



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL.

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

UNIDAD PROFESIONAL ZACATENCO.

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN.

**“ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL DE UNA ALEACION
BASE Fe-Cr-Ni: CINÉTICA DE CRECIMIENTO Y
CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE CAPAS
BORURADAS.”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA MECÁNICA**

PRESENTA:

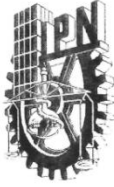
ING. OMAR ALFONSO BRAVO BARCENAS.

DIRECTOR:

DR. IVÁN ENRIQUE CAMPOS SILVA.



MÉXICO D.F. JULIO DEL 2010.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 11:00 horas del día 25 del mes de Junio del 2010 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E. S. I. M. E. para examinar la tesis de titulada:

“ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL DE UNA ALEACIÓN BASE Fe-Cr-Ni: CINÉTICA DE CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE CAPAS BORURADAS.”

Presentada por el alumno:

BRAVO

BARCÉNAS

OMAR ALFONSO

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

B	0	8	1	6	9	1
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA MECÁNICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de tesis

DR. IVÁN ENRIQUE CAMPOS SILVA

Presidente

Segundo Vocal

DR. GUILLERMO URRIOLAGOITIA CALDERÓN

Tercer Vocal

DR. JOSÉ MARTÍNEZ TRINIDAD

Secretario

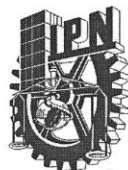
DR. ULISES FIGUEROA LÓPEZ

DR. ORLANDO SUGARREY HUERTA

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. JAIME ROBLES GARCIA





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO



CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de México, D. F., el día **02** del mes de **Julio** del año **2010** el que suscribe **Omar Alfonso Bravo Barcenas** alumno del programa de la Maestría en Ciencias en ingeniería mecánica.

Con número de registro **B081691** adscrito a la Sección de Estudios de posgrado e Investigación de la **ESIME** Unidad Zacatenco, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del

Dr. Iván Enrique Campos Silva

Cede los derechos del trabajo titulado:

**ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL DE UNA ALEACIÓN BASE Fe-Cr-Ni:
CINÉTICA DE CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE CAPAS
BORURADAS**

Al **Instituto Politécnico Nacional** para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, graficas o datos del trabajo sin permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección:

obravob0800@ipn.mx

icampos@ipn.mx

Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nombre y Firma.

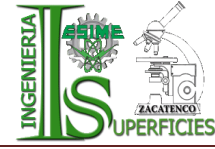
Omar Alfonso Bravo Barcenas.



RESUMEN

En el presente trabajo se avalúa la cinética de crecimiento así como la determinación del modulo de Young (E) en las fases obtenidas en una aleación base Fe-Cr-Ni sometida el tratamiento de borurización. El coeficiente de difusión del boro en las fases boruradas se determino empleando un modelo matemático que describe la evolución de crecimiento de las fases de boruros de hierro a través de la solución fundamental de la primera ley de Fick y las ecuaciones de balance de masa en las interfaces de crecimiento. El modelo asume que la difusión del boro se realiza unidireccionalmente, el crecimiento de los boruros obedece la ley de crecimiento parabólico y se consideran los tiempos de incubación de las fases boruradas sobre la superficie de los especímenes. También se utilizo la técnica de microindentacion Knoop para la determinación del modulo de Young (E). El método de endurecimiento superficial se realizo por borurización en polvo. La obtención de las fases Fe_2B y FeB se llevo a cabo a temperaturas de 1123, 1173, 1223 y 1273 K con tiempos de 2, 4, 6, 8 y 10 h por cada temperatura empleando un contenedor en donde se colocaron los especímenes en polvo ekabor (aproximadamente con 76 Wt % boro) se introducían a una mufla convencional. Este tipo de aleaciones son ampliamente utilizadas en la industria alimenticia (contenedores, sellos mecánicos) también se emplean en implantes médicos. Debido a que con este tratamiento se mejoran propiedades mecánicas tales como la resistencia al desgaste, a la corrosión y abrasión es por eso el interés de realizar dicho estudio.

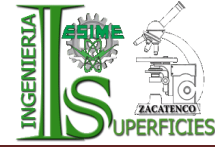
Para la caracterización mecánica se utilizo la técnica de microindentacion knoop para encontrar el modulo de Young (E) de las fases obtenidas mediante el tratamiento, esta técnica se aplico en los especímenes de las temperaturas de 1173, 1223 y 1273 K con tiempos de 6, 8 y 10 h indentando en las fases Fe_2B y FeB homogéