HK y el recubrimiento de boro sobre titanio puede alcanzar 700HK (Petrova, Suwattanont, Samardzic, & Veljko, 2008).

La primera aplicación del tratamiento de borurización en componentes de alto rendimiento en motores de combustión interna se llevó a cabo en Alemania para los engranajes de la bomba de aceite en el motor diésel de un Volkswagen Golf. Estos engranajes giran a velocidades periféricas de hasta 5.6 m/s. Debido al espacio reducido los engranajes oblicuos se dispusieron a un Angulo de 110° entre si lo provocó una carga mayor del lado derecho del flanco del diente. Debido al potencial alto de desgaste adhesivo se buscó un proceso que junto con una base de material adecuada soportara estas condiciones durante un tiempo prolongado. Se eligió un acero con 1% CrMo borurado para solucionar el problema de desgaste, posteriormente el fabricante informo que los engranajes tratados de esta forma están libres de desgaste(Fichtl, 1981).

Otro sector industrial con gran aplicación en México es el de extracción de petróleo y gas, ya que este país se encuentra entre los 15 mayores productores de petróleo en el mundo. En esta industria surgen problemas de ingeniería que implican altos requerimientos de funcionalidad y seguridad operativa de los componentes clave. Los procesos de extracción y exploración, así como transporte de sustancias abrasivas y corrosivas en combinación con altas presiones y grandes cambios de temperatura plantean exigencias extremas de construcción, diseño y materiales; es en este punto donde un grupo reducido de materiales cumple con las propiedades mecánicas para su aplicación en este sector; aceros inoxidables, y aleaciones de níquel son las más utilizadas.



**Figura II.10** Reducción curva (400/250) Acero.

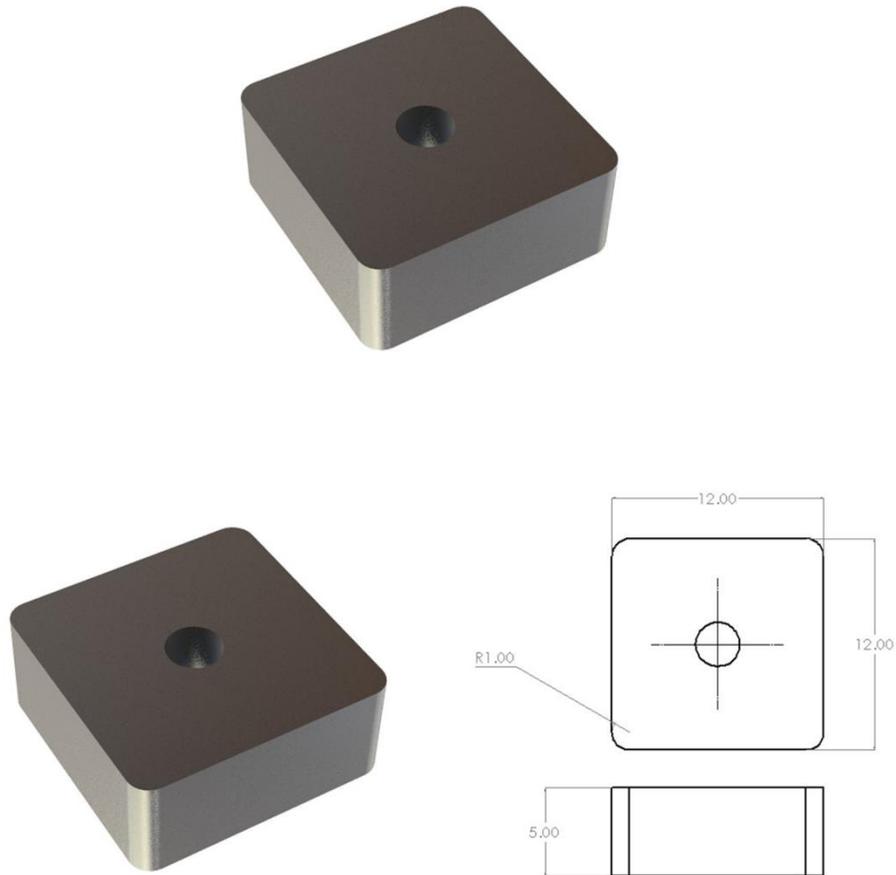
En el caso de componentes en condiciones de operación de alto potencial de desgaste, no basta con las características puras del material base; componentes como árboles de levas, válvulas de compuertas y regulación de presión, actuadores lineales, y el equipo de perforación sufren daños causados por la abrasión y la adhesión, los sellos metálicos están desgastados y no se pueden aflojar, esto representa un riesgo de seguridad latente en cada operación, y por ello se requiere un buen control de calidad y materiales mejorados. Para estos casos el tratamiento de borurización es una buena solución para reducir el desgaste, mejorar la calidad del producto y garantizar la seguridad operativa reduciendo costos de producción, operación y mantenimiento. Algunos procesos de borurización utilizados en la industria del petróleo y el gas, resultan en excelentes propiedades de desgaste y corrosión sin afectar el envejecimiento y condiciones del material base. A diferencia de otros tratamientos térmicos, y a diferencia de otros tratamientos este no tiene una influencia significativa en la resistencia al impacto y a la fatiga. Ningún otro proceso de difusión para el endurecimiento de la superficie es capaz de lograr tal mejora en las características

mecánicas, como dureza y protección contra el desgaste, en combinación con una excelente durabilidad a bajas temperaturas.

Se aplicó el tratamiento en una reducción curva de 400 a 250 mm con un peso aproximado de 500 Kg; el recubrimiento se aplicó al interior de la superficie, usando la técnica de borurización en pasta en dos ciclos de tratamiento debido a la geometría compleja de la pieza, el tratamiento se realizó con atmósfera inerte por 10 h a 950 °C, con esta técnica se tuvo un ahorro en los costos del 40%. En la **Figura II.10** se observa la geometría de la reducción (Fichtl, 1981).

El tratamiento de borurización se puede aplicar a herramientas de corte fabricadas de acero y otros materiales. Los recubrimientos de boruro de hierro tienen buenas propiedades mecánicas para aplicaciones de corte, por que soporta trabajar a altas temperaturas, además de aumentar la resistencia al desgaste y la vida útil de la herramienta. En trabajos resientes se crearon herramientas de corte de acero M2 borurado para medir parámetros como, la micro dureza (2000 HV) y tenacidad a la fractura ( $2.1 \pm 0.3 \text{ MPa m}^{0.5}$ ) así como para medir su vida útil en condiciones reales de operación de corte en torno. Se observó desgaste de en los flacos de las esquinas de la herramienta donde se perdió la capa de boruro  $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ ; sin embargo, se observó una resistencia al desgaste a alta temperatura y un aumento significativo en la vida útil de la herramienta (I. Campos, Farah, López-Perrusquia, & Bermúdez, 2008).

El tratamiento de borurización aplicado a la fabricación de insertos de corte para herramientas de maquinado tiene algunas ventajas con respecto a otros materiales como el acero de alta velocidad HSS, o con herramientas de carburo. Se utilizó acero inoxidable dúplex 50%  $\gamma$ -austenita y 50%  $\alpha$ -ferrita, borurado, para fabricar insertos cuadrados para maquinar aluminio 6061. En la **Figura II.11** se muestra la geometría del inserto.



**Figura II.11** Inserto cuadrado fabricado de acero inoxidable Dúplex borurado.

El inserto fue borurado por la técnica de borurado super elástico, la cual es una variante del borurado en polvo en la que se utiliza un contenedor que comprime el polvo junto con la muestra. El resultado del tratamiento fue la formación de capas compuestas por las fases FeB, Fe<sub>2</sub>B y CrB; cuya dureza alcanzo los 3956 HV. Las pruebas mecánicas de pin on disc donde se utilizó como pin el acero inoxidable dúplex borurado contra un disco de aluminio 6061 resultaron en un coeficiente bajo menor que los que se obtienen con el carburo y con HSS. Se realizaron pruebas en condiciones reales de maquinado y se demostró que el coeficiente de fricción bajo mejora el acabado superficial, además de una disminución de la temperatura y el ruido durante el corte. Finalmente, esta

herramienta se compara en desempeño al carburo y es superior en algunos aspectos al HSS(Jauhari, Harun, Jamlus, & Mohd Sabri, 2017).

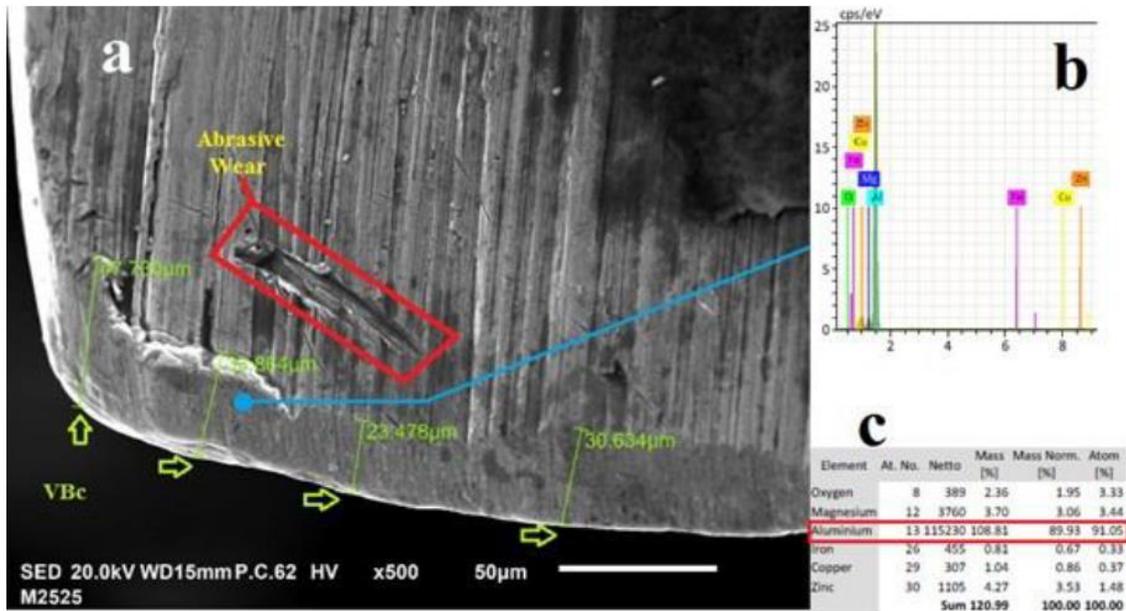
Los cermets a base de Ti (C, N) son materiales con propiedades que los hacen aplicables a problemas complejos. Las propiedades mecánicas que poseen estos materiales como su alta dureza, resistencia al desgaste, rigidez y resistencia altas temperaturas hacen que sean utilizados en aplicaciones de corte de alta velocidad. En comparación con materiales de corte convencionales como el carburo de tungsteno (WC) o el cobalto (Co), los cermets base Ti (C, N) proporcionan un acabado superficial mejorado, precisión dimensional y resistencia al astillado. Sin embargo, a pesar de esto el uso de estos materiales es limitado. En la literatura existen trabajos en los que se ha investigado a fondo la aplicación del tratamiento de borurización para cermets.

Los insertos cermets se fabrican por metalurgia de polvos; TiC (2.56  $\mu\text{m}$ ), nano-TiN (0.04  $\mu\text{m}$ ), WC (3.52  $\mu\text{m}$ ), Mo (2.33  $\mu\text{m}$ ), Ni (2.95  $\mu\text{m}$ ) y C (3.25  $\mu\text{m}$ ) están disponibles comercialmente. La mezcla 40% TiC, 10% TiN, 15% WC, 14% Mo, 20% Ni, 1% C es hecha en un molino de bolas planetario con etanol durante 24 hrs., posteriormente la suspensión se seca a 70 °C durante 12 h y el polvo seco es tamizado con una malla No 200 agregando 8% de aglutinante, luego el polvo es compactado a una presión uniaxial de 200 MPa y finalmente son sinterizados a una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min arriba de los 800 °C en vacío con una presión de 0.1 Pa durante una hora a 1430 °C.

El tratamiento de borurización de insertos cermets se llevó a cabo por la técnica de empaquetamiento en caja en un contenedor cerámico sellado lleno con una mezcla de polvo 5% B<sub>4</sub>C, 5% KBF<sub>4</sub>, 85% SiC y 5% C, en un horno a 950 °C por 8 hrs. Se obtuvieron capas boruradas con un espesor de 40-70  $\mu\text{m}$  compuestas por las fases TiB<sub>2</sub>, NiB<sub>3</sub> con una dureza en la superficie de 1800 HV. Se realizaron pruebas de resistencia al desgaste en un torno CA16 40 a con diferentes velocidades de corte. Los resultados determinaron que para velocidades de corte de 200 a 300 m/min los cortadores borurados exhiben un mejor rendimiento debido a la mayor dureza, sin embargo, a 400m/min el cortador borurado falla por

astillado, los mecanismos de desgaste en el flanco identificados fueron la abrasión granular adhesiva, abrasión por difusión y la abrasión por oxidación responsables para el desgaste del flanco (Zhang, Liu, Yang, & Zheng, 2009).

Además de insertos, también se ha incursionado en la aplicación del tratamiento de borurización en brocas para el maquinado de aleaciones de aluminio. A partir de una broca manufacturada con una geometría estándar de 7/32 de diámetro, 130° de ángulo de corte, 35° de ángulo de la hélice con dos flautas y sanco recto, el material de la broca fue AISI M2 borado con pasta rehidratada a 900 °C por 6 h. Se realizaron pruebas de desgaste en un centro de maquinado vertical GUSS & ROCH modelo VMC-640 para realizar barrenos en una placa de aluminio 7075-T6 con una velocidad de corte de 73.23 m/min, un avance de 0.089 mm/rev y una profundidad de corte de 12.5 mm. Después de realizar 1050 barrenos se notó la aparición de viruta en forma de abanico y se procedió a analizar el desgaste en la broca, se encontró un cambio en el ángulo de corte de 130°03' a 132°01'. Mediante un análisis EDS realizado con un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-IT100 se demostró la adhesión de material de la broca como se muestra en la **Figura II.12**, también se muestra la esquina de uno de los bordes cortantes de la broca bordada después de la prueba de desgaste que corresponde al área más alejada del centro de la broca y gira a la velocidad de corte nominal. Se observa la formación del borde acumulado (BUE); el ancho de desgaste de las esquinas (VBc) tiene un valor medio de 33,92 μm (García-Vanegas et al., 2021).



**Figura II.12** Esquina de uno de los bordes cortantes de la broca borurada después de fabricar 1050 barrenos no pasantes, a) Formación de bordes acumulados (BUE), presencia de desgaste abrasivo y ancho de desgaste de las esquinas (VBc), b) espectro EDS, y c) cuantificación de los elementos químicos de aleación del material de trabajo (Al 7075-T6)(García-Vanegas et al., 2021).

## II.9 Espesores de capa recomendados para el tipo de aplicación

En un proceso industrial resulta de gran interés el control del espesor de la capa borurada en función del tipo de aplicación que se requiere. Las aplicaciones del tratamiento termoquímico de borurización generalmente están enfocadas en condiciones de desgaste. Anteriormente se mencionaron algunas de las aplicaciones más utilizadas de este recubrimiento sin embargo existen muchas más. En el borurado de aceros existe información sobre los espesores recomendables para las diferentes aplicaciones y están en función del mecanismo de desgaste que se desea disminuir.

El desgaste adhesivo es un mecanismo que ocurre en superficies que al estar en contacto intercambian material entre ellas, formando así enlaces entre las superficies de contacto, si las piezas están en movimiento se romperán provocando el desprendimiento de material mismo que podría incrustarse posteriormente y causar más daño; un aspecto importante para el control de este mecanismo es la reducir compatibilidad metalúrgica<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Compatibilidad metalúrgica Alta solubilidad mutua o la formación de compuestos Inter metálicos

entre las superficies de contacto. Este tipo de desgaste se presenta generalmente en troqueles y estampadores de metal y algunas herramientas. Se obtienen buenos resultados al alargar la vida útil de piezas boruradas sometidas a estas condiciones y se recomiendan capas delgadas con espesor de 15 a 25  $\mu\text{m}$  para prevenir el desprendimiento y la formación de viruta(Castro & Milagrosa, 1999).

El desgaste abrasivo ocurre de dos formas principalmente, la primera es entre dos cuerpos en contacto que se deslizan entre ellos donde uno de los dos es áspero duro y provoca el desprendimiento sobre el otro que es de un material blando. La segunda forma de este mecanismo ocurre cuando existen partículas duras entre dos cuerpos en contacto, mismas que provocan rayaduras y pérdida de material en ambos. Este tipo de desgaste se presenta en herramientas de extracción de plásticos y/o materiales reforzados con fibras. La aplicación del tratamiento de borurización para estas condiciones tiene mejores resultados con capas gruesas con espesores de 90 a 200  $\mu\text{m}$ (Ortiz Domínguez, 2013).

Para aplicaciones generales existen rangos óptimos de espesor de capa en función del tipo de material; para aceros de bajo carbono y bajo contenido de elementos aleantes se recomiendan espesores de 50 a 250  $\mu\text{m}$ . Para aceros con bajo contenido de carbono y alta aleación 25 a 76  $\mu\text{m}$  y para aceros de alta aleación 40 a 80  $\mu\text{m}$ (Ortiz Domínguez, 2013).

## Referencias

- Aliev, A. A. (1978). Boriding with paste based on boron carbide. *Metal Science and Heat Treatment*, 856-857. doi:<https://doi.org/10.1007/BF00703790>
- Allaoui, O., Bouaouadja, N., & Saindernan, G. (2006). Characterization of boronized layers on a XC38 steel. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 3475-3482. doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.238>
- Anthymidis, K. G., Stergioudis, E., & Tsipas, D. N. (2001). Boriding in a fluidized bed reactor. *Materials Letters*, 51(2), 156-160. doi:[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00283-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00283-X)
- Aytekin, H., & Akcin, Y. (2013). Characterization of borided Incoloy 825 alloy. *Materials & Design*, 515-512. doi:[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00667-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00667-2)
- Bartsch, K., & Leomhardt, 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. doi:[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00078-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00078-X)
- Bayazitov, M. I., & Aliev, A. A. (1974). Boriding in pastes with furnace heating. *Metal Science and Heat Treatment*, 614-615. doi:<https://doi.org/10.1007/BF00651917>
- Blau, P. J., Jolly, B. C., Qu, J., Peter, W. H., & Blue, C. A. (2007). Tribological investigation of titanium-based materials for brakes. *Wear*, 263(7-12), 1202-1211. doi:<https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.12.015>
- Bortec. (2017, Julio 7). *bortec.de*. Retrieved from Bortec: <https://bortec.de/en/boronizing/>
- Brakman, C. M., & Gommers, A. W. (2011). Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics. *Journal of Materials Research*, 4(6), 1354-1370. doi:<https://doi.org/10.1557/JMR.1989.1354>
- Campos, I., Bautista, O., Ramírez, G., M., I., De La Parra, J., & Zuñiga, L. (2005). Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B boride layers during the boriding process. *Applied Surface Science*, 243(4), 429-436. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.09.099>
- Campos, I., Farah, M., López-Perrusquia, N., & Bermúdez, G. (2008). Evaluation of the tool life and fracture toughness of cutting tools boronized by the paste boriding process. *Applied Surface Science*, 2967-2974. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.10.038>
- Campos, I., Torres, R., Bautista, O., Ramírez, G., & Zúñiga, L. (2006). Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of polyphase boride coatings during the boriding process. *Applied Surface Science*, 252(6), 2396-2403. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.04.022>
- Campos-Silva, I., Bravo-Bárceñas, D., Cimenoglu, H., Figueroa-López, U., Flores-Jiménez, M., & Meydanoglu, O. (2014). The boriding process in CoCrMo alloy: Fracture toughness in

- cobalt boride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 260, 362-368. doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.092>
- Campos-Silva, I., Ortiz-Domínguez, M., Tapia-Quintero, C., Rodríguez-Castro, G., Jiménez-Reyes, M. Y., & Chávez-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*, 1714-1723. doi:<https://doi.org/10.1007/s11665-011-0088-9>
- carbide, R. o. (1993). Palombarini, G.; Sanbogna, G. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, 12, 741-742. doi:<https://doi.org/10.1007/BF00626705>
- Carbucicchio, M., & Palombarini, G. (1987). Effects of alloying elements on the growth of iron boride coatings. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 6, 1147-1149. doi:<https://doi.org/10.1007/BF01729165>
- Castro, G. F., & Milagrosa. (1999). *Boración de aceros*. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid. Retrieved from <https://oa.upm.es/130/>
- Chernov, Y. B., Anfinogenov, A. I., & Veselov, I. N. (1999). Special features of the technology of boronizing steel in a calcium chloride melt. *Metal Science and Heat Treatment*, 41, 511-515. doi:<https://doi.org/10.1007/BF02466541>
- Fichtl, W. (1981). Boronizing and its practical applications. *Materials & Design*, 2(6), 276-286. doi:[https://doi.org/10.1016/0261-3069\(81\)90034-0](https://doi.org/10.1016/0261-3069(81)90034-0)
- García-Vanegas, L., Elías-Espinosa, M. C., López-Perrusquia, N., Doñu-Ruiz, M. A., Olmos-Domínguez, V. H., Hernández-Ramírez, L., . . . Lizbeth. (2021). Analysis of the wear mechanisms of the boriding drill tip. *Microscopy and Microanalysis*, 3406-3408. doi:<https://doi.org/10.1017/S1431927621011703>
- Gencer, Y. (2011). Influence of manganese on pack boriding behaviour of pure iron. *Surface Engineering*, 27(8), 634-638. doi:<https://doi.org/10.1179/1743294411Y.0000000010>
- Goeuriot, P., Fillit, R., Thevenot, F., Driver, J. H., & Bruyas, H. (1982). The influence of alloying element additions on the boriding of steels. *Materials Science and engineering*, 55(1), 9-19. doi:[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(82\)90078-7](https://doi.org/10.1016/0025-5416(82)90078-7)
- Goeuriot, P., Fillit, R., Thevenot, F., Driver, J. H., & Bruyas, H. (1982). The Influence of Alloying Element Additions on the Boriding of Steels. *Materials Science and Engineering*, 9-19. doi:[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(82\)90078-7](https://doi.org/10.1016/0025-5416(82)90078-7)
- Goeuriot, P., Thevenot, F., & Driver, J. H. (1981). Surface treatment of steels: Borudif, a new boriding process. *Metallurgical and protective coatings*, 78(1), 67-76. doi:[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(81\)90418-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(81)90418-1)
- Golpalakrishnan, P., Ramakrishnan, S. S., Shankar, P., & M., P. (2002). Interrupted boriding of medium-carbon steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1475-1485. doi:<https://doi.org/10.1007/s11661-002-0070-0>

- González-Fernández de Castro, M. (1999). *Boración de aceros*. Madrid: Universidad Politecnica de Madrid. Retrieved from <http://oa.upm.es/130/>
- Ivanov, S., A., & SoKolov, A. N. (1998). Surface hardening of low-carbon martensitic steels by boronizing. *Metal Science and Heat Treatment*(40), 266-268. doi:<https://doi.org/10.1007/BF02474889>
- Jauhari, I., Harun, S., Jamlus, S. A., & Mohd Sabri, M. F. (2017). Development of Cutting Tool Through Superplastic Boronizing of Duplex Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 48, 975-981. doi:<https://doi.org/10.1007/s11661-016-3913-9>
- Kaestner, P., Olfe, J., & Rie, K.-T. (2001). Plasma-assisted boriding of pure titanium and TiAl6V4. *Surface and coatings Technology*, 142-144, 248-252. doi:[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01244-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01244-0)
- Kayali, Y., & Mertgenc, E. (2020). Investigation of Diffusion Kinetic Values of Boronized AISI 303 Steel by Pack Boronizing. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*(56), 151-155. doi:<https://doi.org/10.1134/S2070205120010116>
- Kedam, M., Makuch, N., Boumaali, B., Piasecki, A., Miklaszewski, A., & Kulka, M. (2020). Liquid Boriding of Cp-Ti and Ti6Al4V Alloy: Characterization of Boride Layers and Tribological Properties. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 56, 348-357. doi:<https://doi.org/10.3103/S1068375520030096>
- Kilic, A., Kartal, G., Urgan, M., & Timur, S. (2013). Effects of Electrochemical Boriding Process Parameters. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 49, 168-175. doi:<https://doi.org/10.3103/S1068375513020051>
- Krukovich, M. G., Prusakov, B., & Sizov, I. G. (2016). *Plasticity of Boronized Layers*. Moscow: Springer International. doi:<https://doi.org/10.1007/978-3-319-40012-9>
- Krukovich, M., Prusakov, B. A., & Sizov, I. G. (2016). *Plasticity of boronized layers*. Moscow, Russia: Springer. doi:10.1007/978-3-319-40012-9
- Kulka, M. (2019). *Current Trends in Boriding Techniques*. Poznan, Poland: Springer. doi:<https://doi.org/10.1007/978-3-030-06782-3>
- 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. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.12.029>
- Levinskii, Y. V., Arabei, B. G., & Prokofév, S. A. (1969). Kinetics of boriding and its effect on the mechanical properties of nickel. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 990-993. doi:<https://doi.org/10.1007/BF00802027>
- Lyakhovich, L. S., Protasevich, G. F., Voroshin, L. G., Suprunovich, S., A., & Shabashova, N. D. (1976). Liquid boriding. *Metal Science and Heat Treatment volume*, 18, 647-648. doi:<https://doi.org/10.1007/BF00703830>

- Makuch, N., Kulka, M., & Mikołajczak, D. (2017). Corrosion Behavior of Hard Boride Layer Produced on Nimonic 80A-Alloy by Gas Boriding. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2059-2527. doi:<https://doi.org/10.1007/s12666-017-1113-y>
- Mareels, S., Wettinck, E., & Peteghem, A. P. (1989). Thermodynamics of Carbide-Fluoride Systems in Pack Cementation Deposition. In H. Brodowsky, & H.-J. Shaller, *Thermochemistry of Alloys* (pp. 513-526). Springer. doi:[https://doi.org/10.1007/978-94-009-1027-0\\_31](https://doi.org/10.1007/978-94-009-1027-0_31)
- Mattini, C., Palombarini, G., & Carbucicchio, M. (2004). Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron. *Journal of Materials Science*, 39, 933-937. doi:<https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000012924.74578.87>
- Mitrokhovich, M. N., Fetisov, V. P., & N., L. N. (1982). Improving the technique of boriding from pastes. *Metal Science and Heat Treatment volume*, 415-417. doi:<https://doi.org/10.1007/BF00780448>
- Morales-Robles, A. J. (2019). *Comparación de dos modelos de difusión en el estudio de la cinética de crecimiento de las capas boruradas formadas sobre la superficie de un acero endurecido AISI P20*. Sahagún: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Retrieved from <http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/handle/231104/2230>
- Ortiz Domínguez, M. (2013). *Contribución a la modelación matemática en el tratamiento termoquímico de borurización*. México: Instituto Politécnico Nacional. Retrieved from <https://tesis.ipn.mx/handle/123456789/17663>
- Ortiz-Domínguez, M. (2013). *Contribución de la modelación matemática en el tratamiento termoquímico de borurización*. Distrito Federal: Instituto Politecnico Nacional.
- Ortiz-Dominguez, M., Flores-Renteria, M., Keddani, M., Espinosa, M. C., Damian-Mejia, O., Aldana-González, J., . . . Gonzalez-Reyes, J. (2014). Simulation of growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B layers formed on gray cast iron during the powder-pack boriding. *Materials and Technologies*, 48, 905-916.
- Ortiz-Dominguez, M., Morales-Robles, Á., Gómez-Vargas, O., Solis-Romero, & Jose. (2020). Recycling of the powder-pack boriding mixture: Microstructural characterization of Fe<sub>2</sub>B Layers on ASTM A36 Steel. *Microscopy and Microanalysis*(26(S2)), 2220-2222. doi:10.1017/S143192762002084X
- Ozbek, I., Akbulut, H., Zeytin, Sakin, Z., Bindal, C., & Ucisik, U. A. (2000). The characterization of borided 99.5% purity nickel. *Surface and Coatings Technology*, 166-170. doi:[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00667-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00667-2)
- ÖZTÜRK, F., & KAÇAR, Đ. (2012). MAGNEZYUM ALAŞIMLARI VE KULLANIM ALANLARININ ĐNCELENMESĐ. *Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 12-20. doi:<https://doi.org/10.28948/ngumuh.239391>
- Palombarini, G., & Carbucicchio, M. (1993). Influence of carbon on the chromium redistribution when boriding. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 797-798. doi:<https://doi.org/10.1007/BF00277975>

- Petrova, R. S., Suwattanont, N., Samardzic, & Veljko. (2008). The Effect of Boronizing on Metallic Alloys for Automotive Applications. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 17, 340-345. doi:<https://doi.org/10.1007/s11665-008-9228-2>
- Pokhmurskii, V. I., & Kucherepa, L. M. (1977). Boriding of high-carbon steels. *Metal Science and Heat Treatment*, 1048-1049. doi:<https://doi.org/10.1007/BF00670249>
- Pokhmurskii, V. I., Protsik, V. G., & Mokrova, A. M. (1980). Redistribution of the elements in the surface layers of alloy steels after boronizing. *Mater Sci*, 185-178. doi:<https://doi.org/10.1007/BF00721991>
- Rabeeh, B. M. (2015). Ultra-Fast Boriding and Surface Hardening of low Carbon Steel. *The Minerals, Metals & Materials Society (eds) TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition*, 1499-1506. doi:[https://doi.org/10.1007/978-3-319-48127-2\\_178](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48127-2_178)
- Reséndiz-Calderon, C. D., Rodríguez-Castro, G. A., Meneses-Amador, A., Campos-Silva, I. E., Andraca-Adame, J., Palomar-Pardavé, M. E., & Gallardo-Hernandez, E. A. (2017). Micro-Abrasion Wear Resistance of Borided 316L Stainless Steel and AISI 1018 Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26, 5599-5609. doi:<https://doi.org/10.1007/s11665-017-3004-0>
- Segers, L., Fontana, A., & Winand, R. (1991). Electrochemical boriding of iron in molten salts. *Electrochimica Acta*, 36(1), 41-47. doi:[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85177-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85177-9)
- Sen, U., Sen, S., & Yilmaz, F. (2003). Effect of copper on boride layer of boronized ductile cast irons. *Vacuum*, 72(2), 199-204. doi:[https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(03\)00127-1](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(03)00127-1)
- Simonenko, A. N., Poroshin, V. V., & Antia, P. K. (1985). Aging of salt baths with electrolysis-free liquid boriding. *Metal Science and Heat Treatment volume*, 27, 13-16. doi:<https://doi.org/10.1007/BF00741880>
- Spence, T. W., & Makhlof, M. M. (2005). Characterization of the operative mechanism in potassium fluoborate. *Journal of Materials Processing Technology*, 168(1), 127-136. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.10.015>
- Suwattananont, N., & Petrova, R. S. (2008). Oxidation Kinetics of Boronized Low Carbon Steel AISI 1018. *Springer Nature*, 70(307), 307-315. doi:<https://doi.org/10.1007/s11085-008-9123-0>
- Taktak, S. (2006). A study on the diffusion kinetics of borides on boronized. *Journal Materials Science*, 41, 7590-7596. doi:<https://doi.org/10.1007/s10853-006-0847-4>
- Tanju, T., karatas, S., & Yilmaz, S. O. (2014). Microstructure and wear properties of AISI 1020 steel surface modified by HARDOX 450 and FeB powder mixture. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 94-103. doi:<https://doi.org/10.1134/S2070205114010213>
- Topuz, P., Çiçek, B., & Akar, O. (2016). Kinetic investigation of AISI 304 stainless steel boronized in indirect heated fluidized bed furnace. *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, 52(1), 63-68. doi:10.2298/JMMB150301007T

- Torun, O., & Çelikyürek, İ. (2009). Boriding of diffusion bonded joints of pure nickel to commercially pure titanium. *Materials & Design*, 30(5), 1830-1834. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.07.047>.
- Tsipas, D. N., & Perez-Perez, C. (1982). A boronizing treatment for low-carbon steels. *Journal of Materials Science Letters volume*, 2989-299. doi:<https://doi.org/10.1007/BF00728859>
- Vitry, V., & Bonin, L. (2017). Increase of boron content in electroless nickel-boron coating by modification of plating conditions. *Surface and Coatings Technology*, 311, 164-171. doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.009>
- Yildiz, I., Celik, A. G., & Gunes, I. (2020). Characterization and Diffusion Kinetics of borided Ni–Mg Alloys. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 56(5), 1015-1022. doi:<https://doi.org/10.1134/S2070205120050287>
- Zhang, X., Liu, N., Yang, H., & Zheng, Y. (2009). Boronizing of nano-TiN modified TiC-based cermets. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(3), 653-668. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.10.009>
- Zhigach, A. F., Antonov, I. S., Pchelkina, M. A., Yukin, G. I., Dobrodeev, A. S., & Matveev, V. N. (1959). Surface impregnation of steel with boron from the gas phase. *Metal Science and Heat Treatment of Metals*, 47-50. doi:<https://doi.org/10.1007/BF00820275>

## Capítulo III Deposición física de vapor PVD

### III.1. Introducción

Los procesos de deposición física de vapor (PVD por sus siglas en inglés) son procesos de deposición en los que los átomos o moléculas de un material se vaporizan de una fuente sólida o líquida, se transportan en forma de vapor a través de un ambiente gaseoso de vacío o de baja presión y se condensan en un sustrato. Los procesos PVD pueden utilizarse para depositar películas de materiales elementales, de aleación y compuestos, así como algunos materiales poliméricos. Típicamente, los procesos de PVD se usan para depositar películas con un rango de grosor de unos pocos angstroms a miles de angstroms. Las tasas típicas de deposición de PVD varían de 10 a 100 Å/seg. Los procesos de PVD tienen la ventaja de que casi cualquier material inorgánico y muchos materiales orgánicos pueden depositarse mediante procesos de deposición sin contaminación. Los depósitos pueden ser de materiales simples, capas con un grado composición, recubrimientos multicapas o depósitos muy gruesos (Mattox,2010).

Los procesos de PVD pueden clasificarse de la siguiente manera:

**Evaporación en vacío:** El material de una fuente de vaporización térmica llega al sustrato sin colisionar con las moléculas de gas en el espacio entre la fuente y el sustrato.

**Deposición por pulverización:** La pulverización de material vaporizado es una superficie (objetivo) que se somete a una pulverización física. En lo que respecta a las propiedades de la película, la deposición por pulverización debería subdividirse en deposición por pulverización a alta y baja presión.

**Deposición por vapor de arco:** Utiliza un arco eléctrico de alta corriente y bajo voltaje en un gas de baja presión para erosionar el electrodo catódico sólido mediante un arco en movimiento o para fundir y evaporar el electrodo anódico.

**Enchapado iónico:** Este proceso utiliza el bombardeo simultaneo o periódico de la película de depósito por partículas energéticas de tamaño atómico

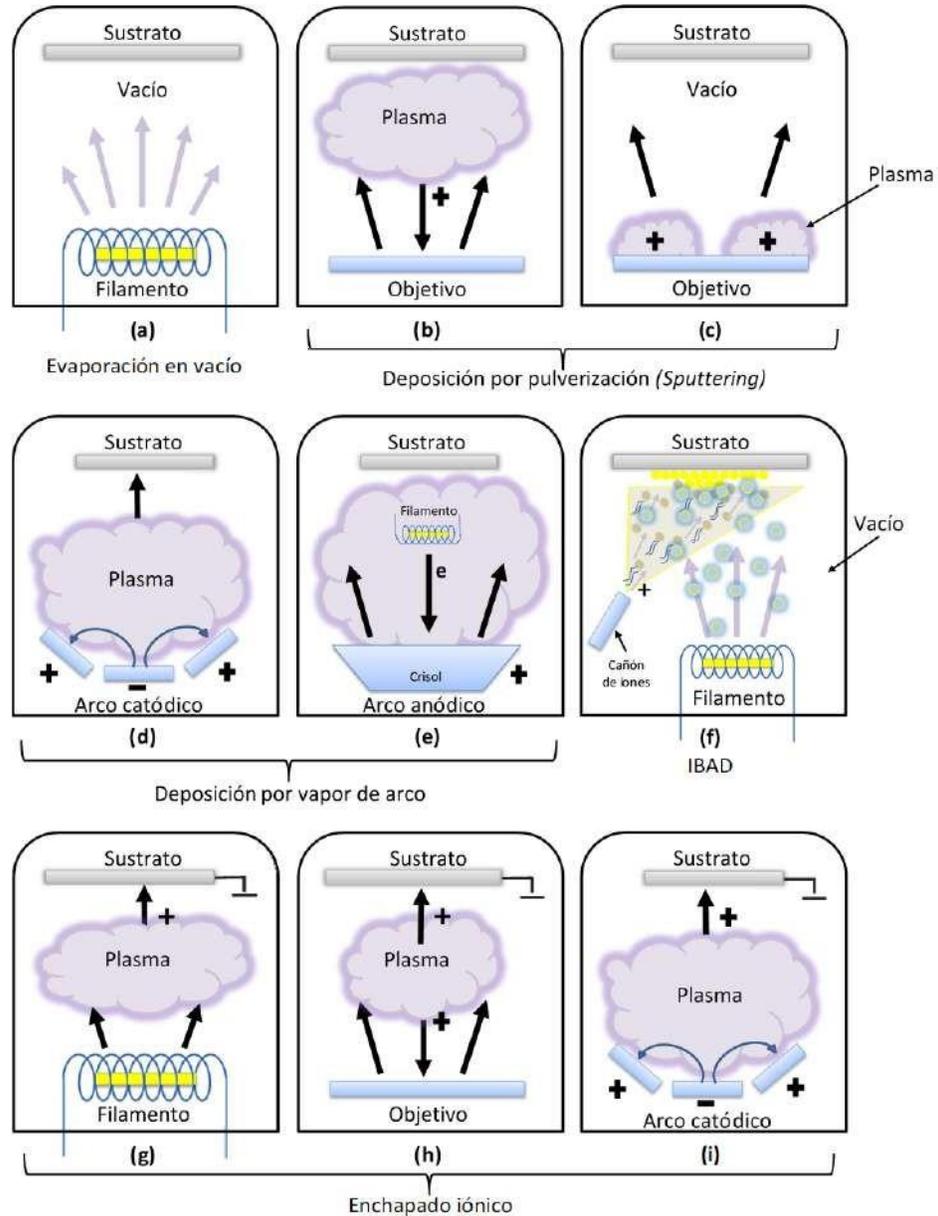
para modificar y controlar la composición y las propiedades de la película de depósito. El revestimiento iónico puede utilizar la evaporación al vacío o la vaporización de arco como fuente del material de depósito. La deposición asistida por haz de iones (IBAD por sus siglas en inglés) utiliza un haz de iones de alta energía para bombardear la película de deposición con iones inertes o reactivos para modificar las propiedades de la película y, en el caso de un ion reactivo, para mejorar las reacciones químicas. En la Figura II.1 se resumen los diversos procesos de PVD.

Las películas de materiales compuestos se depositan mediante la vaporización del material compuesto (por ejemplo, monóxido de silicio) o haciendo que el material depositado reaccione con un ambiente gaseoso, como el oxígeno o el nitrógeno, o con una especie codepositada, como el carbono o el silicio, para formar películas de materiales compuestos como el nitruro de titanio, el nitruro de circonio, el dióxido de silicio, el carburo de titanio, el carbonitrato de titanio, el siliciuro de tungsteno, etc. En muchos casos, la especie codepositadora procede de la descomposición por plasma de una especie precursora de vapor químico como un hidruro, un cloruro o un fluoruro. Este procesamiento de tipo reactivo se utiliza a menudo como adjetivo, es decir, deposición de reactivo espectrometría o revestimiento de iones reactivos

### **III.2. Deposición por evaporación en vacío**

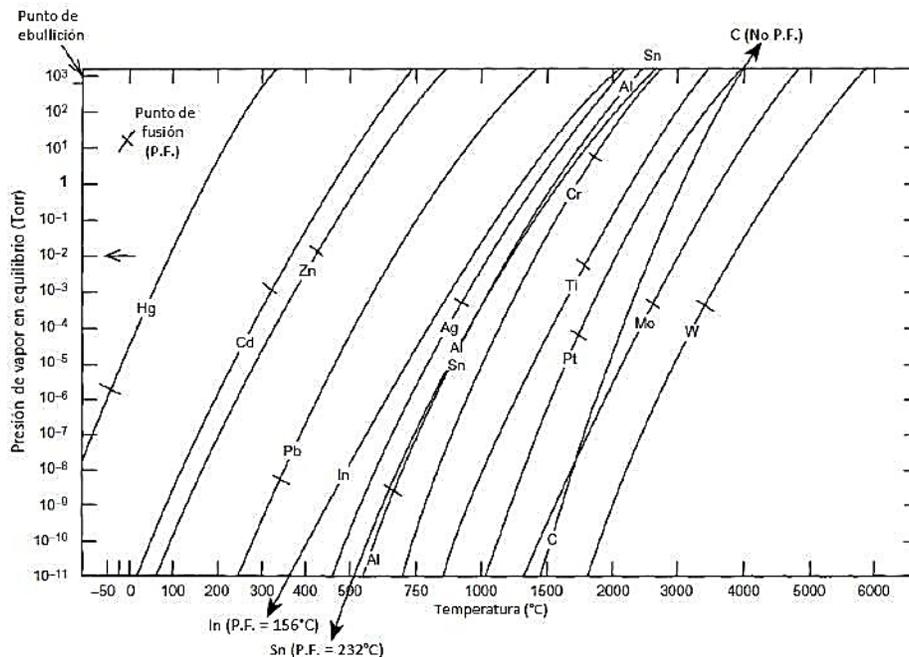
La evaporación en vacío es un proceso de PVD en el que el material de una fuente de vaporización térmica llega al sustrato sin colisionar (es decir, un largo camino libre medio) con las moléculas de gas en el espacio entre la fuente y el sustrato (ver **Figura III.1**). La trayectoria del material vaporizado es, por lo tanto, línea de visión. El entorno de vacío también proporciona la capacidad de reducir la contaminación gaseosa en el sistema de deposición a cualquier nivel deseado. Típicamente, la evaporación al vacío tiene lugar en el rango de presión de  $10^{-5}$  a  $10^{-9}$  Torr, dependiendo del nivel de contaminación

gaseosa que pueda ser tolerado en la película depositada resultante (Mattox & Mattox,2003).



**Figura III.1:** Técnicas de procesamiento PVD: (a) evaporación al vacío con un filamento calentado resistivamente, (b) deposición por pulverización catódica en un entorno de plasma, (c) deposición por pulverización catódica con un plasma confinado, (d) deposición de vapor de arco catódico, (e) deposición de vapor de arco anódico con una fuente de termoelectrones, (f) deposición asistida por haz de iones (IBAD) en un entorno de vacío, (g) revestimiento iónico con una fuente de vaporización de filamento, (h) revestimiento iónico con una fuente de pulverización catódica, (i) revestimiento iónico con una fuente de arco. Fuente: (Elaboración propia.)

La presión de vapor de equilibrio es una propiedad importante del material a vaporizar térmicamente. En un recipiente cerrado en equilibrio, muchos átomos regresan a la superficie y salen de ella, y la presión sobre la superficie es la presión de vapor de equilibrio. Las presiones de vapor dependen fuertemente de la temperatura, como se muestra en la **Figura III.2**. La tasa de vaporización de una superficie caliente al vacío (tasa de vaporización de superficie libre) depende de la temperatura y de la presión de vapor de equilibrio del material a esa temperatura.



**Figura III.2:** Presiones de vapor de equilibrio de materiales seleccionados. Las barras inclinadas indican los puntos de fusión (P.F.) Fuente: Adaptado de (Mattox,2010).

Los materiales con una alta presión de vapor a bajas temperaturas se vaporizan típicamente de fuentes calentadas por resistencia. Los materiales refractarios, que requieren una alta temperatura para vaporizarse, requieren el uso de un calentamiento de haz de electrones de alta energía enfocado para la vaporización. En el caso de la evaporación al vacío, solo se puede obtener una tasa de deposición razonable si la tasa de vaporización de la superficie libre es bastante alta. Una presión de vapor de  $10^{-2}$  Torr (aproximadamente

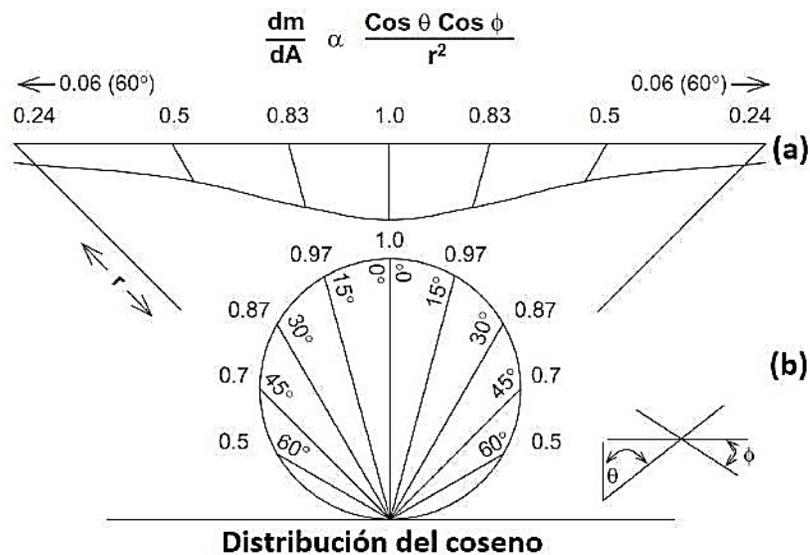
10–3g/cm<sup>2</sup>/seg de tasa de vaporización de superficie libre) se considera típicamente el valor necesario para proporcionar una tasa de deposición útil. Los materiales con esa presión de vapor por encima del sólido se describen como materiales sublimantes (por ejemplo, cromo, carbono), y los materiales con esa presión de vapor por encima del líquido se describen como materiales en evaporación.

Muchos materiales, como el titanio, pueden depositarse por sublimación o evaporación, dependiendo de la temperatura de la fuente. En el caso de las aleaciones, la tasa de vaporización de cada constituyente es proporcional a las presiones de vapor relativas (Ley de Raoult); por lo tanto, durante la vaporización, el material con mayor presión de vapor se vaporizaría más rápidamente, y la fuente se ira enriqueciendo progresivamente en el material con menor presión de vapor a medida que avance la evaporación. La mayoría de los elementos se vaporizan como átomos, pero algunos, como el antimonio, el carbono y el selenio, tienen una porción de su vapor como grupos de átomos. Para estos materiales se pueden utilizar fuentes de vaporización especiales, llamadas fuentes de deflectores, para asegurar que el vapor que se deposita se encuentra en forma de átomos, haciendo que el material se vaporice desde múltiples superficies calientes antes de salir de la fuente.

Algunos compuestos, como el monóxido de silicio, el nitruro de silicio, el carburo de hafnio, el dióxido de TiN, el nitruro de boro, el sulfuro de plomo y el dióxido de vanadio, son sublimes. Las moléculas de muchos materiales compuestos se disocian parcialmente al vaporizarse; sin embargo, algunos pueden vaporizarse principalmente como moléculas. Entre los materiales que se vaporizan sin mucha disociación molecular destacan el monóxido de silicio y el fluoruro de magnesio, que se utilizan ampliamente en la tecnología de revestimientos ópticos. El grado de disociación de un compuesto depende fuertemente de la temperatura de vaporización. Cuando se deposita un compuesto que se disocia, la película de depósito es generalmente deficiente en el componente gaseoso. Por ejemplo, en la evaporación del dióxido de

silicio ( $\text{SiO}_2$ ) la película resultante es deficiente en oxígeno dando una película de composición  $\text{SiO}_{2-x}$ , que tiene un color marrón.

Esta pérdida de componentes gaseosos durante la vaporización puede compensarse parcialmente utilizando la evaporación reactiva o la evaporación reactiva activada, en la que hay un gas reactivo de baja presión o un plasma de gas reactivo en el entorno de la deposición, o mediante el bombardeo continuo de iones reactivos del material de deposición desde un cañón de iones. Este tipo de deposición también se llama deposición cuasi-reactiva. En el caso de tasas de vaporización bajas, el material de una fuente de vaporización puntual se deposita en un sustrato con una dependencia de la distancia y la orientación del sustrato dada por la distribución de la deposición del coseno. La **Figura II.3** muestra la distribución de los átomos vaporizados de una fuente puntual y la distribución del espesor de la película formada en una superficie plana por encima de la fuente puntual basada en la ecuación de la distribución coseno.



**Figura III.3:** La distribución de los átomos vaporizados desde una fuente puntual y el espesor. Distribución de la película formada en una superficie plana por encima de la fuente: (a) Deposición relativa en una superficie plana desde una fuente de vaporización puntual, (b) Vaporización relativa en función del ángulo respecto a la normal. Fuente: Adaptado de (Mattox, 2010).

En realidad, la distribución del flujo de la fuente puede no ser coseno, sino que puede modificarse mediante la geometría de la fuente, las colisiones en el vapor por encima de la superficie de vaporización cuando hay una alta tasa de vaporización, el nivel de evaporación de la fuente, los cambios de la geometría de la fuente de vaporización con el tiempo, etc. Las tasas de evaporación se vigilan típicamente in-situ y en tiempo real recogiendo el vapor en la superficie de un oscilador de cristal de cuarzo, lo que hace que cambie la frecuencia de la oscilación. La calibración permite que el cambio de frecuencia esté relacionado con la masa y el espesor de la película depositada. La fuerte dependencia de la tasa de deposición de la geometría y el tiempo requiere a menudo que se utilicen dispositivos y herramientas para aleatorizar la posición del sustrato o sustratos durante la deposición a fin de aumentar la uniformidad del espesor de la película. Estos dispositivos también aleatorizan el ángulo de incidencia del flujo de vapor de la deposición, aumentando así la uniformidad de las propiedades de la película sobre la superficie del sustrato o sustratos.

### **III.3. Ventajas y desventajas de la evaporación en vacío**

Algunas de las ventajas del proceso PVD con la técnica de deposición en vacío son:

- Se pueden depositar películas de alta pureza a partir de material fuente de alta pureza.
- La fuente de material vaporizado puede ser un sólido en cualquier forma y pureza.
- Se pueden alcanzar altas tasas de vaporización.
- La trayectoria de la línea de visión y las fuentes de área limitada permiten el uso de obturadores y máscaras.

- La vigilancia y el control de la deposición son relativamente fáciles.
- El sistema de deposición puede ser bombeado a una alta velocidad durante la deposición.
- Los gases y vapores residuales en el ambiente de vacío son fácilmente monitoreados.
- Probablemente el menos costoso de los procesos de PVD.

#### Desventajas de la evaporación al vacío:

- Muchas composiciones y compuestos de aleación sólo pueden depositarse con dificultad.
- La línea de visión y las fuentes de área limitada dan como resultado una pobre cobertura de la superficie en superficies complejas sin el movimiento adecuado de los accesorios y aparatos.
- Las trayectorias de la línea de visión y las fuentes de área limitada dan como resultado una pobre uniformidad del espesor de la película en grandes áreas sin el movimiento adecuado de los accesorios.
- Hay pocas variables de procesamiento disponibles para el control de las propiedades de la película.

- La utilización del material de origen puede ser deficiente.

Pueden existir altas cargas de calor radiante en el sistema de deposición.

La evaporación al vacío se utiliza para formar recubrimientos de interferencia óptica, recubrimientos de espejos, recubrimientos decorativos, películas de barrera de permeación en materiales de embalaje flexible, películas conductoras de electricidad y recubrimientos protectores de la corrosión.

#### **III.4. Deposición por pulverización (Sputtering)**

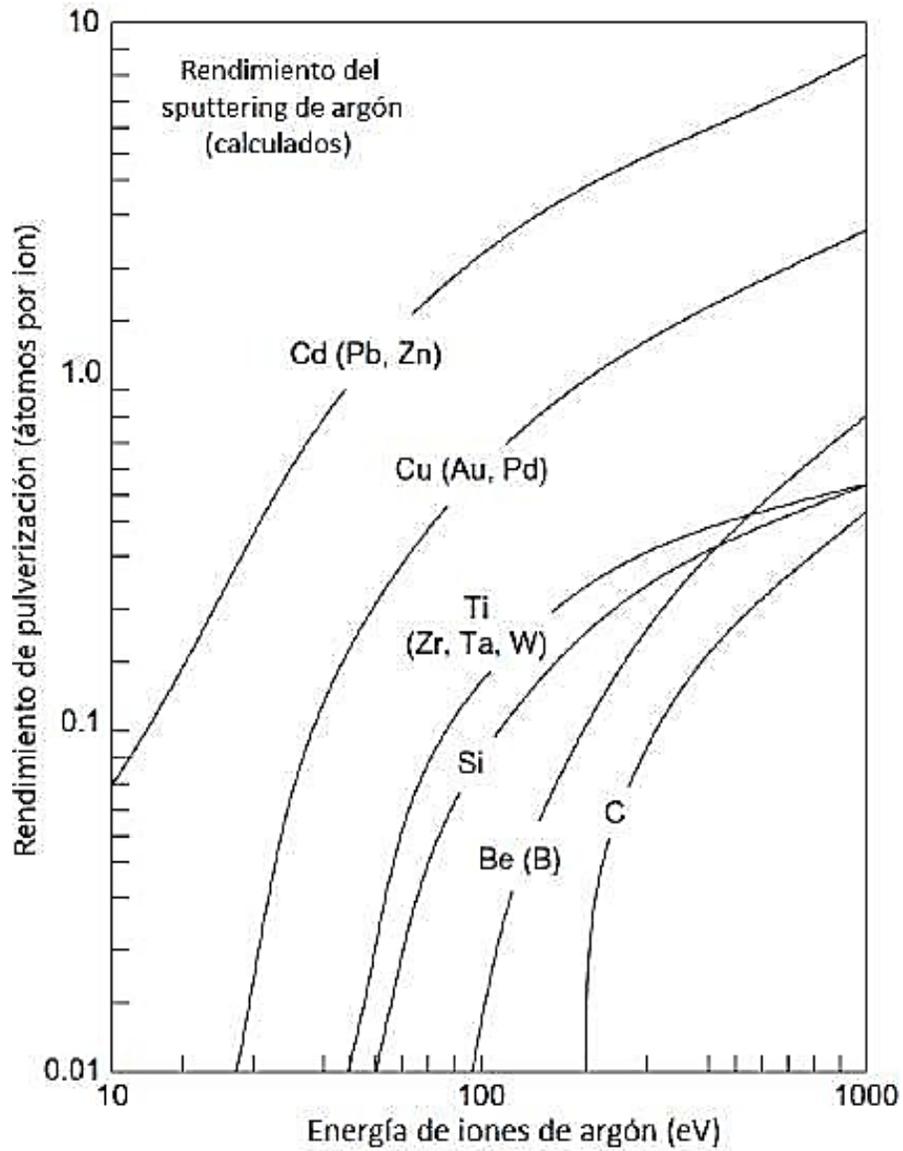
La deposición por (Sputtering) es la deposición de partículas vaporizadas de una superficie por el proceso físico de pulverización. La pulverización física es un proceso de vaporización no térmico en el que los átomos de la superficie son expulsados físicamente por transferencia de momento de una partícula de bombardeo energético de tamaño atómico, que suele ser un ion gaseoso acelerado desde un plasma o un cañón de iones. Si el átomo de la superficie que ha sido golpeado alcanza suficiente energía, sacudirá otros átomos en la región cercana a la superficie y se desarrollará una cascada de colisión. Las colisiones múltiples pueden dar lugar a que algún impulso se dirija de nuevo hacia la superficie y, si la energía alcanzada por un átomo de la superficie, que es golpeado desde abajo, es suficiente, puede ser físicamente expulsado de la superficie, es decir, pulverizado. La mayor parte de la energía que es transferida por la partícula que bombardea aparece como calor en la región cercana a la superficie. Con excepción de las más bajas energías de bombardeo, el flujo de átomos que se pulverizan desde la superficie deja la superficie con una distribución coseno. Típicamente tienen energías cinéticas promedio más altas que las de los átomos vaporizados térmicamente y tienen

una cola de alta energía en la distribución de energía que puede ser varias decenas de eV<sup>3</sup>

El rendimiento de la pulverización es el número de átomos de la superficie que se pulverizan por cada partícula de bombardeo energético incidente. El rendimiento de la pulverización depende de la energía de la partícula de bombardeo, las masas relativas de la especie de bombardeo y del objetivo, el ángulo de incidencia de la especie de bombardeo y la fuerza de unión química de los átomos de la superficie. El gas inerte más común utilizado para la pulverización es el argón ( $MA \approx 40$ ). La Figura III.4 muestra los rendimientos de la pulverización de varios materiales pulverizados con iones de argón a varias energías. A medida que el ángulo de incidencia de las partículas de bombardeo se vuelve fuera de lo normal, el rendimiento de la pulverización puede aumentar de 2 a 3 veces, hasta un punto en el que las partículas de bombardeo transfieren poco momento debido al alto ángulo de colisión y el rendimiento de la pulverización cae rápidamente. En estas condiciones, la mayoría de las especies de bombardeo se reflejan desde la superficie. El rendimiento aparente de la pulverización puede verse afectado por la topografía de la superficie ya que, al pulverizar una superficie áspera, algunas de las partículas pulverizadas se pulverizan hacia adelante y se depositan en la superficie.

---

<sup>3</sup> Un electrón-voltio (eV) de energía es la cantidad de energía alcanzada por una partícula cargada individualmente y acelerada a través de un potencial de 1 V. Una energía cinética de un eV equivale a una temperatura térmica de  $\approx 11,000^\circ\text{C}$ .



**Figura III.4:** Rendimiento de sputtering de varios materiales bombardeados con iones de argón a distintas energías. Los materiales mostrados entre paréntesis tienen curvas de rendimiento de sputtering similares. Fuente: Adaptado de (Mattox,2010)

Dado que el proceso de pulverización elimina cada capa atómica de la superficie sólida de forma consecutiva, si no hay difusión, la composición del flujo de vapor que sale de la superficie es la misma que la composición del grueso del material que se pulveriza. Esto permite la pulverización -vaporización de las composiciones de aleación, que no pueden ser evaporadas térmicamente debido a las muy diferentes presiones de vapor de los constituyentes. A menudo, las superficies que se van a pulverizar tienen una capa superficial compuesta de un material reaccionado como un óxido o un nitruro. Como la unión química de los materiales compuestos es más fuerte que la del material elemental, el rendimiento de la pulverización es inicialmente bajo hasta que se elimina la capa superficial. Además, si hay gases reactivos presentes, pueden envenenar continuamente la superficie del objetivo formando compuestos en la superficie, lo que da un bajo rendimiento de la pulverización. Las partículas que son pulverizadas o reflejadas desde la superficie del objetivo pulverizado a bajas presiones de gas viajarán en una trayectoria de línea de visión, sin colisiones en fase gaseosa para condensarse o bombardear el sustrato.

Si la presión de gas es mayor, pueden producirse colisiones en fase gaseosa, reduciendo así la energía de las partículas y dispersándolas desde una trayectoria de línea de visión. Si hay suficientes colisiones, las partículas energéticas se calientan a la energía (temperatura) del gas ambiente. Las partículas gaseosas energéticas que bombardean la superficie de la película en crecimiento pueden afectar al proceso de formación de la película y a las propiedades del material de la película depositada. Por lo tanto, es diferente en las propiedades de la película si la deposición por bombardeo se hace a una presión de gas baja o a una presión de gas más alta.

La configuración de plasma más simple es el sputtering de diodos de corriente directa (CD), en el que se aplica un alto voltaje negativo de CD a una superficie conductora en un gas, con el cual se forma un plasma que llena el contenedor y los iones positivos son acelerados hacia la superficie. En la descarga de resplandor del diodo CD la intensidad del campo eléctrico es alta cerca del cátodo y la mayor

parte del voltaje aplicado se deja caer a través de una región cerca de la superficie llamada el espacio oscuro del cátodo. Esta región es la principal región de ionización. El resto del espacio entre el cátodo y el ánodo, que a menudo está conectado a tierra, está lleno de un plasma donde hay poco gradiente de potencial. En la región del espacio oscuro del cátodo, los iones son acelerados desde el plasma para incidir en la superficie del objetivo con una alta energía cinética.

Este bombardeo de iones causa la expulsión de la electrónica secundaria, que se acelera lejos del cátodo y causa la ionización y la excitación atómica por la colisión electrón-átomo. En equilibrio se crean suficientes electrones para causar suficientes iones para crear el flujo de electrones necesario para sostener la descarga. El plasma de diodos de corriente continua está generalmente débilmente ionizado con quizás un ion a  $10^4$  neutrales, y tiene una temperatura promedio de partícula de varios eV (Safi,2000;Mattox,2010). Típicamente, un plasma de diodo de argón de corriente continua será operado a una presión de gas de 10-20 mTorr. A esta presión, el espacio oscuro del cátodo tendrá un ancho de  $\sim 1$  cm. Si la superficie del suelo se encuentra dentro de la distancia del espacio oscuro del cátodo, el plasma se extinguirá entre las dos superficies. Esto significa que los escudos de suelo pueden ser usados para localizar la descarga de plasma en las regiones del cátodo donde se desea la pulverización. Las líneas de campo equipotencial alrededor de la superficie del cátodo se conforman sobre superficies planas o ligeramente curvadas, pero se curvan bruscamente alrededor de los bordes y debajo de los escudos del suelo. Los iones se aceleran de forma normal a las líneas de campo, lo que da un bombardeo uniforme sobre la mayoría de la superficie del objetivo, pero donde hay una apreciable curvatura de campo, el enfoque del ión dará altas tasas de erosión.

En la configuración de diodos CD, los iones que inciden en la superficie del objetivo no tienen todo el potencial de caída del cátodo, ya que la presión del gas es lo suficientemente alta como para producir colisiones de intercambio de carga y colisiones de termalización (transferencia de momento) entre los iones

aceleradores y los neutrales del gas residual. Esto crea un flujo de iones y neutrales de alta energía con un espectro de energías que inciden en la superficie del objetivo. Cuanto mayor es la presión del gas, menor es la energía media de las partículas que inciden en el objetivo. Como la energía media es mucho menor que el voltaje aplicado, normalmente se utilizan de 1,000 a 5,000 V para la pulverización de CD, aunque las partículas de 500 eV son bastante efectivas para la pulverización.

En las presiones típicas de la pulverización de CD, las partículas energéticas reflejadas o pulverizadas de la superficie del objetivo se calientan para reducir las energías antes de que lleguen a la superficie; sin embargo, los electrones que se aceleran lejos del cátodo pueden alcanzar altas energías y bombardear las superficies dando calor, lo que puede ser indeseable. Típicamente, las descargas por pulverización de los diodos de CD son controladas por la presión del gas pulverizado y la potencia del objetivo en vatios por cm<sup>2</sup>. Dado que la mayor parte de la energía de bombardeo se entrega en forma de calor, el objetivo de la pulverización debe ser enfriado activamente, generalmente con flujo de agua refrigerada y desionizada.

Los gases reactivos o contaminantes en un plasma se activan por excitación, disociación o fragmentación de las moléculas para formar radicales, iones y especies excitadas. Estas especies activadas reaccionan con la superficie del objetivo, dando lugar a la intoxicación del objetivo mediante la formación de compuestos en la superficie del objetivo. La formación de un compuesto conductor de la electricidad, como el nitruro de titanio, en la superficie del objetivo reducirá significativamente el rendimiento de la pulverización, mientras que la formación de una capa aislante de la electricidad, como el dióxido de titanio, causará la carga de la superficie y la descarga del brillo de la corriente continua se extinguirá. La activación de especies contaminantes en el plasma también aumenta la contaminación del material de película depositado. La configuración de la pulverización de diodos CD tienen las ventajas de:

- Se pueden pulverizar grandes áreas de manera bastante uniforme durante largos períodos de tiempo.
- El objetivo se puede hacer conforme al sustrato.
- El material del objetivo está bien utilizado.

Además, el plasma de diodo CD, que llena toda la cámara de deposición, puede utilizarse para limpiar con plasma las superficies como parte de la limpieza in-situ.

- Las desventajas de la deposición por pulverización de diodos de CD incluyen:
- Una tasa de pulverización bastante baja.
- Envenenamiento del objetivo por contaminantes reactivos.
- Calentamiento de la superficie debido a los electrones acelerados que se alejan del objetivo.

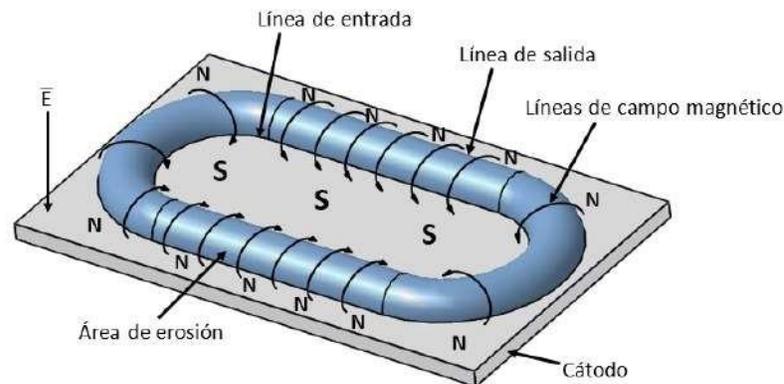
Finalmente, también los conductores eléctricos pueden ser utilizados como pulverización objetivo.

El simple pulverizado de diodos de corriente directa puede utilizarse mejor para depositar metales relativamente no reactivos como el oro, el cobre y la plata. Dado que la mayoría de estos materiales también pueden depositarse por evaporación térmica, este tipo de deposición por pulverización de CD no se ha utilizado ampliamente. En los últimos años, la aparición del uso de campos magnéticos para confinar el plasma cerca de la superficie de destino, aumentar la densidad del plasma y aumentar la velocidad de la pulverización ha permitido el uso de la pulverización de diodos de CD asistido por campo magnético (magnetron) para depositar metales y materiales compuestos a altas velocidades. En la deposición por pulverización reactiva de materiales compuestos, como el nitruro de titanio, el objetivo se erosiona tan rápidamente que no se envenena por el gas reactivo utilizado para formar el material de la película compuesta (Mattox,2010; Bohlmark et al.,2005).

Las configuraciones de la pulverización por magnetrones utilizan un campo magnético (~200 gauss), generalmente de imanes permanentes cerca de la superficie del objetivo (cátodo), para confinar los electrones cerca de la superficie. Cuando un electrón es expulsado de la superficie del objetivo, es acelerado lejos de la superficie por el campo eléctrico, pero es forzado a girar alrededor de las líneas de campo magnético. La fuerza de EXB hace que el electrón también se mueva normalmente al plano de EXB y, si el campo magnético está dispuesto apropiadamente, los electrones formarán una corriente circulante de camino cerrado cerca de la superficie. Este camino cerrado de circulación puede ser fácilmente producido en una superficie plana o en cualquier superficie de revolución como un cilindro, un cono, un hemisferio, etc.

Al confinar los electrones cerca de la superficie, la descarga de gas de corriente directa puede mantenerse a bajas presiones en las que las probabilidades de colisión y de intercambio de carga son escasas. Esto permite que el potencial catódico aplicado sea bajo (<1,000 V) con un flujo de iones de alta energía y alto contenido, lo que proporciona un alto rendimiento y altas tasas de pulverizado. Las distintas configuraciones de pulverizado por magnetron son las más utilizadas

para la deposición por sputtering. **La Figura III.5** muestra una configuración de magnetrón planar. En las configuraciones de magnetrón planar, la erosión por pulverización catódica no es uniforme y, en el caso del magnetrón planar, el patrón de erosión tiene el aspecto de una pista de carreras alargada que, para un blanco largo y estrecho, tiene un patrón de erosión que da dos fuentes lineales paralelas de material vaporizado. Esto significa que el patrón de deposición no es uniforme y la uniformidad del espesor de la película debe lograrse mediante el movimiento del sustrato (o del blanco). En el caso del magnetrón planar, esto se hace a menudo pasando sustratos planos en una paleta sobre las dos fuentes de línea. La erosión no uniforme también significa que la utilización del material objetivo puede ser pobre. La utilización suele mejorarse dando forma al campo magnético, moviendo los imanes o moviendo el material objetivo sobre los imanes.



**Figura III.5:** Configuración de magnetrón planar (sputtering) de diodos CD. Fuente: Adaptado de (Mattox,2010).

El confinamiento del plasma cerca de la superficie del objetivo también significa que el plasma no llena el espacio entre la fuente y el sustrato y no está disponible para la activación por plasma de especies reactivas para la deposición por pulverización catódica reactiva, o como fuente de iones para la limpieza por pulverización catódica o la deposición por pulverización catódica sesgada. Se puede formar un plasma en el espacio fuente-sustrato utilizando un potencial de rf en el blanco de sputtering junto con el potencial de CD, estableciendo una descarga auxiliar cerca del sustrato, o utilizando una configuración de

magnetron desequilibrada en la que se permite que algunos de los electrones expulsados de la superficie del blanco escapen al tener una parte del campo magnético normal a la superficie del blanco.

En la deposición por pulverización catódica reactiva, en la que se utilizan gases reactivos o mezclas de gases, la presión y la composición del gas son importantes. Una presión de gas reactivo demasiado alta puede provocar el envenenamiento de la superficie del blanco, con la consiguiente reducción de la velocidad de sputtering. Una presión de gas demasiado baja puede dar lugar a una reacción insuficiente con la película de deposición, lo que daría lugar a una composición de la película no deseada. El magnetron sputtering no equilibrado es particularmente útil en el pulverizado reactivo, sin embargo, el plasma generado en varias regiones cerca del blanco por las configuraciones no equilibradas es generalmente no uniforme en las propiedades del plasma debido a la no uniformidad de los electrones de la región del blanco.

### **III.5. Ventajas y desventajas de la deposición por pulverización**

Las ventajas que posee el proceso de pulverización son las siguientes:

- Se pueden pulverizar y depositar elementos, aleaciones y compuestos.
- El blanco para pulverizar proporciona una fuente de vaporización de larga duración con una geometría estable.
- En algunas configuraciones, el blanco de pulverización catódica proporciona una fuente de vaporización de gran superficie que puede tener cualquier forma.
- En algunas configuraciones, la fuente de pulverización puede tener una forma definida, como una línea o una varilla.

- En algunas configuraciones, la deposición reactiva puede realizarse fácilmente utilizando especies gaseosas reactivas especies gaseosas que se activan en un plasma (es decir, deposición por pulverización catódica reactiva).

Como desventajas del proceso son las siguientes:

- Las tasas de sputtering son bajas comparadas con las que se pueden alcanzar en la evaporación térmica.
- En muchas configuraciones, la distribución del flujo de deposición no es uniforme y requiere una fijación para aleatorizar la posición de los sustratos con el fin de obtener películas de espesor y propiedades uniformes.
- Los cátodos para sputtering suelen ser caros y el aprovechamiento del material puede ser escaso.
- La mayor parte de la energía que incide en el blanco se convierte en calor, que debe ser eliminado.
- Generalmente, la velocidad de bombeo del sistema se reduce durante el sputtering y la contaminación gaseosa no se elimina fácilmente del sistema.

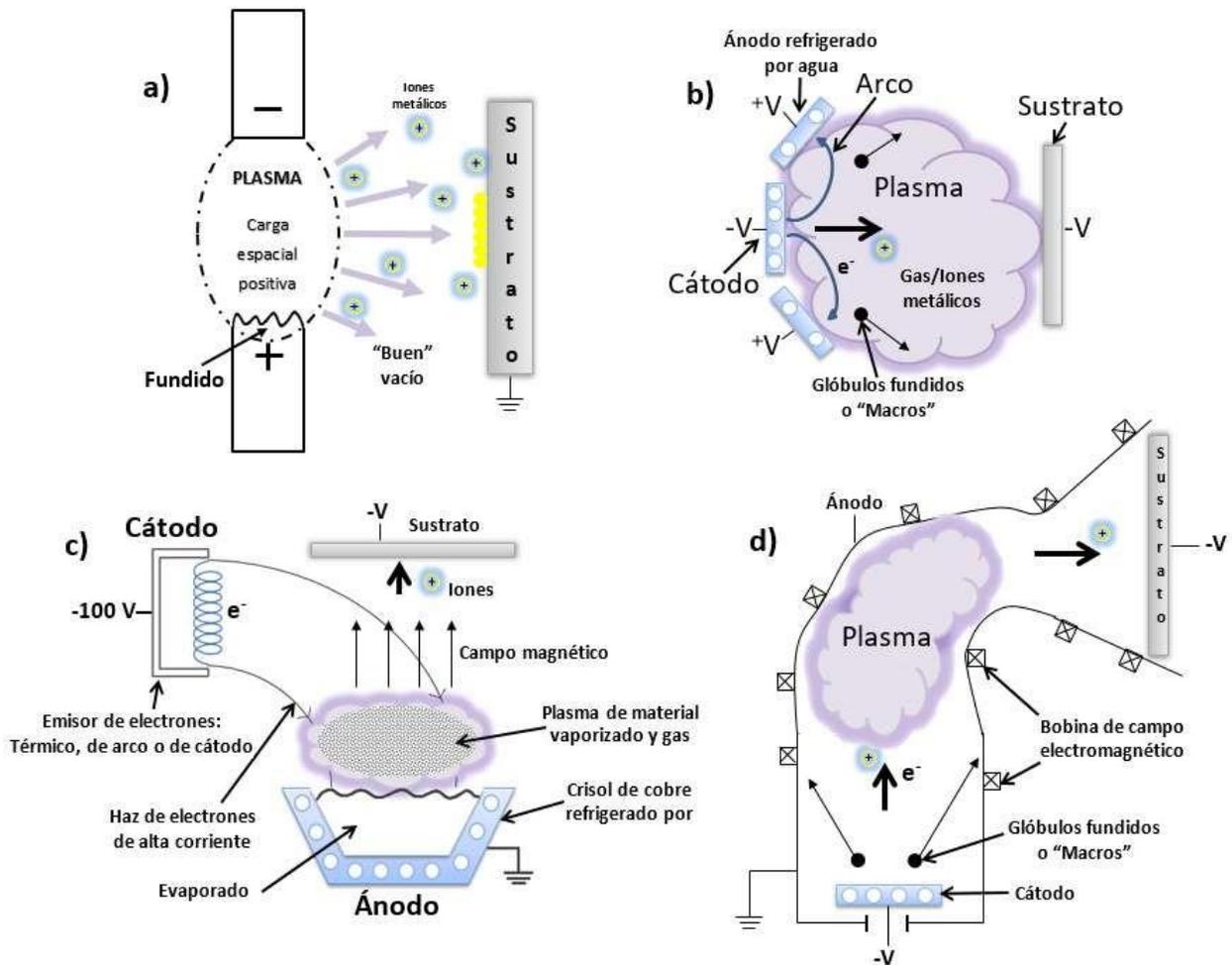
- Los contaminantes gaseosos se activan en el plasma, por lo que la contaminación de la película es más problemática que en la evaporación al vacío.
- En algunas configuraciones, la radiación y el bombardeo del plasma o del blanco de sputtering pueden degradar el sustrato.

Wright informó por primera vez de la formación de películas por deposición por pulverización catódica en 1877, y Edison patentó un proceso de deposición por pulverización catódica para depositar plata en los cilindros de cera del fonógrafo en 1904. La deposición por pulverización catódica se utiliza ampliamente para depositar películas finas de metalización sobre material semiconductor, revestimientos de control de energía sobre vidrio arquitectónico, revestimientos conductores transparentes sobre vidrio, revestimientos reflectantes sobre discos compactos, películas magnéticas, lubricantes de película seca, revestimientos resistentes al desgaste y revestimientos decorativos.

### **III.6. Deposición mediante vapor por arco**

En la deposición de vapor por arco, el vapor a depositar se forma a partir del ánodo o el cátodo de un arco de corriente continua de baja tensión y alta corriente, en una atmósfera gaseosa de baja presión. En la vaporización por arco catódico, que es el proceso de vaporización por arco PVD más común, el arco de alta densidad de corriente se mueve sobre un electrodo catódico sólido provocando el calentamiento local y la vaporización. El movimiento del arco puede ser aleatorio o “dirigido” mediante un campo magnético. En muchos sistemas de deposición de vapor por arco catódico se utilizan múltiples fuentes de arco catódico para lograr la deposición en grandes áreas (Bruckmann & Scholz, 1996).

En la deposición de vapor por arco anódico, los electrones funden y vaporizan el electrodo anódico. Los electrones para el arco anódico pueden proceder de varias fuentes, como un cátodo hueco caliente, un filamento emisor de termoelectrones caliente o del bombardeo de iones. La configuración de un sistema de deposición de vapor por arco anódico es similar a la de un sistema de evaporación térmica por haz de electrones. También se puede encender un arco en el vacío formando un arco de vacío. En el arco de vacío, los electrodos deben estar estrechamente espaciados y se genera una carga espacial positiva en el espacio entre los electrodos. Esta carga espacial repele los iones con carga positiva a altas energías. La **Figura III.6** muestra algunas técnicas de vaporización por arco de vacío.



**Figura III.6:** Deposición de vapores por arco: a) aire en vacío, b) arco catódico, c) arco anódico y d) ducto de plasma. Fuente: Adaptado de (Mattox,2010).

En la vaporización por arco, los átomos vaporizados atraviesan una nube de electrones de alta densidad y muchos de ellos, si no la mayoría, se ionizan. Estos “iones-película” pueden entonces ser acelerados a altas energías por un campo eléctrico en el gas de baja presión. Los electrones del arco también ionizan el ambiente gaseoso y esos iones también pueden ser acelerados a altas energías en un campo eléctrico. Si algunos de los iones gaseosos son de un gas reactivo, se puede depositar un material compuesto, como un nitruro. En la vaporización por arco catódico parte del material es expulsado como glóbulos fundidos llamados “macros”. Estos macros se depositan en el material de la película y crean protuberancias que, al desprenderse, crean agujeros de alfiler. Algunos materiales son más propensos a formar macros que otros. Las macros pueden eliminarse utilizando un conducto de plasma, como se muestra en la **Figura III.6d**. En el conducto de plasma un campo magnético curva los electrones y los iones de la película siguen a los electrones para mantener la neutralidad de la carga volumétrica en el plasma. Las macros se depositan en las paredes del conducto y no en el sustrato (Mattox, 2010; Anders, 2009).

### **III.7. Ventajas y desventajas de la deposición de vapor por arco**

El proceso de deposición de vapor por arco-anódico posee las siguientes ventajas:

- La formación de “película de iones” permite acelerarlos a altas energías.
- El plasma del arco “activa” las especies reactivas y las hace más reactivas químicamente.
- Se puede alcanzar una alta tasa de vaporización.
- No se forman macros.

De igual manera las ventajas que presenta la deposición de vapor por arco-catódico son:

- La formación de “película de iones” permite acelerarlos a altas energías.
- El plasma del arco “activa” las especies reactivas y las hace más reactivas químicamente.
- Los materiales de aleación se pueden vaporizar fácilmente.
- Baja carga de calor radiante en el sistema.
- Las superficies de vaporización solidas permiten colocar las fuentes en cualquier posición del sistema

Así mismo las desventajas de la deposición de vapor por arco-anódico son:

- Elevadas cargas de calor radiante en el sistema.
- El material fundido limita el posicionamiento de la(s) fuente(s) en el sistema.

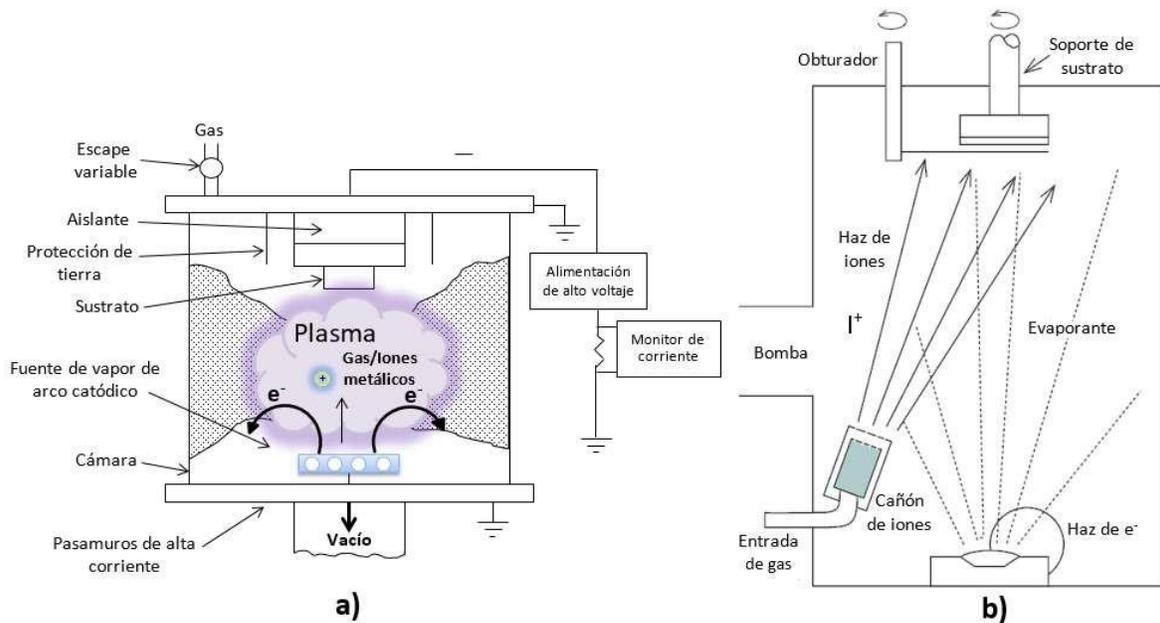
Para la deposición de vapor de arco-catódico su desventaja es:

La formación de “macros” puede ser un factor determinante en algunos materiales y aplicaciones.

La deposición de vapor por arco catódico se utiliza para depositar revestimientos decorativos/funcionales resistentes al desgaste, como el TiN (color oro) resistentes al desgaste, y el ZrN (color latón), en una variedad de sustratos como accesorios de fontanería y herrajes para puertas. La deposición de vapor por arco anódico se utiliza para depositar materiales elementales, como el cromo y el carbono tipo diamante, para la resistencia al desgaste y materiales compuestos para aplicaciones de revestimiento óptico.

### III.8. Enchapado iónico

A principios de la década de 1960 se demostró que el bombardeo energético simultáneo y controlado del material de la película depositada por partículas de dimensiones atómicas o moleculares podía utilizarse para modificar y adaptar las propiedades del material de la película depositada. Por lo tanto, el bombardeo simultáneo o periódico durante la deposición puede ser una importante variable de procesamiento de PVD. El recubrimiento iónico utiliza el bombardeo concurrente o periódico de partículas energéticas sobre el material de la película depositada para modificar y controlar la composición y las propiedades de la película depositada. En el recubrimiento iónico, la fuente de material a depositar puede ser la evaporación, el sputtering, la erosión por arco, la ablación por láser u otra fuente de vaporización. Las partículas energéticas utilizadas para el bombardeo suelen ser iones de un gas inerte o reactivo; sin embargo, cuando se utiliza una fuente de erosión por arco, un alto porcentaje de los materiales vaporizados se ioniza y los iones de la película pueden utilizarse para bombardear la película en crecimiento. El revestimiento iónico puede realizarse en un entorno de plasma en el que los iones para el bombardeo se extraen del plasma, o puede realizarse en un entorno de vacío en el que los iones para el bombardeo se forman en una pistola de iones separada. Esta última configuración de recubrimiento iónico suele denominarse deposición asistida por haz de iones (IBAD). La **Figura III. 7** muestra ejemplos de configuraciones de recubrimiento iónico basadas en plasma y en vacío.



**Figura III.7:** Configuraciones de enchapado iónico: a) basado en plasma y b) basado en vacío. Fuente: Adaptado de (Mattox, 2010).

La forma más común de recubrimiento iónico es el proceso basado en plasma (ver Figura II.7a), en el que el sustrato y/o su accesorio es un electrodo utilizado para generar un plasma de CD de rf en contacto con la superficie que se está recubriendo. Si se deposita un material elemental o de aleación, el plasma puede ser de un gas inerte, normalmente argón. En el revestimiento con iones reactivos (ver Figura II.7b), el plasma proporciona iones de especies reactivas, como el nitrógeno, el oxígeno o el carbono (de un gas hidrocarburo), que se aceleran hacia la superficie para formar compuestos como óxidos, nitruros, carburos o carbonitruros. Normalmente, en el plasma, la fijación del sustrato es el cátodo del circuito de corriente continua; sin embargo, el plasma también puede formarse independientemente del sustrato y los iones se aceleran desde el plasma a la superficie de la película en crecimiento (Mattox,2010;Helmersson et al.,2006).

El bombardeo simultáneo o periódico durante el crecimiento de la película modifica las propiedades de la misma afectando a la nucleación de los átomos depositados, densificando la película por compactación, introduciendo una importante energía térmica directamente en la región de la superficie del sustrato, y por pulverización y redeposición del material de la película. El bombardeo energético de partículas también puede introducir tensiones de compresión en la película mediante la

implantación de átomos superficiales en la estructura de la red y, en el caso de la deposición reactiva, potenciando las reacciones químicas en la superficie mediante reacciones químicas potenciadas por el bombardeo y la pulverización/desorción de especies no tratadas. En el caso de la deposición reactiva en el chapado iónico basado en plasma o en fuentes de iones que utilizan un plasma de especies reactivas, el plasma también activa las especies reactivas, lo que aumenta la cinética de reacciones químicas en la superficie.

Por otra parte se ha determinado que para el bombardeo de iones de argón, la energía de los iones bombardeantes debe ser superior a  $\sim 50$  eV e inferior a  $\sim 300$  eV para modificar eficazmente las propiedades de la película. Para energías de iones más bajas, la transferencia de momento no es suficiente para desplazar los átomos de la película, y para energías más altas, las especies bombardeantes se incorporarán a la película a menos que la temperatura del sustrato sea alta. Esta incorporación de gas puede dar lugar a la formación de huecos y microporosidad en la película. Para interrumpir completamente la morfología de crecimiento columnar en las películas depositadas de materiales refractarios se requiere que se añadan  $\sim 20$  eV por átomo depositante mediante el bombardeo concurrente. Esto significa que se utiliza una relación de bombardeo de aproximadamente un ion energético (200 eV) por cada átomo depositante de la película. Por ejemplo, a una tasa de deposición de  $30 \text{ \AA}/\text{seg}$ , el flujo de iones de 200 eV debe ser de al menos  $10^{15} \text{ iones}/\text{cm}^2/\text{seg}$  o una corriente de iones (iones cargados individualmente) de  $\sim 0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Con estas energías y flujos de iones, una parte apreciable (10-30 %) de los átomos depositados son pulverizados de la superficie de la película en crecimiento, lo que da lugar a una tasa de crecimiento inferior a la tasa de deposición (Mattox, 2010). Generalmente, en el revestimiento iónico, el bombardeo de alta energía, las partículas son iones cargados positivamente que se extraen de un plasma y se aceleran hasta la superficie de la que se encuentra a un potencial negativo con respecto al plasma o a los iones, y que se extraen y aceleran desde un cañón de iones. En el enchapado iónico basado en plasma, el potencial negativo en la superficie del sustrato puede formarse aplicando un potencial continuo de CD a una

superficie eléctricamente conductora, aplicando un potencial CD o rf pulsado a una superficie aislante, aplicando una combinación de CD y rf, o induciendo una auto-polarización en una superficie eléctricamente aislante o eléctricamente “flotante”. Cuando se utiliza un cañón de iones, los iones de alta energía pueden ser inyectados en una región libre de campo de modo que no es necesario aplicar un potencial negativo al sustrato para lograr un bombardeo de alta energía de la superficie. El bombardeo simultáneo durante el crecimiento de la película afecta a casi todas las propiedades de la misma, como la adhesión entre la película y el sustrato, la densidad, el área superficial, la porosidad, la cobertura superficial, la tensión residual de la película, el índice de refracción y la resistividad eléctrica. En el revestimiento con iones reactivos, el uso del bombardeo concurrente permite la deposición de películas estequiometrias de alta densidad de compuestos como el nitruro de titanio y el nitruro de circonio en sustratos bajos.

### **III.9. Ventajas y desventajas del enchapado iónico**

Las ventajas que presenta este tipo de proceso son las siguientes:

- El bombardeo de partículas energéticas introduce una energía significativa en la superficie de la película depositada.
- La cobertura de la superficie puede mejorarse con respecto a la evaporación al vacío y la deposición por pulverización catódica debido a la dispersión de gases y a los efectos de pulverización/redeposición.
- El bombardeo controlado puede utilizarse para modificar las propiedades de la película, como la adhesión, la densidad de la película, el esfuerzo residual de la película, las propiedades ópticas, etc.

- Las propiedades de la película dependen menos del ángulo de incidencia del flujo del material de deposición que en el caso de la deposición por pulverización catódica y la evaporación al vacío, debido a la dispersión de gases, y efectos de sputtering/redeposición.
- En el revestimiento con iones reactivos, el plasma puede utilizarse para activar las especies reactivas y crear nuevas especies químicas que se adsorben más fácilmente para ayudar en el proceso de deposición reactiva.
- En el revestimiento con iones reactivos, el bombardeo puede utilizarse para mejorar la composición química del material de la película mediante “reacciones químicas potenciadas por el bombardeo”(mayor probabilidad de reacción) y la pulverización de las especies que no reaccionan en la superficie de crecimiento.

#### Desventajas

- A menudo es difícil obtener un bombardeo de iones uniforme sobre la superficie del sustrato, lo que provoca variaciones en las propiedades de la película sobre la superficie.
- El calentamiento del sustrato puede ser excesivo.
- En algunas condiciones, el gas de bombardeo puede incorporarse a la película en crecimiento.

- En algunas condiciones, el bombardeo puede generar un esfuerzo residual excesivo en la película.
- En el metalizado iónico por plasma, la velocidad de bombeo del sistema es a veces limitada, lo que aumenta el problema de contaminación de la película.

El metalizado iónico se utiliza para depositar recubrimientos duros de materiales compuestos, recubrimientos metálicos adherentes, recubrimientos ópticos con altas densidades y recubrimientos conformados sobre superficies complejas. No obstante, cada uno de los procesos de PVD analizados tiene sus ventajas e inconvenientes. Cada uno requiere diferentes técnicas de supervisión y control del proceso. Por lo general, la técnica y la configuración más sencillas que proporcionen las propiedades deseadas de la película y el rendimiento más económico del producto. Por lo cual no existen “manuales de valores” para las propiedades de las películas finas depositadas y las propiedades dependen de los detalles del proceso de deposición. Con el fin de tener un proceso y un producto reproducibles es importante tener buenos controles del proceso.

### **III.10. Aplicaciones del nitruro de titanio TiN en herramientas de corte**

La aplicación de los recubrimientos PVD en herramientas de corte, es uno de los campos más importantes para su utilización, donde el desarrollo e investigación están encaminados a alargar la vida de las herramientas (Landolt,2007), en combinación con la utilización, cada vez mayor, de nuevos materiales de baja maquinabilidad, condiciones de trabajo cada vez más exigentes (alta velocidad, mecanizado en seco), y la demanda de una mejor calidad de las superficies mecanizadas. El 50 % de las herramientas de acero rápido y el 85 % de las herramientas de metal duro usadas en la industria están recubiertas. Solo en EEUU

durante 1998 se estimó que el ahorro en herramientas de corte por la utilización de recubrimientos ascendió a 1000 millones de dólares (Subramanian et al.,1996).

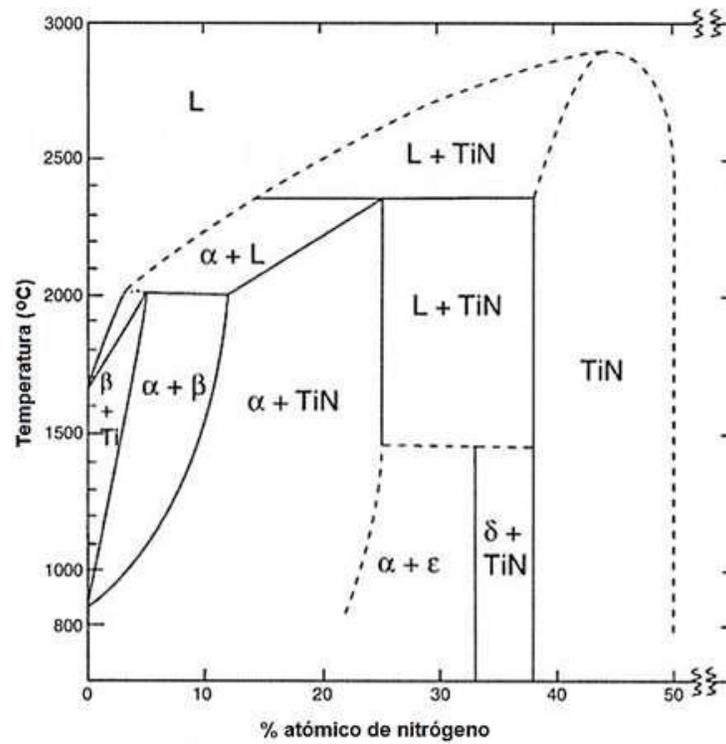
Los recubrimientos en las herramientas de corte buscan mejorar los siguientes aspectos:

- Aumentar la dureza superficial.
- Aumentar la resistencia al desgaste abrasivo, adhesivo, al desgaste en flanco y en cráter.
- Reducir el coeficiente de fricción facilitando el deslizamiento de la viruta.
- Reduce la temperatura por rozamiento, las fuerzas de corte y previene la adhesión de material a la superficie de la herramienta.
- Reducir la transmisión de calor hacia la herramienta.
- Aumentar la resistencia a la corrosión y oxidación.
- Mejorar la calidad de las superficies mecanizadas

El recubrimiento de nitruro de Titanio ha sido extensamente estudiado y utilizado para evitar el desgaste de las herramientas de corte por sus propiedades mecánicas, el cual tiene una estructura cúbica del tipo NaCl y es de color amarillo oro como se muestra en la **Figura III.8**, se presenta como solución sólida con un contenido de nitrógeno que está en el rango de 37.5 – 50 % (Bars et al.,1977), como se observa en el diagrama de fase de la **Figura III.9**. El TiN tiene una densidad baja de aproximadamente 5.22 gr/cm<sup>3</sup>, y su punto de fusión es de 2930°C (Zhang & Zhu,1993).



**Figura III.8:** Herramienta recubierta con TiN. Fuente: (Sandvik Coromant,2021).



**Figura III.9:** Diagrama de fases en equilibrio del sistema binario N-Ti. Fuente: Adaptado de (Okamoto et al.,1990).

Las características que posee este tipo de recubrimiento son: una excelente adhesión al sustrato, baja reactividad química, resistencia a altas temperaturas, alta dureza superficial (2400 HV) para reducir el desgaste, bajo coeficiente de fricción con la mayoría de los materiales normalmente usados, con lo cual se incrementa la lubricidad, lo que mejora la superficie de acabado, aumenta la capacidad de mantener tolerancias y la estabilidad a alta temperatura, y aumenta la resistencia a la oxidación (Zhang & Zhu,1993). La vida de una herramienta puede aumentar considerablemente con el uso de este recubrimiento en comparación con la herramienta sin recubrir. En algunos casos el aumento del tiempo de vida ha llegado a ser de hasta un 1000 %, básicamente porque este recubrimiento actúa como barrera frente a la difusión entre los materiales que constituyen la herramienta y la viruta (Zhang & Zhu,1993). Las propiedades químicas del TiN y de los recubrimientos en general son función de la microestructura, la morfología, la densidad y la estequiometría.

Las propiedades físicas y mecánicas más importantes de un recubrimiento, para las aplicaciones de mecanizado son: el espesor del recubrimiento, densidad (o porosidad), dureza, adhesión, resistencia a la temperatura, desgaste, resistencia a la corrosión y oxidación, etc. Los espesores usados en herramientas de corte suelen ser de 3 a 5 micras, típicos de la técnica de deposición PVD. Su estructura es habitualmente columnar y los tamaños de grano suelen ser del mismo espesor que el recubrimiento. Estas estructuras columnares se suelen caracterizar por la alta porosidad que generan, lo que afecta negativamente a las propiedades mecánicas de la película. Los parámetros de la deposición afectan de manera significativa en la estequiometría.

Por ejemplo, el color del TiN es función de la velocidad de flujo del nitrógeno y del potencial usado (Stanislav et al.,1990), pudiendo variar del amarillo oro, al color plata, o al color cobre. La variación de la estequiometría del TiN da diferencias sobre las propiedades mecánicas, donde la dureza y la adhesión son las más comunes. Según la estequiometría, se han observado valores de durezas de 22 a 69 GPa, y el módulo de Young entre 350 y 550 MPa (O'Hern et al.,1989). La

temperatura de deposición es determinante para obtener ciertas propiedades mecánicas. Diversos estudios concluyen que las mejores propiedades para el se obtienen con una temperatura de deposición de 400°C, mediante las técnicas de PVD (Al-Jaroudi et al.,1989;Hyum et al.,1989). Por tanto, el TiN ofrece una buena adhesión al sustrato, una gran dureza, y un bajo coeficiente de fricción, ideal para aplicaciones de mecanizado. Sin embargo, la estabilidad térmica es limitada y la oxidación del recubrimiento empieza a temperaturas entre 500 a 600°C (Tompkins,1991). Esta es la razón por la que adiciones de otros elementos al TiN, por ejemplo Al, pueden mejorar el rendimiento de un recubrimiento.

## Referencias

- Al-Jaroudi, MY, Hentzell, HTG, Hörnström, SE, & Bengtson, A. 1989. Deposition of titanium nitride on surface-hardened structural steel by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, **182**(1-2), 153–166.
- Anders, André. 2009. *Cathodic arcs: from fractal spots to energetic condensation*. Vol. 50.  
Springer Science & Business Media.
- Bars, JP, Etchessahar, E, & Debuigne, J. 1977. Kinetics, diffusion and morphology of titanium nitriding using high-temperature nitrogen-mechanical and structural-properties of solid Ti-alpha-nitrogen solutions. *Journal of the less-common Metals*, **52**(1), 51–76.
- Bohlmark, Johan, Alami, Jones, Christou, Chris, Ehiasarian, Arutiun P, & Helmersson, Ulf. 2005. Ionization of sputtered metals in high power pulsed magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **23**(1), 18–22.
- Brückmann, Gerhard, & Scholz, Harald. 1996. Vacuum Arc Metal Processing. *Pages 552–589 of: Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*. Elsevier.
- Helmersson, Ulf, Lattemann, Martina, Bohlmark, Johan, Ehiasarian, Arutiun P, & Gudmundsson, Jon Tomas. 2006. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. *Thin solid films*, **513**(1-2), 1–24.
- Hyum, Kyu Taek, Joo, Hung Hoon, & Hahn, Bong Hee.

1989. Three-dimensional grainsize control for simultaneous improvement of hardness and impact adhesion in (Ti, Al)N films on high speed steel. *Surface and Coatings Technology*, **39**, 409–419.

Landolt, Dieter. 2007. *Corrosion and surface chemistry of metals*. CRC press.

Mattox, Donald M. 2010. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew.

Mattox, Donald M, & Mattox, VH. 2003. *Vacuum coating technology*. William Andrew Publishing, New York.

O'Hern, Michael E, Parrish, Robert H, & Oliver, Warren C. 1989. Evaluation of mechanical properties of TiN films by ultralow load indentation. *Thin Solid Films*, **181**(1-2), 357–363.

Okamoto, Hiroaki, Massalski, TB, *et al.* 1990. Binary alloy phase diagrams. *ASM International, Materials Park, OH, USA*.

Safi, I. 2000. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*, **127**(2-3), 203–218.

SandvikCoromant. 2021. *Materiales de las herramientas de corte*.

<https://www.sandvik.coromant.com/es-es/knowledge/materials/pages/cutting-tool-materials.aspx>.

Stanislav, J, Sikac, J, & Cermak, M. 1990. Properties of magnetron-deposited polycrystalline TiN layers. *Thin Solid Films*, **191**(2), 255–273.

Subramanian, C, Strafford, KN, Wilks, TP, & Ward, LP. 1996. On the design of coating systems: metallurgical and other considerations. *Journal of Materials Processing Technology*, **56**(1-4), 385–397.

Tompkins, Harland G. 1991. Oxidation of titanium nitride in room air and in dry O<sub>2</sub>.

*Journal of applied physics*, **70**(7), 3876–3880.

Zhang, Shanyong, & Zhu, Weiguang. 1993. TiN coating of tool steels: a review. *Journal of Materials Processing Technology*, **39**(1-2), 165–177.

## Capítulo IV Estudio de la cinética de crecimiento de los boruros de hierro en la superficie del acero AISI 1018

En el presente Capítulo la difusión de boro en las capas superficiales del acero borurado AISI 1018, se estimó la cinética de crecimiento de las capas  $Fe_2B$ /substrato, a partir de cinco modelos de difusión. La borurización del acero AISI 1018 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 2-8 h. En el primer modelo se asume que el crecimiento de las capas boruradas obedecen la ley de crecimiento parabólico ( $v^2 = 4D_{Fe_2B} \mathcal{E}^2 t$ ). 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 1018; también se realizó Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (ERXDE) en zonas puras de capa  $Fe_2B$ . 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.

### IV.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 substrato 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 substrato. 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.

## **IV.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 sustrato, posteriormente, realizando un balance de masa en la interface de crecimiento ( $\text{Fe}_2\text{B}/\text{sustrato}$ ) 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 sustrato sin la consideración del tiempo ( $t=0$ ). Al iniciar el proceso de borurización en el tiempo cero, como se muestra en la **Figura IV.1**, tanto el sustrato como el polvo de borurización (carburo de silicio, tetrafluoroborato de potasio y carburo de boro) están en contacto directo y aun no existe un crecimiento de capa.

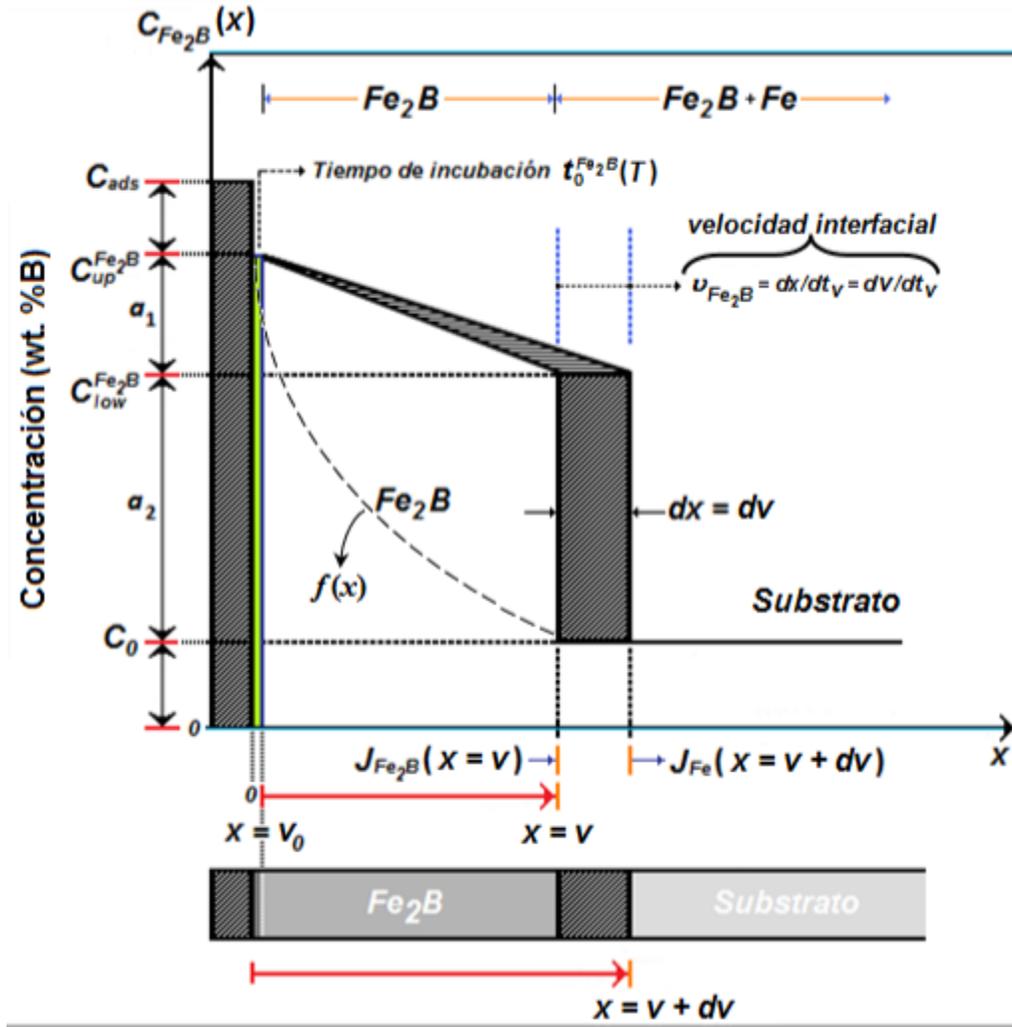
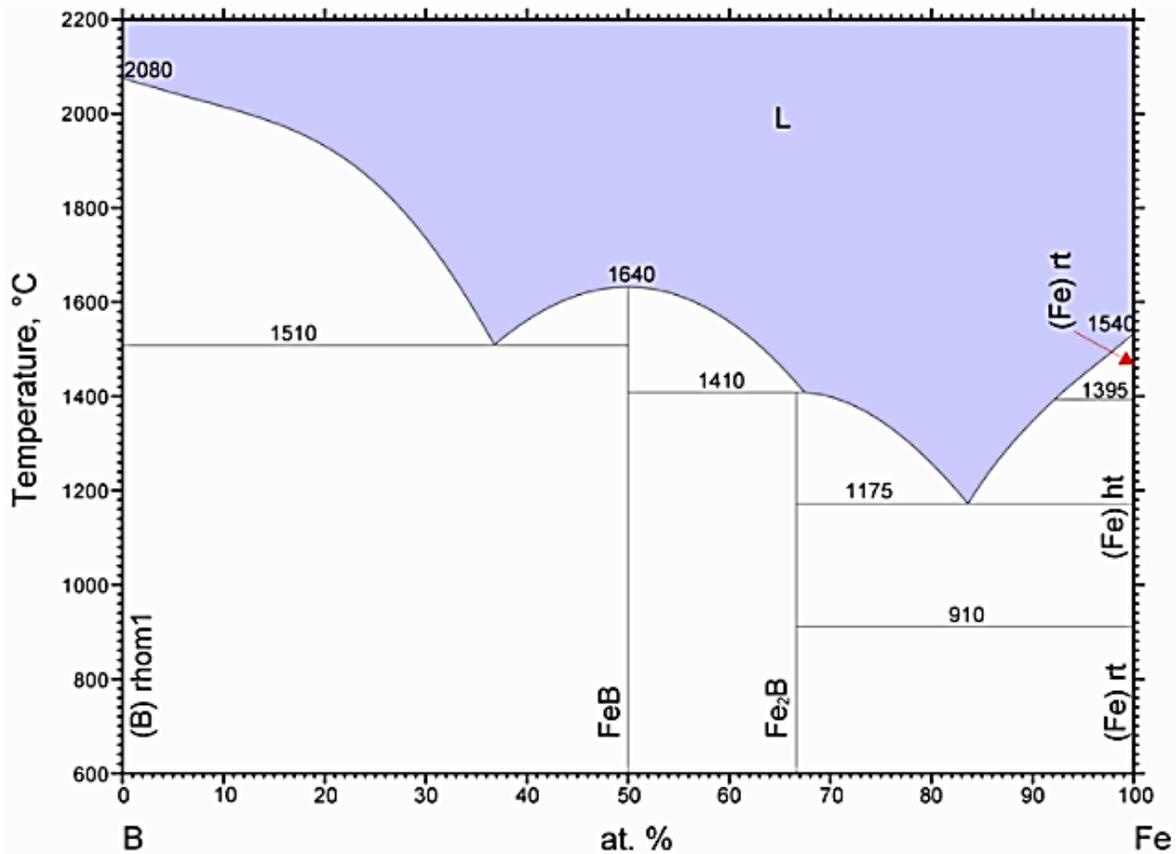


Figura IV.1. Perfil de concentración de boro en la capa  $Fe_2B$ .

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 IV.1**). Una vez que la incubación termina, inicia el proceso de crecimiento de la capa  $Fe_2B$  desde la superficie del sustrato y manejando una concentración de boro  $C_{up}^{Fe_2B}$  hacia el interior del sustrato, finalizando con una concentración de boro  $C_{low}^{Fe_2B}$ . De tal modo que la capa  $Fe_2B$  obtiene un espesor ( $v$ ) donde la concentración de boro es mayor en la superficie

que en el interior del sustrato. El término  $C_{ads}^B$  representa la concentración efectiva de boro.



**Figura IV.2.** Diagrama de fases hierro-boro.

El diagrama de fase Fe-B que se muestra en la **Figura IV.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<sub>2</sub>B. La fase Fe<sub>2</sub>B 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<sub>2</sub>B 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 IV.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.

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

Se realiza una separación de variables y posteriormente se integra la Ecuación (4.4) 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  $c_2$ .

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

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

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

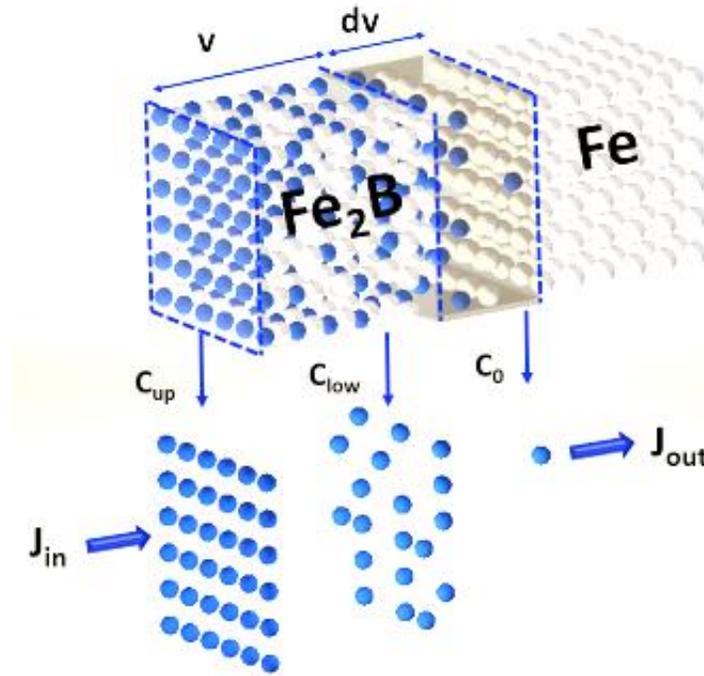
Se sustituye la segunda condición de frontera de la Ecuación (4.2) en la Ecuación (4.8) y se despeja la primera constante de integración  $c_1$ .

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

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 IV.3**).



**Figura IV.3.** Flujo de átomos de boro en la interface.

En la **Figura IV.3**, se puede observar que el área denominada ( $dv$ ) perteneciente a una sección transversal de una probeta de acero AISI 1018, 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  $\text{mol} / \text{m}^2 \text{s}$  y la concentración  $C$  en  $\text{mol} / \text{m}^3$ , entonces.

$$J = C \frac{dv}{dt} \dots(4.13)$$

$$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} = \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \frac{\text{m}}{\text{s}} \dots(4.14)$$

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

$$J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v} = -D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dx} \Big|_{x=v} \dots(4.15)$$

$$J_{out}^{Fe_2B} \Big|_{x=v+dv} = -D_{Fe} \frac{dC_{Fe}(x)}{dx} \Big|_{x=v+dv} \dots(4.16)$$

Sustituyendo las Ecuaciones ((4.15) y (4.16)) en la Ecuación (4.13) se tiene:

$$J_{in}^{Fe_2B} \Big|_{x=v} = -D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dx} = \left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} \dots(4.17)$$

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.

$$J_{Fe_2B}(x) = D_{Fe_2B} \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{v} \right) \dots (4.18)$$

La Ecuación (4.18) es posible sustituirla en la Ecuación (4.17) para obtener lo siguiente:

$$D_{Fe_2B} \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{v} \right) = \left( \frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \frac{dv}{dt} \dots (4.19)$$

La Ecuación (4.19) es una ecuación diferencial ordinaria de primer orden. Separando términos e integrando ambos lados, se tiene:

$$\int_{v=v_0}^{v=v} v dv = 2D_{Fe_2B} \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}} \right) \int_{t=t_0}^{t=t} dt \dots (4.20)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}} \dots (4.21)$$

Una vez integrados ambos términos de la Ecuación (4.20) 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:

$$v^2 = 4D_{Fe_2B}\varepsilon^2 t \dots(4.22)$$

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

$$v^2 = 4D_0\varepsilon^2 e^{-Q_{Fe_2B}/RT} t \dots(4.23)$$

## 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 formed on AISI P20 Steel. *Materials and Design*, 28 (2007), 55-6.

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

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

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

A continuación, se presenta el mecanismo de crecimiento de las capas boruradas aplicando el tratamiento de borurización de polvo (empaquetamiento en caja) a un hierro puro ARMCO con un 99% de pureza usando diferentes mezclas de polvo con un control de potencial químico de boro (Ortiz Domínguez, 2013). Las muestras de hierro puro fueron boruradas a la temperatura de 1123 K y un tiempo de tratamiento de 15 h usando diferentes potenciales de polvo  $B_4C$ , los potenciales utilizados fueron: bajo, intermedio y alto respectivamente. Las mezclas utilizadas de carburo de boro se presentan en la **Tabla V.1**.

**Tabla V.1.** Potenciales químicos de carburo de boro ( $B_4C$ ).

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

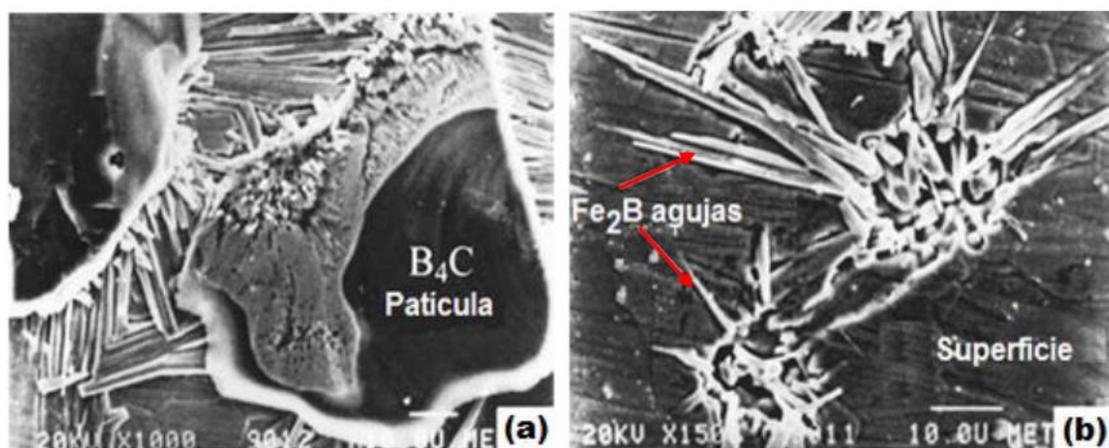
La considerable dilución de  $B_4C$  con carburo de silicio (SiC) disminuye la tasa del potencial químico de carburo de boro y permite que las primeras etapas de crecimiento de la fase ( $Fe_2B$ ) se puedan estudiar a detalle. Con el potencial intermedio se pueden obtener capas gruesas de  $Fe_2B$ .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

etapas posteriores de crecimiento, que se relacionan con la formación de bicapas (FeB-Fe<sub>2</sub>B). Durante el proceso mantienen una atmósfera controlada, sin la presencia de oxígeno ya que este reacciona con el medio borurante. Como ya se ha demostrado, el oxígeno reduce considerablemente la reactividad del hierro-boro.

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

#### Etapa 1:

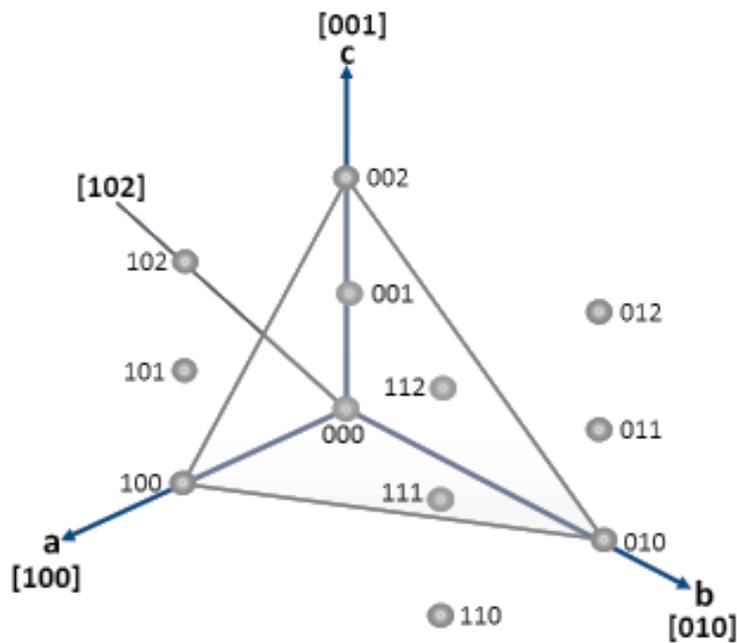
Cuando el sustrato se mantiene en contacto con un potencial de boro bajo (ver **Tabla V.1**), la reacción de las partículas de carburo de boro y el sustrato reaccionan a un ritmo muy bajo, lo que permite observarlos con cuidado. En las **Figuras V.1** (a) y (b) se presenta la morfología de los boruros de hierro sobre el sustrato tratado a la temperatura de 1123 K y un tiempo corto de tratamiento de 1h. en las primeras etapas de crecimiento, cristales acirculares Fe<sub>2</sub>B crecen en direcciones radiales a partir de las zonas de contacto entre la superficie del metal y las partículas B<sub>4</sub>C (ver **Figura V.1** (a)). Estas características que se presentan en la etapa 1 se pueden explicar teniendo en cuenta que (i) sólo se produjeron reacciones en estado sólido y, en consecuencia, átomos de boro activado fueron suministrados sólo en las zonas de contacto entre la superficie del metal y las partículas de B<sub>4</sub>C.



**Figura V.1.** Muestra de hierro con un tiempo de tratamiento de 1h a la temperatura de 1123 K en contacto con potencial químico de boro bajo (ver **Tabla V.1**): (a) imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido de cristales de B<sub>4</sub>C (áreas oscuras) en la superficie

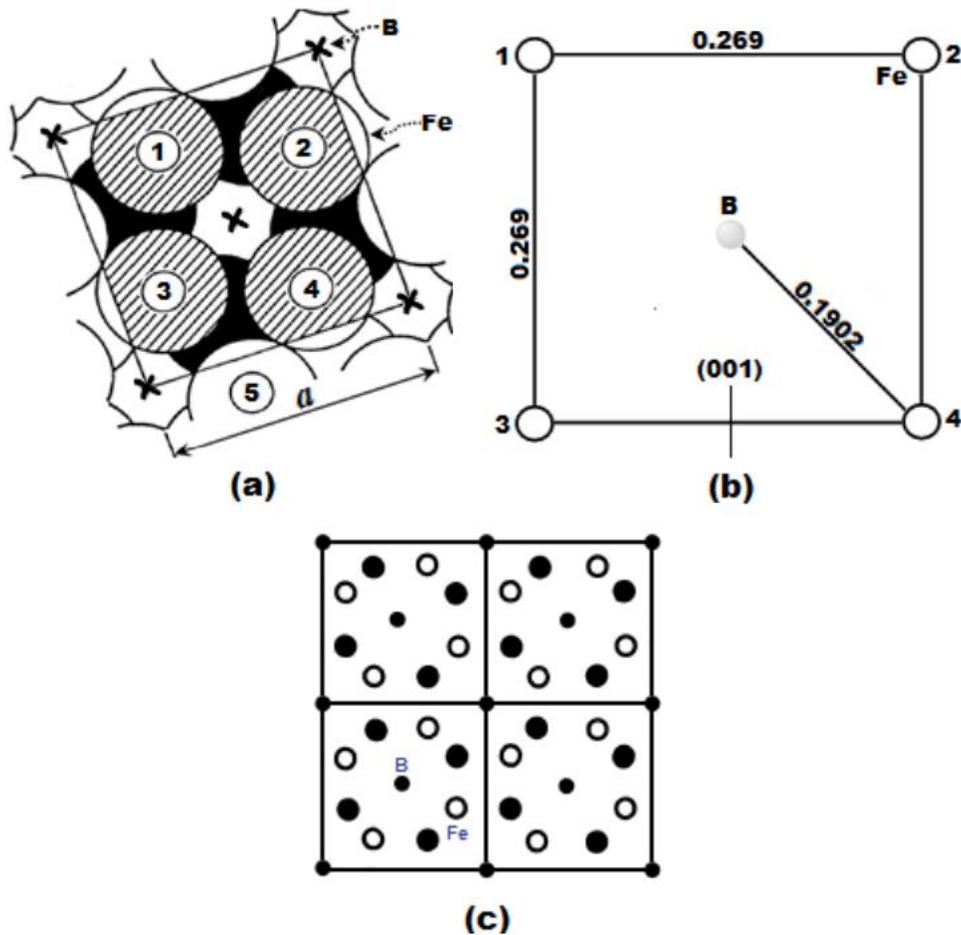
del sustrato y cristales aciculares de  $\text{Fe}_2\text{B}$  creciendo sobre la superficie del metal en las zonas de contacto  $\text{B}_4\text{C}$ -metal; (b) detalles del crecimiento de los cristales  $\text{Fe}_2\text{B}$  en (a), después de la remoción de las partículas de carburo de boro.

(ii) los cristales  $\text{Fe}_2\text{B}$  preferentemente crecen a lo largo de la dirección cristalográfica  $[001]$  (ver **Figura V.2**, es decir, la dirección que tiene la distancia más corta entre los átomos vecinos de boro y, por lo tanto constituye el camino más fácil para la difusión del boro en la red tetragonal centrada en el cuerpo de la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$ ; y (iii) el crecimiento de las agujas  $\text{Fe}_2\text{B}$  sobre la superficie del material encuentran cada vez menos resistencia mecánica del material base, debido a un aumento considerable en el volumen ( $\square 16\%$ ) asociado con la transformación de Fe en  $\text{Fe}_2\text{B}$ .



**Figura V.2.** Direcciones y planos cristalográficos.

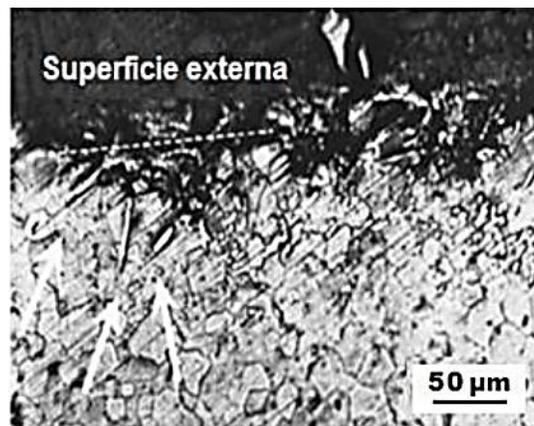
Utilizando los datos cristalográficos de la estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo para la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $a = 0.5109 \text{ nm}$  y  $c = 0.4249 \text{ nm}$ ), la distancia más corta entre un átomo de Fe y un átomo de B difundido en la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  a lo 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 V.3** (a), (b) y (c).



**Figura V.3.** Proyección de los átomos de hierro Fe sobre el plano perpendicular (001) en el cual un salto atómico de B lleva a cabo en la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$ . 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 V.4**. Estos cristales inducen en el sustrato esfuerzos y distorsiones de la red cristalina los cuales son particularmente altos en las regiones del material localizadas enfrente de las puntas de las agujas. El crecimiento de los boruros está limitado por la baja cantidad de boro activo difundido a través de la capa hasta la punta de la aguja. En esta etapa, la parte principal de boro es consumida por los cristales que crecen más rápidamente en la superficie del material.

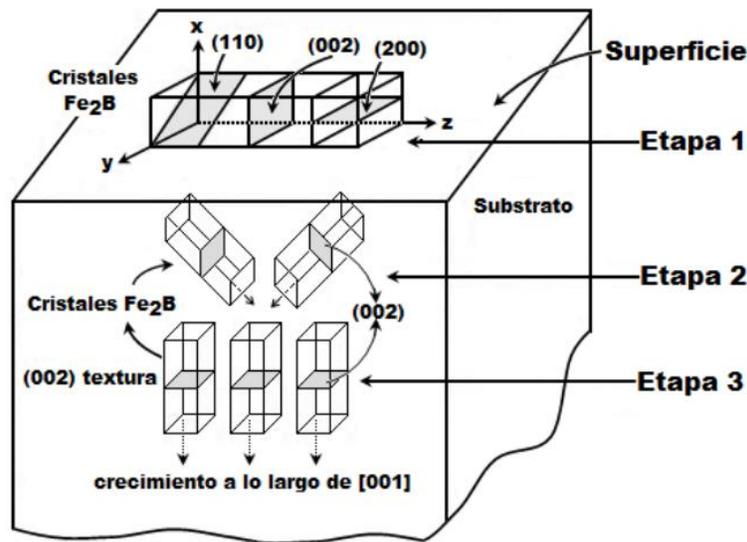


**Figura V.4.** Metalografía de una sección transversal de una muestra de hierro puro donde se puede apreciar cavidades en la superficie debido al crecimiento de cristales Fe<sub>2</sub>B dentro del sustrato.

En los patrones de difracción de rayos X obtenidos para una muestra de hierro a la temperatura de 1123 K con 15 h de tratamiento lo siguiente: (i) la única fase presente es la Fe<sub>2</sub>B, (ii) el mapeo del análisis de rayos X en la superficie muestra la presencia en la capa de zonas ricas en boro con las orientaciones cristalográficas (110) ó (200). Para ejemplificar el crecimiento de los boruros de hierro tipo Fe<sub>2</sub>B, en la **Figura V.5**, se presenta la representación esquemática de las diferentes etapas de crecimiento de los cristales Fe<sub>2</sub>B: en la etapa 1, los cristales tipo Fe<sub>2</sub>B pueden crecer en diferentes zonas de la misma capa con sus ejes paralelos [001] a la superficie externa, asumiendo orientaciones las cuales pueden cambiar como consecuencia de diferencias locales en el proceso de acomodación en el metal subyacente.

### V.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 V.5**).

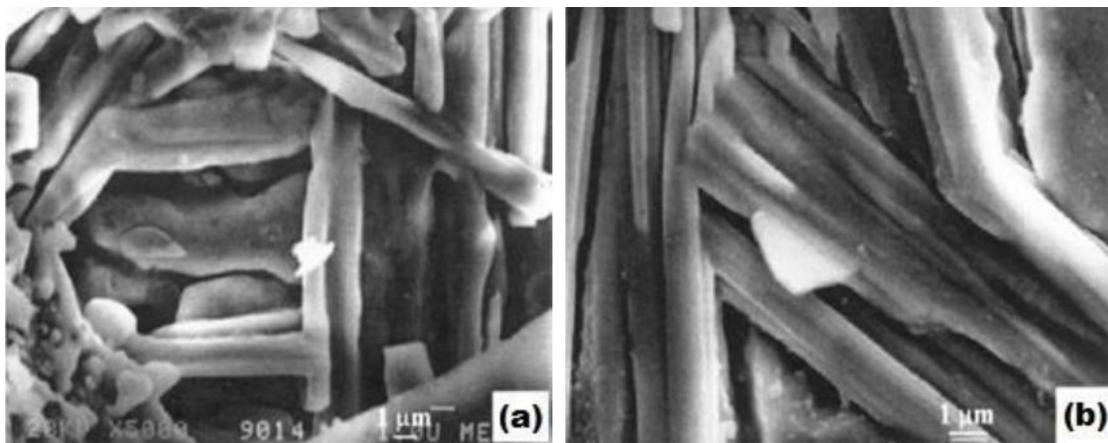


**Figura V.5.** Representación esquemática de las etapas del crecimiento termoquímico de los cristales  $\text{Fe}_2\text{B}$ : etapa 1, crecimiento sobre la superficie del material; etapa 2, crecimiento en el interior del material; etapa 3, el crecimiento profundo conduce a una fuerte orientación preferencial (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  $\text{B}_4\text{C}$ , hay un incremento en el número de cristales (creciendo sobre la superficie del material a lo largo de la dirección  $[001]$ ), que entran en contacto con,

cristales no paralelos adyacentes, además se someten a fuertes esfuerzos mecánicos. Debido a estos obstáculos, algunos cristales detienen su crecimiento (ver **Figura V.6 (a)**), mientras que otros cristales sólo pueden crecer después de cambiar de dirección en la superficie del sustrato (ver **Figura V.6 (b)**).

En esta etapa, esquematizado en la **Figura V.6**, (etapa 2), un número cada vez mayor de cristales se ven obligados a crecer dentro del material, es decir, a la dirección [001], eje de fácil crecimiento no paralelo a la superficie del material.



**Figura V.6.** Micrografías con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de cristales  $\text{Fe}_2\text{B}$  creciendo en la superficie del metal, donde (a) detenido, o (b) forzado a cambiar de dirección como consecuencia de estar en contacto con cristales adyacentes.

Por otra parte, el crecimiento de las agujas de los boruros dentro del sustrato se ve favorecido por el hecho de que la cantidad de boro consumido por el crecimiento de los cristales en la superficie del sustrato disminuye y, en consecuencia, más boro puede difundirse hacia las puntas de las agujas de crecimiento.

### **V.1.3 Establecimiento de una fuerte textura $\text{Fe}_2\text{B}$ en (002) (etapa 3 de crecimiento)**

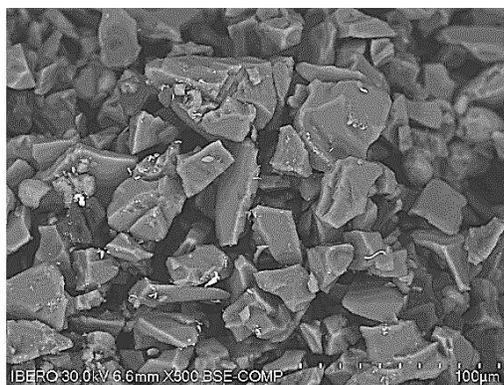
Durante la etapa 2 de crecimiento varios cristales  $\text{Fe}_2\text{B}$  creciendo a lo largo de diferentes direcciones pueden entrar en contacto entre sí. En consecuencia, un número cada vez mayor de cristales se ve obligado a crecer a lo largo de una dirección de resistencia mínima, es decir, en 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 V.5**), etapa 3). Esto explica plenamente (i) la formación de cristales  $Fe_2B$  orientados con sus planos (002) paralelos a la superficie externa, y (ii) el incremento de esta orientación con respecto a la profundidad de la capa (interfase de crecimiento) aumenta.

**Tabla V.2.** Espesores de capa obtenidos experimentalmente.

Temperatura	Espesor de capa ( $\mu m$ )			
	2h	4h	6h	8h
<b>1123 K</b>	39.1694 $\pm$ 7.89	56.3395 $\pm$ 9.83	82.4719 $\pm$ 11.9	105.261 $\pm$ 14.7
<b>1173 K</b>	60.0241 $\pm$ 11.6	86.3359 $\pm$ 13.9	126.382 $\pm$ 18.5	161.216 $\pm$ 23.2
<b>1223 K</b>	75.3096 $\pm$ 13.1	108.322 $\pm$ 15.8	158.566 $\pm$ 22.1	202.264 $\pm$ 27.5
<b>1273 K</b>	87.9783 $\pm$ 14.2	126.544 $\pm$ 17.1	185.240 $\pm$ 24.9	236.289 $\pm$ 35.3

Continuando con el análisis de los resultados, en la **Tabla V.2**, se muestran los espesores obtenidos de la medición de la capa borurada  $Fe_2B$  para el proceso de borurización en polvo de acuerdo a los diferentes parámetros del tratamiento de borurización. El medio borurante en polvo con un tamaño de partícula promedio de  $30 \mu m$ , presentado en la **Figura V.7**, está compuesto por una fuente activa de boro (carburo de boro- $B_4C$ ), un diluyente (carburo de silicio- $SiC$ ) y un activador (fluoroborato de potasio  $KBF_4$ ). El boro activo es suministrado por la cantidad de polvo colocada sobre y alrededor de la superficie de la muestra.



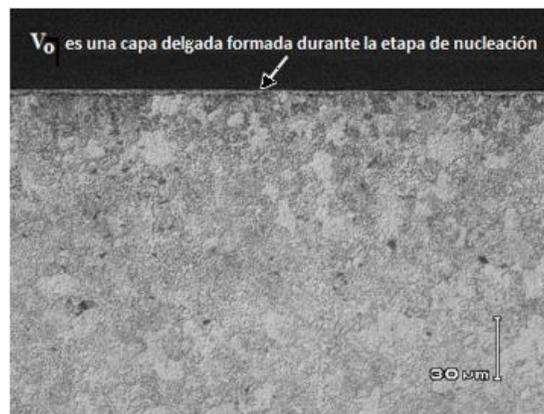
**Figura V.7.** Medio borurante en polvo ( $B_4C + KBF_4 + SiC$ ).

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.

## **V.2 Microfotografías ópticas de las capas boruradas**

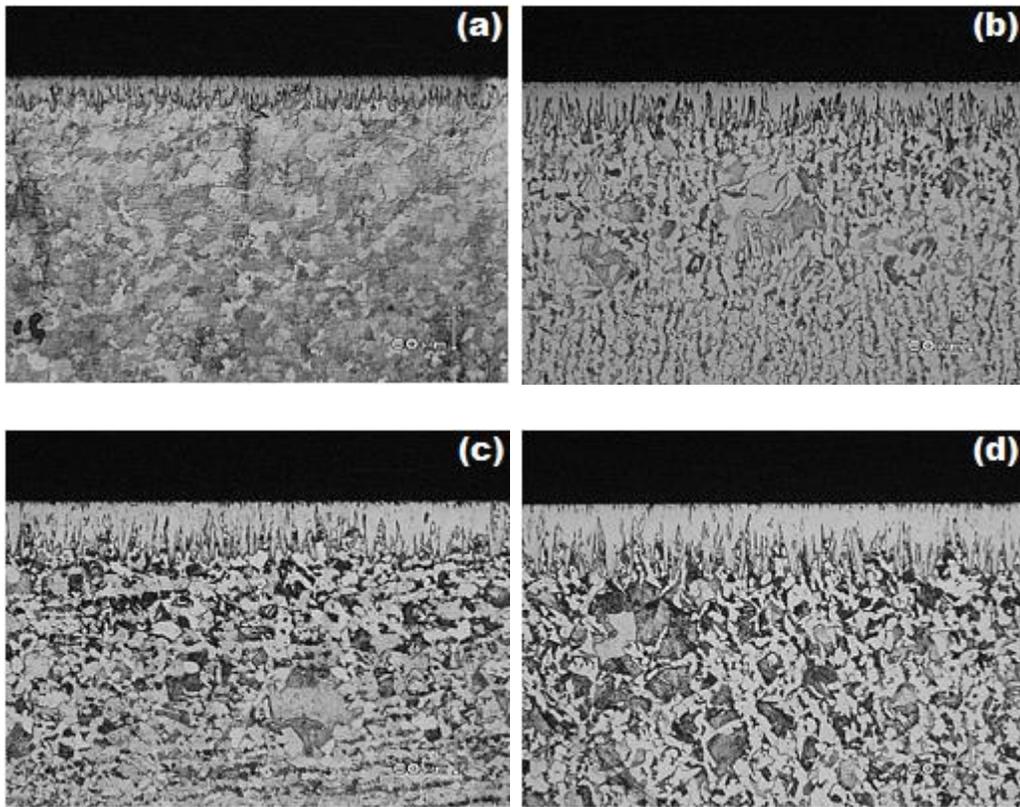
Las muestras boruradas se seccionaron para su examinación metalográfica empleando una máquina de precisión de corte LECO VC-50. Después de esto, las muestras endurecidas se prepararon metalográficamente para su caracterización utilizando un microscopio Olympus GX51 (ver **Figura V.8**). El estudio bajo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

Asimismo, un microscopio puede adoptar varias configuraciones que permiten la observación de diferentes tipos de muestra: por transmisión, por reflexión, iluminado en claro o en campo oscuro, etc. Y con complementos específicos observar irregularidades o cambios laterales que no serían percibidos si no bajo ciertas condiciones de observación: contraste de fases, contraste interferencial, microscopía con luz ultravioleta, de fluorescencia, etc. Como resultado de los experimentos preliminares, se estimó que el endurecimiento superficial empezó aproximadamente en un tiempo de  $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}} \approx 31.7$  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 1018). En la **Figura V.8**, se muestra la capa delgada formada durante la etapa de nucleación ( $V_0$ ).

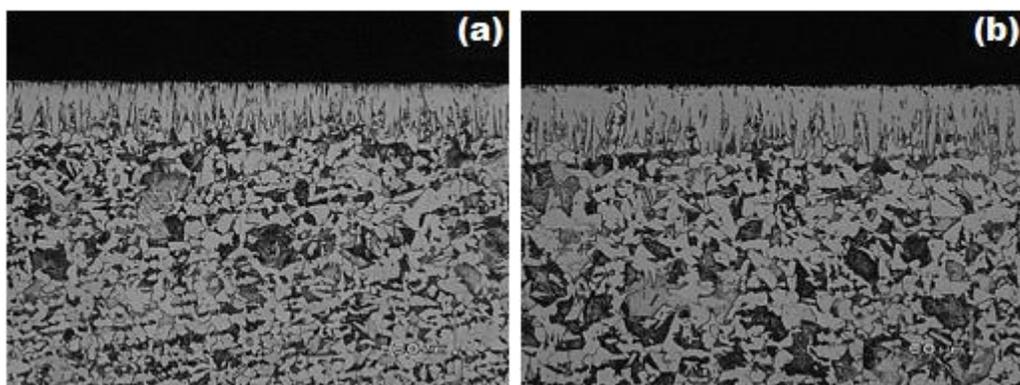


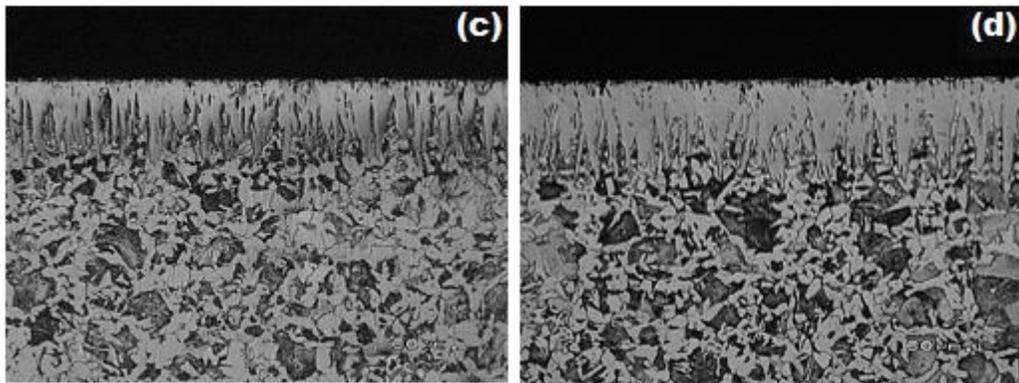
**Figura V.8.** Microfotografía óptica de la sección transversal de una muestra borurada del acero AISI 1018 con un tiempo de tratamiento de durante la temperatura de borurización de 1123 K.

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

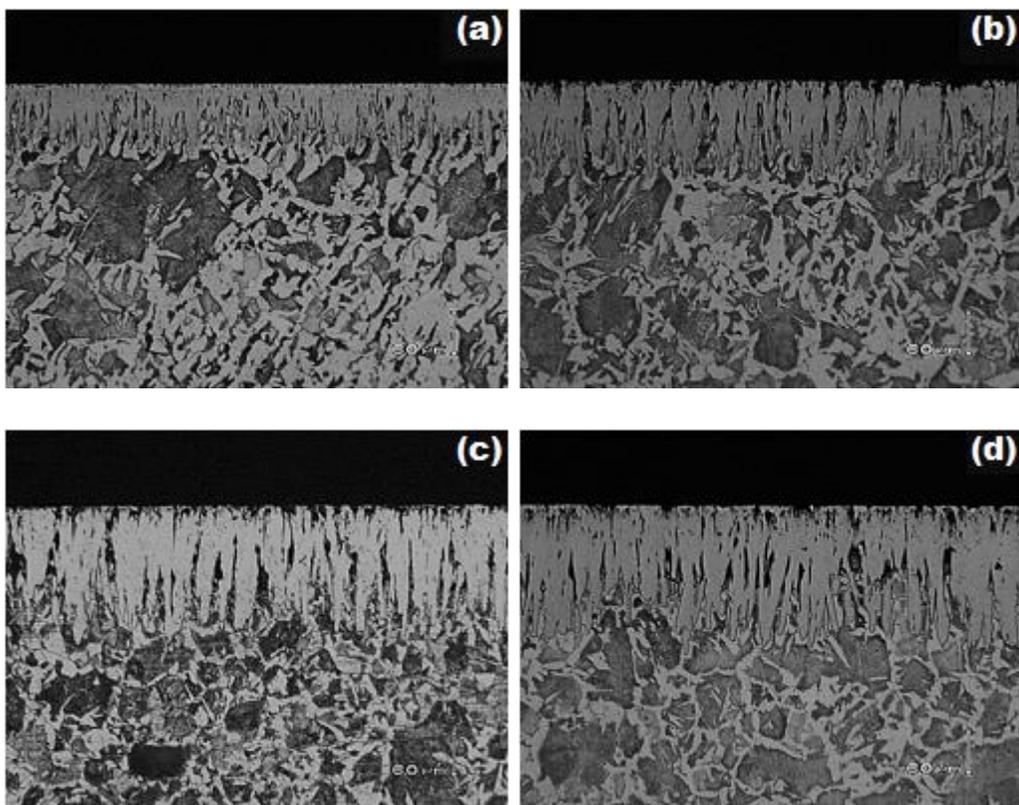


**Figura V.9.** Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1018, con una temperatura de tratamiento de 1123 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.

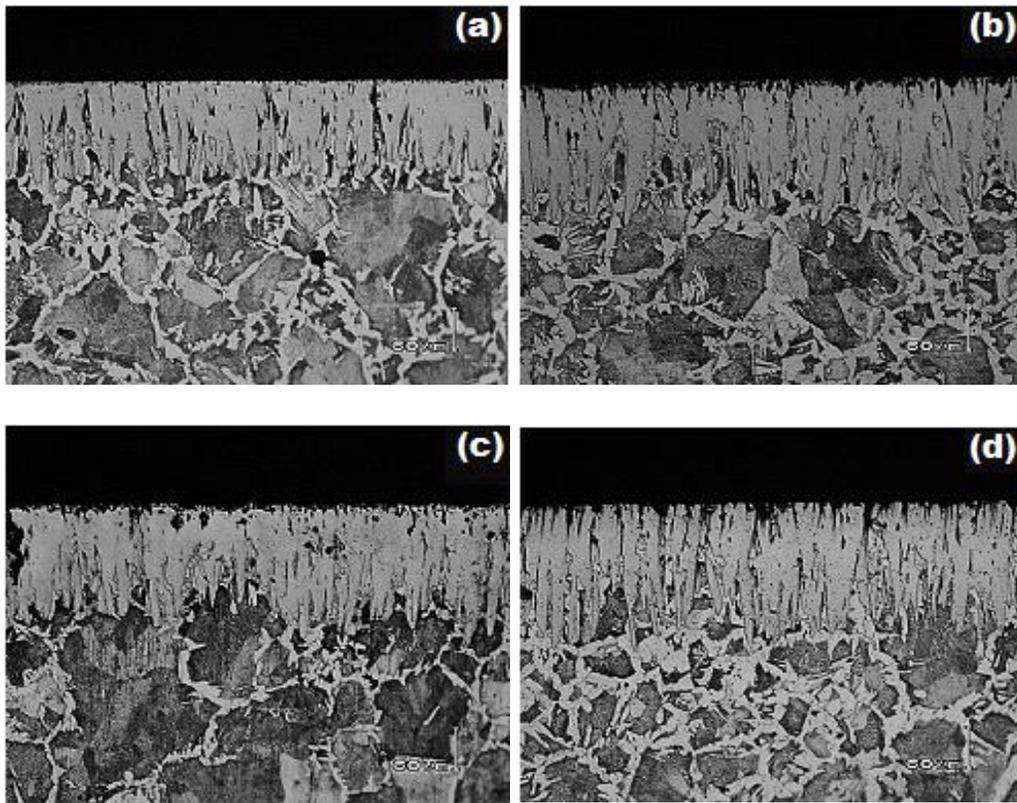




**Figura V.10.** Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1018, con una temperatura de tratamiento de 1173 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.



**Figura V.11.** Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1018, 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.



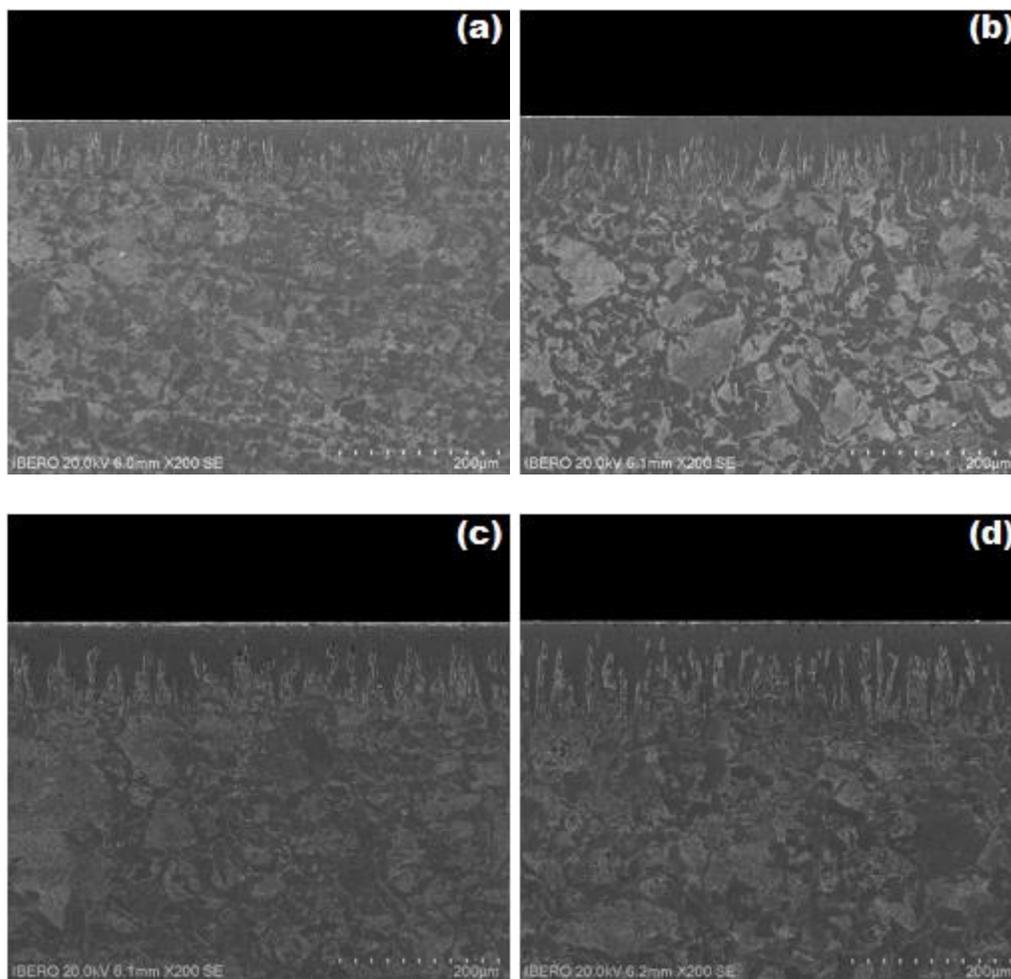
**Figura V.12.** Microfotografías Ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1018, con una temperatura de tratamiento de 1273 K durante diferentes tiempos de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h.

### **V.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 V.13**, muestran las secciones transversales de las capas boruradas formadas sobre superficie del acero AISI 1018 para una temperatura de tratamiento de 1173 K con tiempos de exposición de 2h, 4h, 6h y 8h respectivamente.



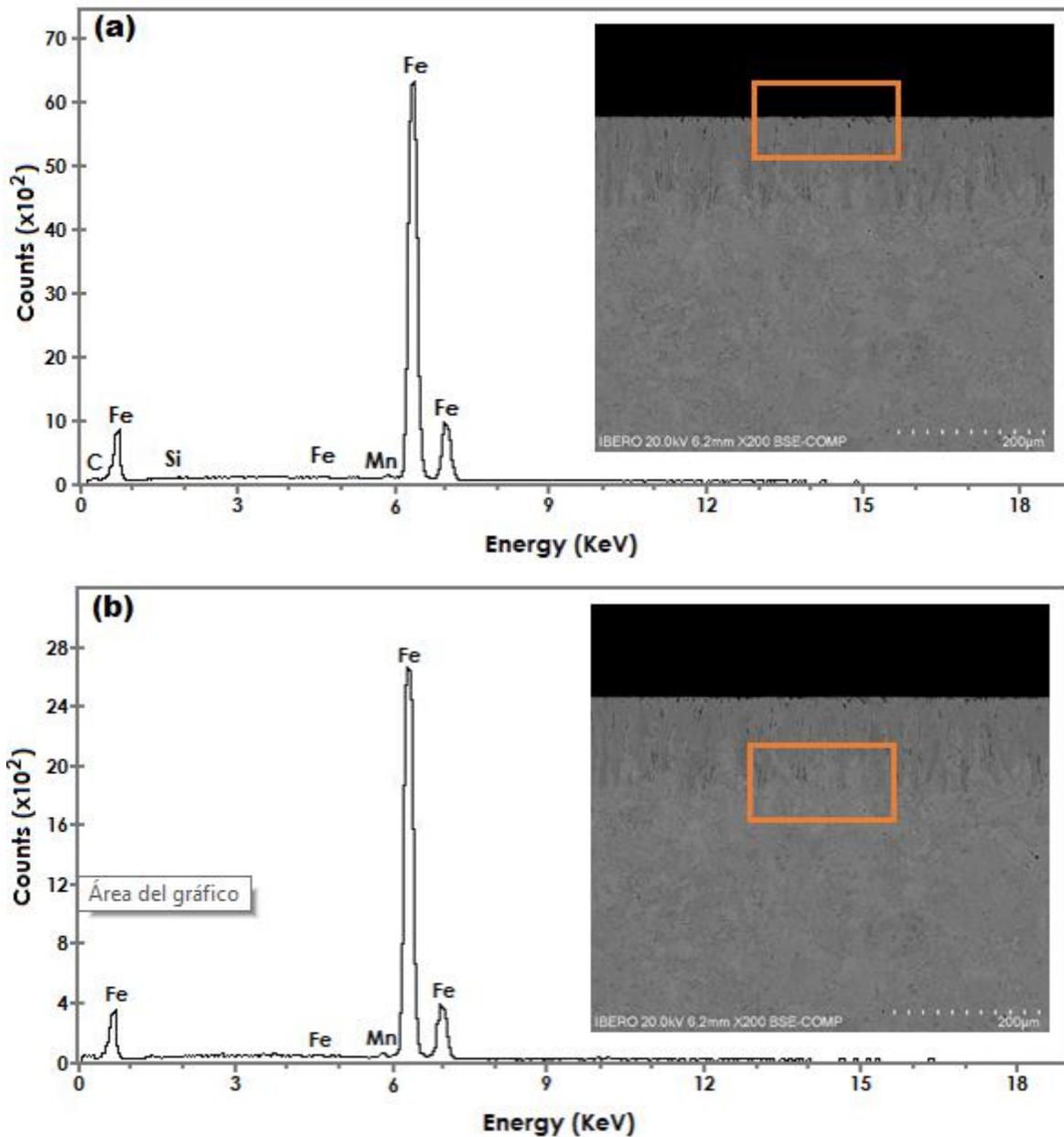
**Figura V.13.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras boruradas del acero AISI 1018, para una temperatura de tratamiento de 1173 K con tiempos de exposición de: (a) 2h, (b) 4h, (c) 6h y (d) 8h respectivamente.

Se observa que el espesor de la capa de  $\text{Fe}_2\text{B}$  aumentó con un aumento de la temperatura de borurización (**Figuras V.14, V.15, V.16, V.17 y V.18**), ya que la cinética de crecimiento está influenciada por el tiempo de tratamiento. Para un estudio cinético, el espesor de la capa de boruro se midió automáticamente con la ayuda del software MSQ PLUS. Para garantizar la reproducibilidad de las capas medidas, se recolectaron cincuenta mediciones en diferentes secciones de las muestras de acero borurado AISI 1018 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). 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. Además, la distribución elemental de los elementos de transición dentro de la sección transversal de la capa de boruro se determinó mediante un equipo de espectroscopia de dispersión de electrones (EDS) (Quanta 3D FEG-FEI JSM7800-JOEL) desde la superficie.

#### **V.4 Observaciones con microscopía electrónica de barrido y análisis de EDS (Espectroscopia de Dispersión de Energía)**

La técnica de Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS) que sirve para hacer análisis elemental. Con esta técnica se pueden detectar todos los elementos químicos con número atómico mayor a 4 de manera cualitativa y semicuantitativa. Una de las grandes ventajas respecto a otro tipo de microscopía es la facilidad de preparación de muestras ya que sólo en casos especiales se puede tornar laboriosa. Las fotomicrografías mostradas en la **Figura V.13**, para una temperatura de tratamiento de 1173 K con tiempos de exposición de 2h, 4h, 6h y 8h, es muy común que se presenten algunos poros o grietas como se puede apreciar, independientemente del tiempo de exposición (Ortiz-Domínguez, M.,

Gómez-Vargas, O. A., Keddam, M., Arenas-Flores, A., García-Serrano, 2017). El análisis de EDS obtenido por SEM se muestra en la **Figura V.14** (a) y (b).



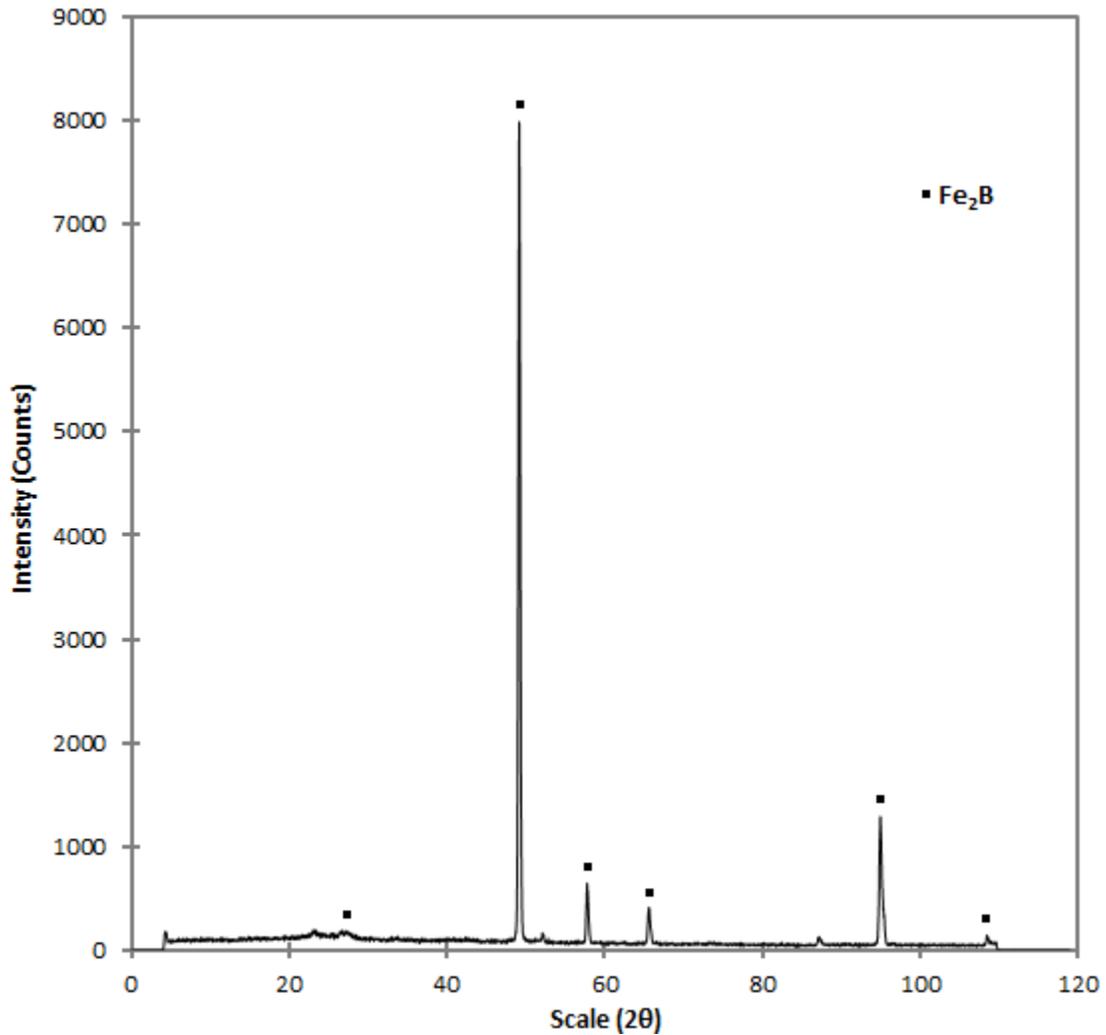
**Figura V.14.** Una micrografía (SEM) de las secciones transversales de la imagen de la micrografía del acero endurecido AISI 1018 obtenida a la temperatura de 1173 K con un tiempo de exposición de 8 h, (a) y (b) espectro EDS de la muestra borurada.

Los resultados que se muestran en la **Figura V.14** (a) se observa que el cromo se puede disolver en la fase Fe<sub>2</sub>B, 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 V.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<sub>2</sub>B y no se difunden a través de la capa de boruro, se desplazan a la zona de difusión y forman junto con boro, soluciones sólidas (Brakman C. M., Gommers A. W. J., Mittemeijer E. J., 1989; Eyre T. S., 1975; Dukarevich I. S., Mozharov M.V. Shigarev A. S., 1973). En el proceso de borurización, el carbono es desplazado a la interface de crecimiento (Fe<sub>2</sub>B/substrato) y, junto con el boro, forma borocementita, Fe<sub>3</sub>(B, C) como una capa separada entre Fe<sub>2</sub>B y la matriz con aproximadamente 4% en masa B correspondiente a Fe<sub>3</sub> (B<sub>0.67</sub>C<sub>0.33</sub>) (Brakman C. M., Gommers A. W. J., Mittemeijer E. J., 1989). Por lo tanto, parte del boro suministrado se utiliza para la formación de borocementita. Del mismo modo, el silicio junto con boro forma soluciones sólidas, conocidos como boruros de silicio (FeSi<sub>0.4</sub>B<sub>0.6</sub> y Fe<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>) (Dukarevich I. S., Mozharov M.V. Shigarev A. S., 1973).

## **V.5 Análisis de la difracción de rayos X**

La Figura IV.15 se presenta el patrón de XRD realizado en la superficie del acero borurado AISI a una temperatura de 1273 K para un tiempo de tratamiento de 8 h. Los patrones de difracción de rayos X muestran la presencia de la fase Fe<sub>2</sub>B que está bien compactada. El crecimiento de la capa de Fe<sub>2</sub>B tiene una naturaleza altamente anisotrópica. La dirección cristalográfica [001] es el camino más fácil para la difusión de los átomos boro para la formación de la fase Fe<sub>2</sub>B, debido a la tendencia de los cristales de boruro a crecer a lo largo de una dirección de resistencia mínima, perpendicular a la superficie externa. A medida que se cubre la superficie metálica, un número creciente de cristales de Fe<sub>2</sub>B entran en contacto con cristales adyacentes y se les obliga a crecer en la dirección del sustrato del material, manteniendo una forma acicular (Palombarini G. and Carbucicchio M., 1987).

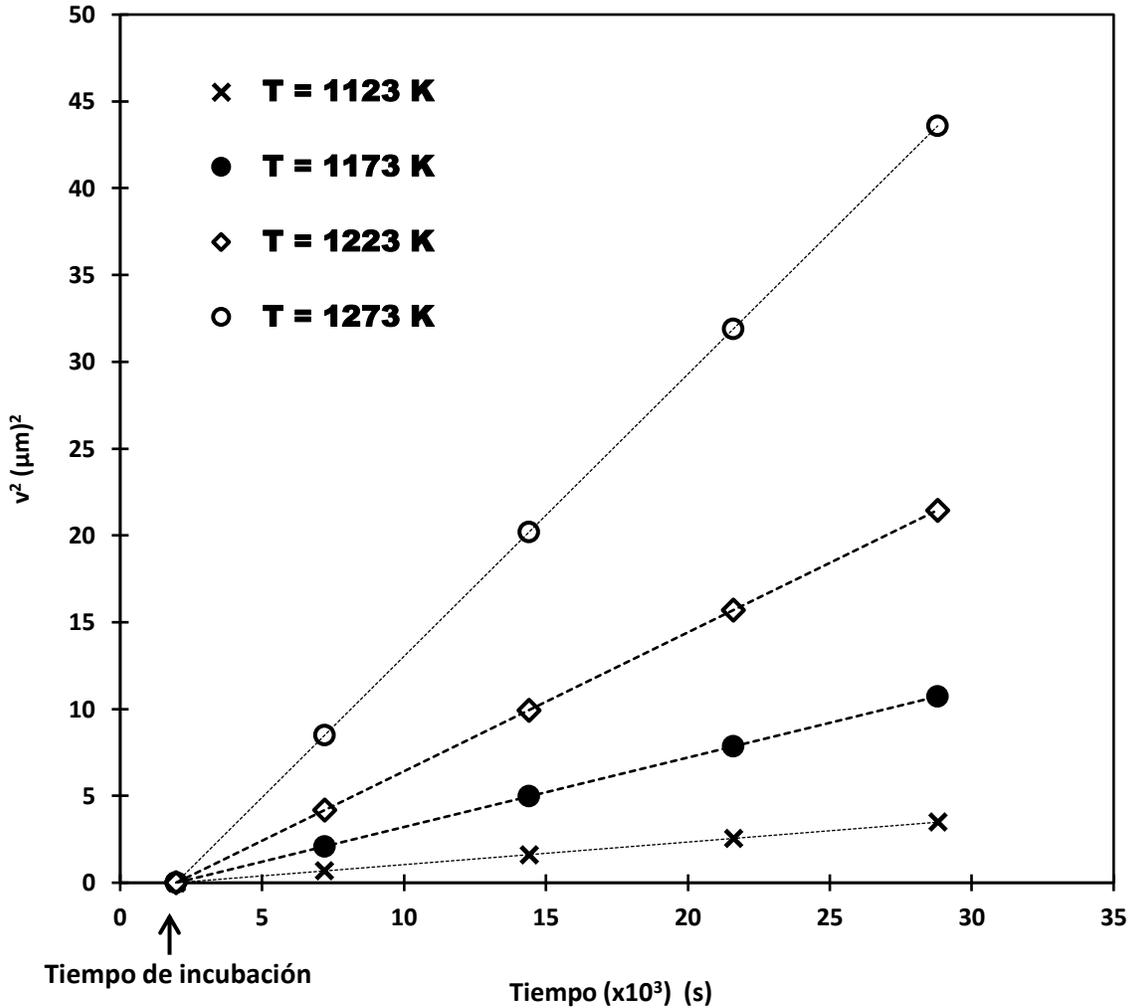


**Figura V.15.** Difractograma obtenido de un acero AISI 1018 borurado a 1273 K con 8h de tratamiento.

## V.6 Estimación de la energía de activación del boro con el modelo independiente del tiempo (estado estacionario)

La cinética de crecimiento de las capas de  $\text{Fe}_2\text{B}$  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 V.16**, 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 V.16.** Espesor al cuadrado de la capa borurada  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $v^2$ ) vs. ( $t$ ) tiempo de borurización para diferentes temperaturas.

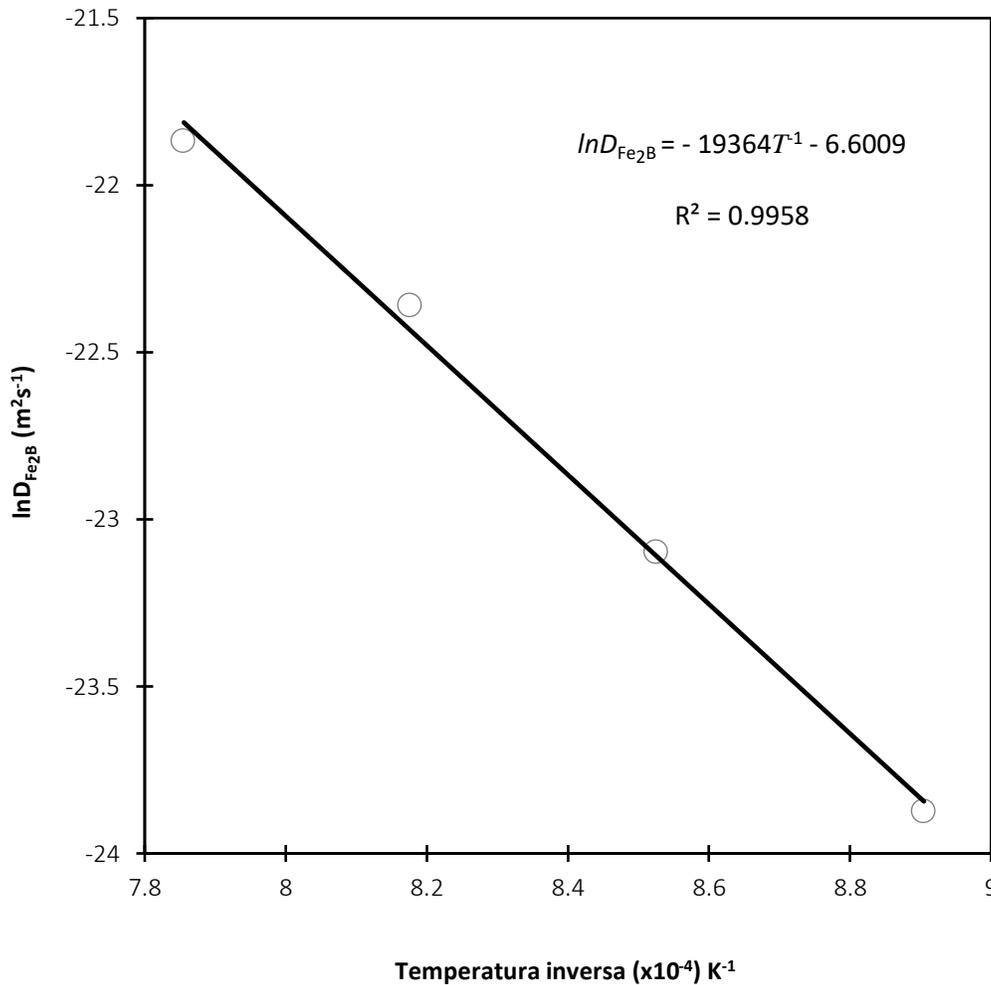
El tiempo de incubación de boruro para la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  también se puede deducir de las líneas rectas mostradas en la **Figura V.16**, extrapolando a un espesor de capa de boruro nulo. La **Tabla V.3**, proporciona el valor estimado del coeficiente de difusión de boro en  $\text{Fe}_2\text{B}$  a cada temperatura junto con el valor normalizado al cuadrado de  $\varepsilon^2$  ( $= (C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} / C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} + C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - 2C_0) = 1.66945 \times 10^{-3}$ ). Los resultados,

que se resumen en la **Tabla V.3**, reflejan un crecimiento controlado por difusión de las capas de boruro.

**Tabla V.3.** El parámetro de crecimiento normalizado al cuadrado y las constantes de crecimiento como una función de la temperatura de borurización.

Temperatura (K)	Tipo de capa	$\varepsilon^2 \left( = \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0} \right)$ (Modelo de difusión del caso estacionario)	Constantes de crecimiento $4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$ ( $m^2s^{-1}$ )
1123	Fe <sub>2</sub> B	<b>1.66945 × 10<sup>-3</sup></b>	4.28 × 10 <sup>-11</sup>
1173			9.30 × 10 <sup>-11</sup>
1223			1.94 × 10 <sup>-10</sup>
1273			3.18 × 10 <sup>-10</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 V.17**).



**Figura V.17.** Relación de Arrhenius para el coeficiente de difusión de boro ( $D_{Fe_2B}$ ) a través de la capa de  $Fe_2B$ .

De la **Figura V.17**, se tiene que:

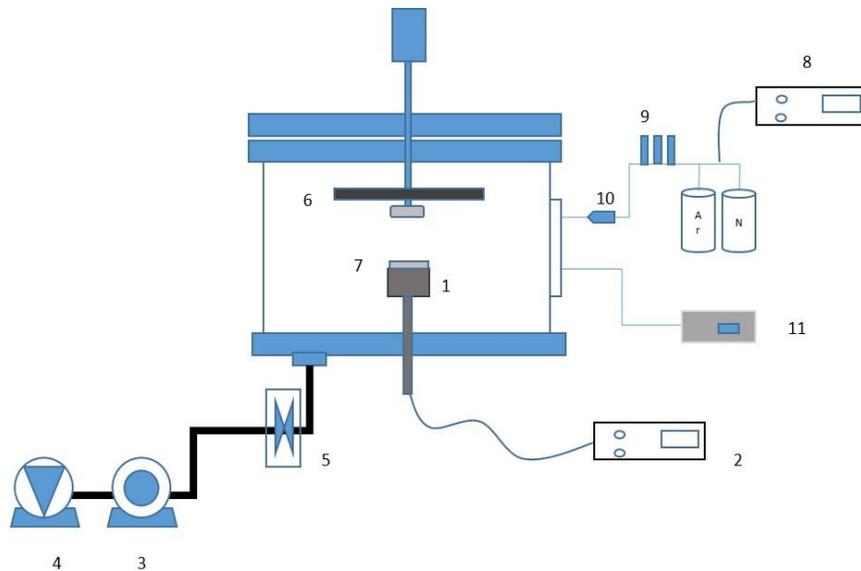
$$D_{Fe_2B} = 1.359 \times 10^{-3} \exp\left(-160.992 \text{ kJmol}^{-1} / RT\right) \text{ [m}^2\text{s}^{-1}\text{]} \dots (5.1)$$

Dónde:  $R$  ( $= 8.3144621 \text{ [Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$ ) es la constante universal de los gases y  $T$  temperatura absoluta [K]. De la Ecuación (4.1), el factor pre-exponencial ( $D_0 = 1.359 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ ) y los valores de energía de activación ( $Q_{Fe_2B} = 160.992 \text{ kJmol}^{-1}$ ) 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., Jimenez-Reyes M. Y., Chavez-Gutierrez E., 2012; Campos-Silva I., Bravo-Bárceñas, Meneses-Amador A., Ortiz-Dominguez 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).

## **V.7 Proceso de deposición de recubrimientos por PVD**

Una muestra borurada a la temperatura de 1223 K con 4 h de tiempo de exposición y el sustrato fueron cubiertas con TiN (Nitruro de Titanio) se limpiaron con grabado por pulverización catódica con 650 V, 240 kHz, 1600 ns durante 15 min. Los recubrimientos de TiN (ver Figura V.18) se obtuvieron mediante el uso de un objetivo con magnetrón de impulso de alta potencia (HIPIMS) con 2000 W, 500 Hz, 200 ns y tres objetivos con pulverización catódica de magnetrón de corriente continua (DCMS) con 2500 W en cada uno (ver la **Figura V.18**). Los objetivos de pulverización fueron Ti (> 99.8%). Las capas intermedias de Ti puro se depositaron con un voltaje de polarización de 400 V en todos los sustratos. Los recubrimientos de TiN se depositaron utilizando voltajes de polarización de 75 V y 150 V. Los recubrimientos de TiN tenían espesores de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  y 4.3  $\mu\text{m}$  respectivamente. Los recubrimientos se depositaron a 450°C con un Atmósfera de Nitrógeno/Argón (99.97% puro) (Relación Ar:N<sub>2</sub> = 24:5) y presión total de 350 mPa y 120 min de tiempo de exposición.

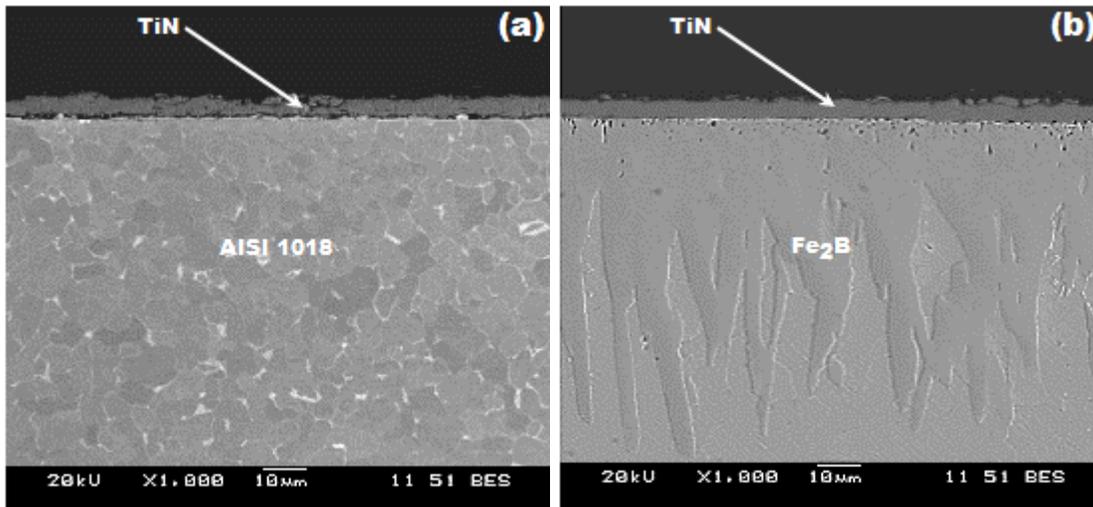


**Figura V.18.** Esquema del reactor. 1) Magnetrón, 2) Fuente, 3) Bomba turbomolecular, 4) Bomba mecánica, 5) Válvula neumática, 6) Porta muestra, 7) Sustrato, 8) Indicador de flujo, 9) Controladores de flujo, 10) Manifold, 11) Medidor de vacío.

Las muestras endurecidas se devastaron con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) hasta grano 2500. Posteriormente, las muestras se pulieron utilizando una suspensión de diamante con un tamaño de partícula de 6  $\mu\text{m}$ , finalizando con un tamaño de partícula de 3  $\mu\text{m}$ . La profundidad de los recubrimientos superficiales y la morfología fueron analizadas por SEM y EDS (JEOL JSM-6360 BT a 20 kV)

#### **V.7.1. Microfotografías de las capas de nitruro de titanio (TiN) obtenidas con microscopía electrónica de barrido**

Muestras endurecidas con TiN/sustrato y TiN/Fe<sub>2</sub>B también se caracterizaron a través de microscopía electrónica de barrido, para poder visualizar el aspecto de las capas de TiN formada en la superficie del sustrato y en la muestra borurada a la temperatura de 1223 K con 4 h de tiempo de exposición. El equipo utilizado fue el Quanta 3D FEG-FEI JSM7800-JOEL.

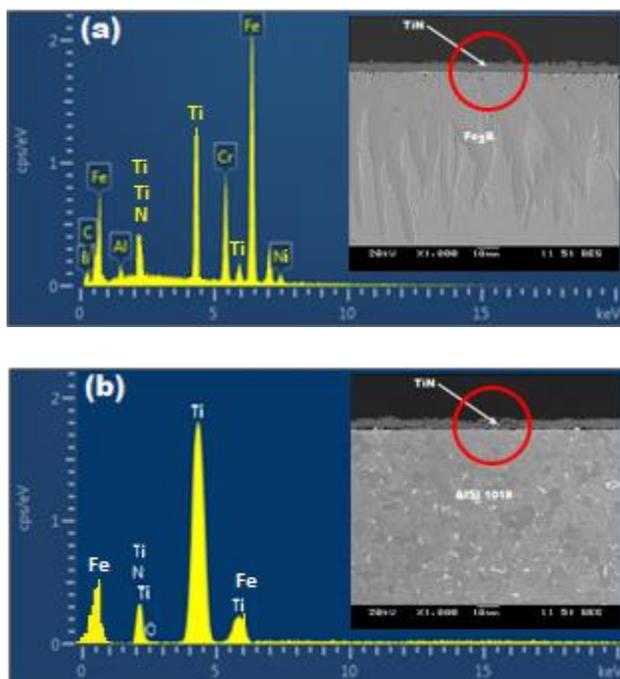


**Figura V.19.** Microfotografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras: (a) TiN/substrato y (b) para la muestra TiN/Fe<sub>2</sub>B.

La **Figura V.19**, muestran las secciones transversales de las capas de nitruro de titanio (TiN) formadas sobre superficie del: (a) acero AISI 1018 y (b) muestra borurada a una temperatura de tratamiento de 1223 K con un tiempo de exposición de 4h.

#### **V.7.2. Observaciones con microscopía electrónica de barrido y análisis de EDS (PVD y PVD-Fe<sub>2</sub>B)**

Las fotomicrografías de la capa de TiN mostradas en la **Figura V.20**: (a) formada en la muestra borurada a la temperatura de 1223 K con 4 h de tiempo de exposición y (b) formada en la superficie del sustrato. El análisis de EDS obtenido por SEM se muestra en la **Figura V.20** (a) y (b) respectivamente.

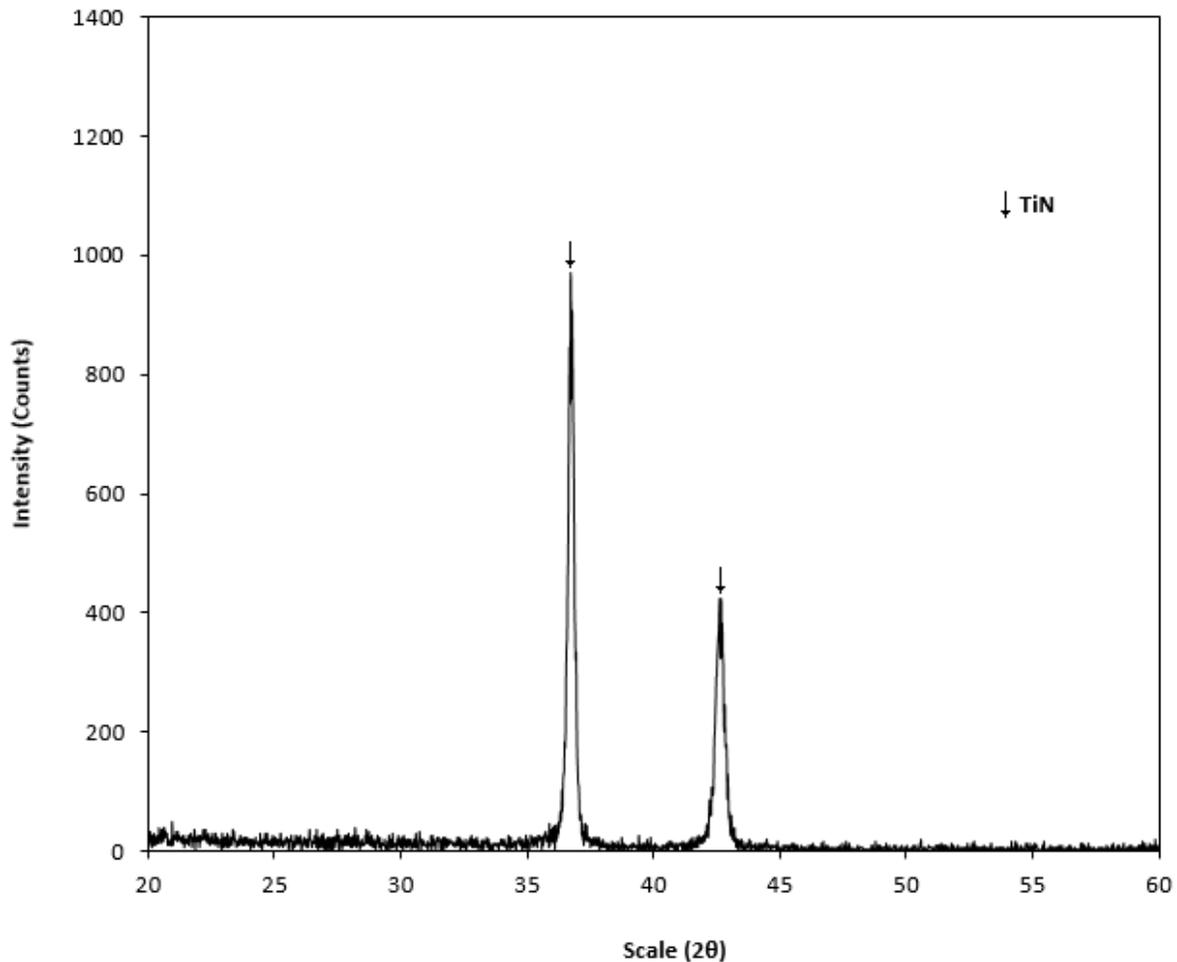


**Figura V.20.** Una micrografía (SEM) de las secciones transversales de las capas con su espectro EDS: (a) TiN/Fe<sub>2</sub>B y (b) TiN/Substrato.

Los resultados que se muestran en la **Figura V.20** (a) se observa que el cromo se puede disolver en la fase Fe<sub>2</sub>B, 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. Asimismo, se puede apreciar el titanio y el nitrógeno en la capa más externa. En la **Figura V 20** (b), los espectros de análisis EDS resultantes revelaron la presencia de titanio y nitrógeno en la capa formada sobre la superficie del sustrato. En el proceso de borurización, el carbono es desplazado a la interface de crecimiento (Fe<sub>2</sub>B/subdstrato) y, junto con el boro, forma borocementita, Fe<sub>3</sub>(B, C) como una capa separada entre Fe<sub>2</sub>B y la matriz con aproximadamente 4% en masa B correspondiente a Fe<sub>3</sub> (B<sub>0.67</sub>C<sub>0.33</sub>) (Brakman C. M., Gommers A. W. J., Mittemeijer E. J., 1989). Por lo tanto, parte del boro suministrado se utiliza para la formación de borocementita.

### V.7.3. Análisis de la difracción de rayos X

La **Figura V.21** se presenta el patrón de XRD realizado sobre la superficie del acero AISI 1018 para identificar la formación de la capa de TiN. Los patrones de difracción de rayos X muestran la presencia de la fase TiN que está bien compactada.

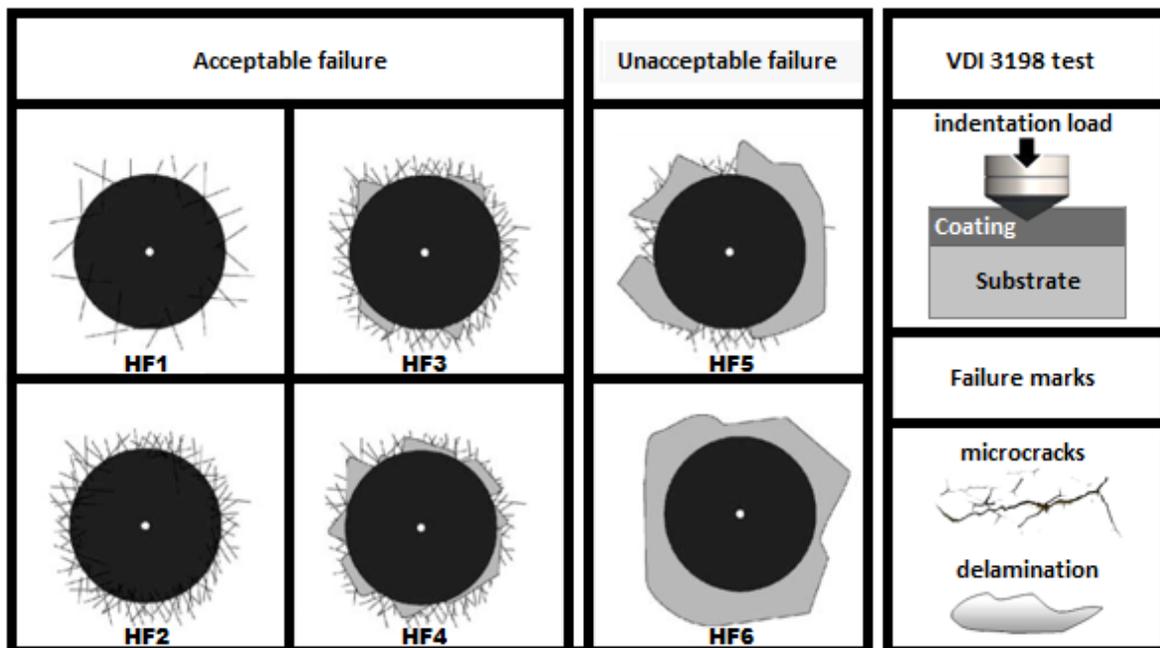


**Figura V.21.** Difractograma obtenido de un acero AISI 1018 cubierto con una capa de TiN.

### V.8. Prueba de adherencia Rockwell-C

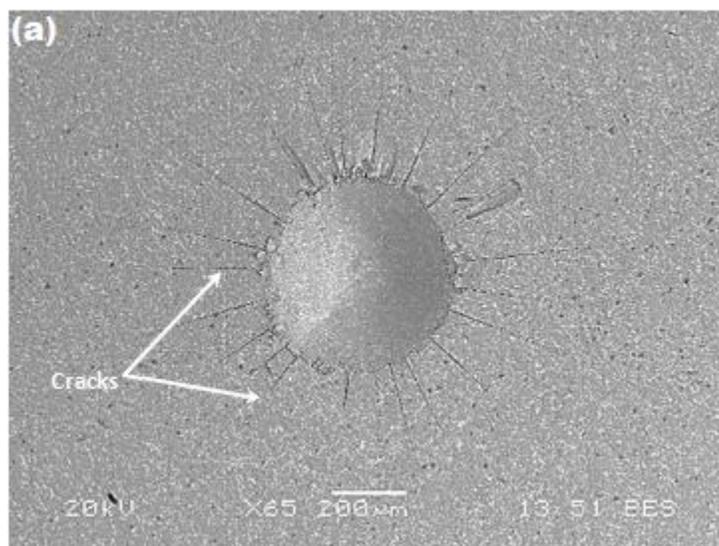
Un indentador de diamante cónico penetró en la superficie de una capa investigada, induciendo así una deformación plástica masiva del sustrato y la fractura de la capa de boruro. El daño de la capa de boruro se comparó con los mapas de calidad de la fuerza de cohesión HF1–HF6 que se muestran en la **Figura V.22**. En general, la

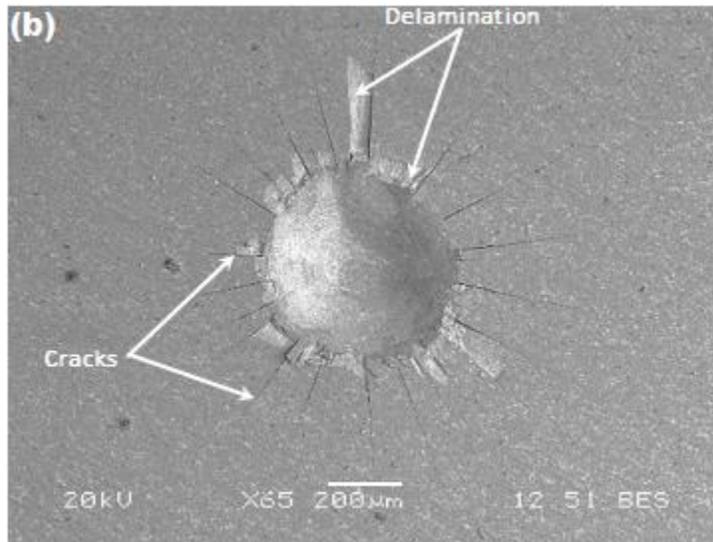
fuerza de cohesión HF1–HF4 se define como cohesión suficiente, mientras que HF5 y HF6 representan cohesión insuficiente.



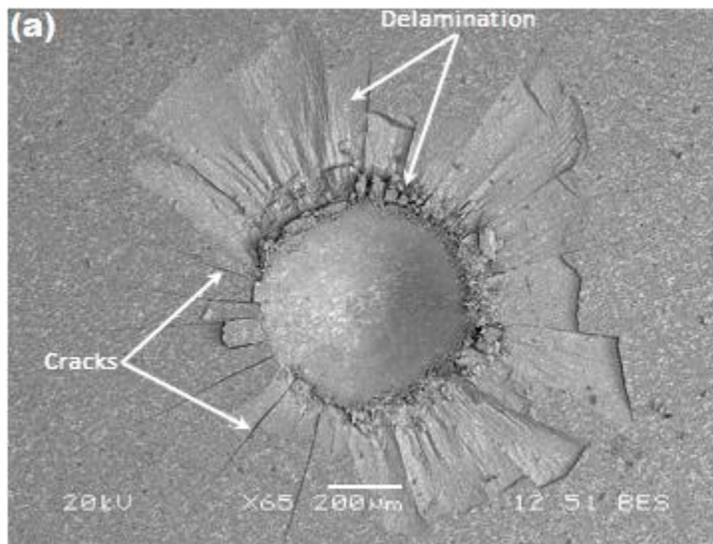
**Figura V.22.** Mapas comparativos de la prueba de cohesión de indentación Rockwell-C.

Para evaluar la cohesión de las capas de Nitruro de Titanio (TiN) y boruro de hierro ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) sobre el sustrato, las pruebas de cohesión se aplicaron en las tres muestras (TiN/sustrato,  $\text{Fe}_2\text{B}$ /sustrato y TiN/ $\text{Fe}_2\text{B}$ ). La **Figura V.23** muestra las imágenes SEM de los cráteres de indentación generados en las tres muestras endurecidas.





La **Figura V.23**. Micrografías SEM que muestran la indentación de las pruebas de cohesión VDI en las superficies de aceros AISI 1018: (a) TiN/substrato, (b) Fe<sub>2</sub>B/substrato y (c) TiN/Fe<sub>2</sub>B.



La **Figura V.23(a)** reveló la existencia de grietas radiales en el perímetro del cráter de indentación. La calidad de la fuerza de adhesión de la capa TiN/substrato obtenida se ajusta a la categoría H3. La **Figura V.23(b)** mostró la presencia de

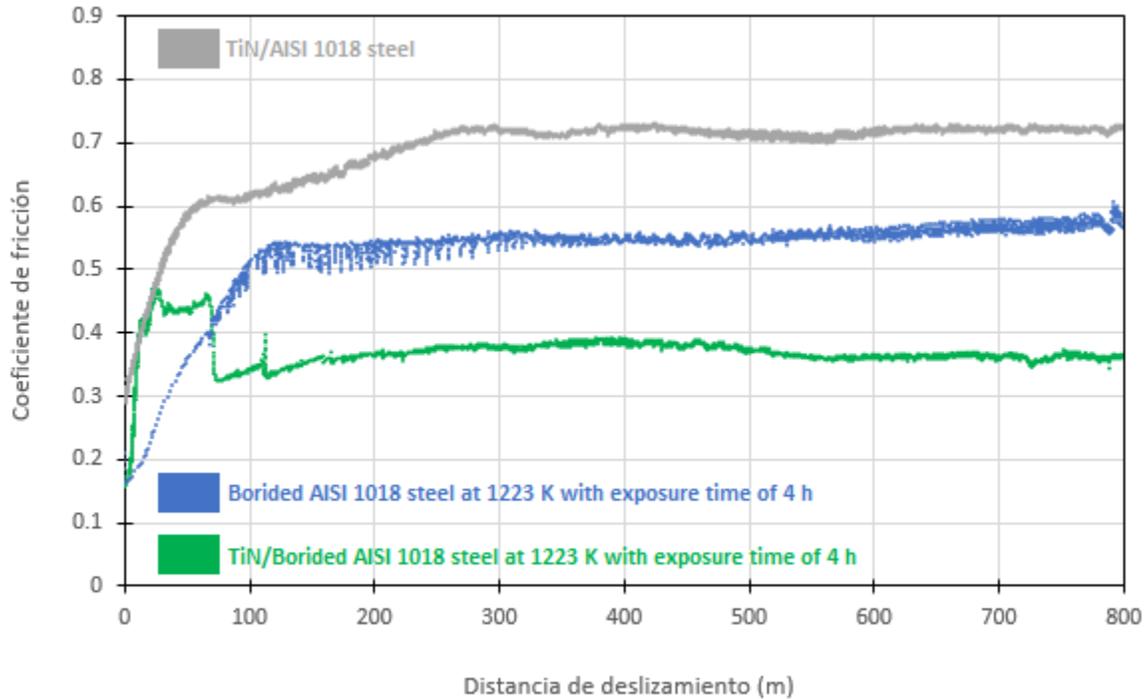
grietas y de laminación. La calidad de la fuerza de adhesión de la capa  $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrato, obtenida a 1223 K durante 4 h, es representativa de la categoría HF3. La **Figura V.23(c)** mostró la presencia de grietas y de laminación. La calidad de la fuerza de adhesión de la capa  $\text{TiN}/\text{Fe}_2\text{B}$ , es representativa de la categoría HF5. Se concluye que las capas **Figura V.23(a)** y **Figura V.23(b)** tienen suficiente cohesión. La **Figura V.23(c)** no tiene suficiente adherencia.

## V.9. Caracterización tribológica

### V.9.1. Resultado de la prueba pin-on-disc

Los ensayos pin-on-disc se realizaron en condiciones de deslizamiento en seco a temperatura ambiente utilizando un tribómetro CSM con una humedad relativa del 40%. Antes de las pruebas, las muestras se limpiaron con acetona para eliminar los contaminantes de la superficie. Las muestras ensayadas tenían forma de disco con un diámetro de 25.4 mm y un espesor de 10 mm. Todas las pruebas se llevaron a cabo para una distancia total de deslizamiento de 800 m con una velocidad de deslizamiento de 0.08 m/s y la distancia radial cubierta fue de 14 mm bajo una carga normal de 5 N. El tribómetro CSM se utilizó para determinar la magnitud del coeficiente de fricción y el desgaste cuando dos superficies se frotan.

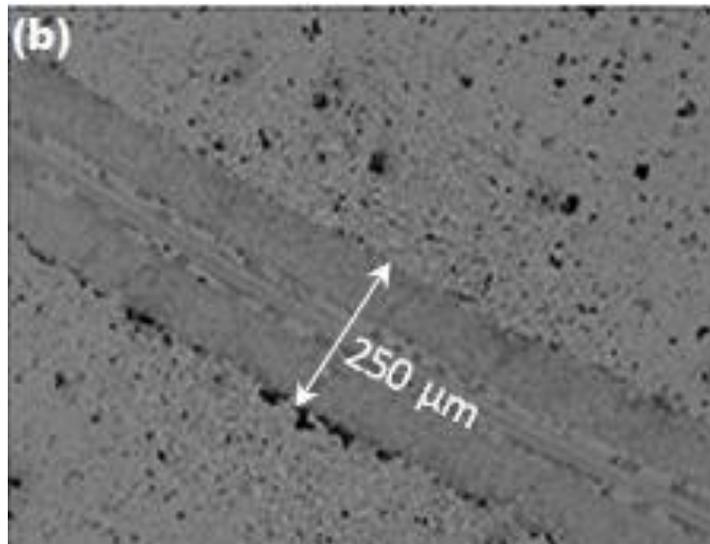
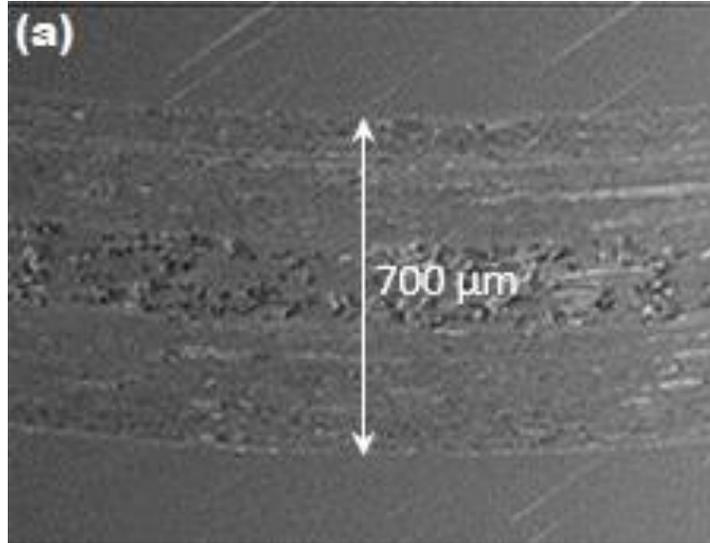
En uno de los métodos de medición se carga una esfera en la muestra de ensayo con una fuerza conocida con precisión. La esfera está montada en una palanca rígida, diseñada como transductor de fuerza sin fricción. El comportamiento de la fricción se investigó mediante la prueba de la esfera sobre disco. En la **Figura V.24** se compara el comportamiento de los coeficientes de fricción de las superficies:  $\text{TiN}/\text{substrato}$ , de la capa borurada obtenida a 1223 K durante 4 horas y  $\text{TiN}/\text{Fe}_2\text{B}$  mediante un indentador de diamante durante el deslizamiento en condiciones secas.

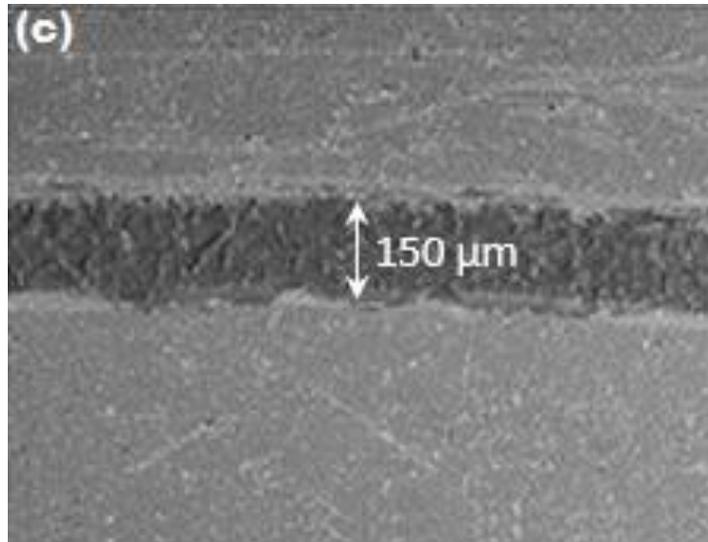


**Figura V.24.** Evolución del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento utilizando un indentador de diamante contra de: TiN/substrato, la superficie borurada del acero AISI 1018 a 1223 K durante 4 h y TiN/Fe<sub>2</sub>B.

La imagen muestra que la TiN/Fe<sub>2</sub>B presenta un coeficiente de fricción menor que Fe<sub>2</sub>B/substrato y TiN/substrato. El coeficiente de fricción medio de la muestra TiN/substrato está entre 0.612 y 0.735, Fe<sub>2</sub>B/substrato está entre 0.509 y 0.546 y para TiN/Fe<sub>2</sub>B está entre 0.341 y 0.364. Estos resultados coinciden con los obtenidos en otros trabajos. En la **Figura V.25(a)** se presenta el carril de desgaste (700 μm) para la capa TiN/substrato, se observan algunas huellas de desgaste, restos de desgaste y mecanismos de desgaste comunes como la deformación plástica que se formó en la superficie. La **Figura V.25(b)** se presenta el carril de desgaste (250 μm) para la capa Fe<sub>2</sub>B/substrato (capa borurada obtenida a 1223 K

durante 4 horas) y la **Figura V.25(c)** se presenta el carril de desgaste ( $150\ \mu\text{m}$ ) para la capa TiN/Fe<sub>2</sub>B.





**Figura V.25.** Micrografías SEM de la huella de desgaste en las superficies del acero AISI 1018: (a) TiN/substrato, (b) la superficie borurada del acero AISI 1018 a 1223 K durante 4 h y (c) TiN/Fe<sub>2</sub>B.

## V.10 Conclusiones

En este trabajo, el acero AISI 1018 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. Asimismo, La aplicación de las capas de TiN se implementa mediante tecnología PVD. (El nitruro de titanio muestra una reactividad muy baja con respecto a los metales Fe. Por lo tanto, el desgaste de la herramienta a través de la soldadura en frío se reduce significativamente. El atractivo color dorado y la especialmente alta compatibilidad del TiN en el cuerpo humano, determinan la aplicación tanto para aplicaciones decorativas como médicas).

Los puntos finales derivados del presente trabajo son los siguientes:

- Las capas de  $\text{Fe}_2\text{B}$  se formaron en acero AISI 1018. Este resultado fue confirmado por el análisis de XRD.
- La cinética de crecimiento de las capas de  $\text{Fe}_2\text{B}$  siguió una ley de crecimiento parabólico con la presencia de un tiempo de incubación de boruro independiente de la temperatura del proceso.
- Se propuso un modelo cinético simple para estimar el coeficiente de difusión de boro en  $\text{Fe}_2\text{B}$  (estado estacionario).
- Se estimó un valor de la energía de activación para el acero AISI 1018 se estimó en  $160.992 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- Se comparó la adherencia de capa para tres diferentes configuraciones: TiN/substrato,  $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrato y TiN/ $\text{Fe}_2\text{B}$ .
- Se determinó el coeficiente de difusión para tres diferentes configuraciones: TiN/substrato,  $\text{Fe}_2\text{B}$ /substrato y TiN/ $\text{Fe}_2\text{B}$ .

## 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., Elías Espinosa, M., Damián Mejía, O., Flores Rentería, M. A., Arenas Flores, A. & Hernández Ávila J. (2014). Investigation of boriding kinetics of AISI D2 steel. *Surface Engineering*, 30, 490-497.

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

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

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

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.

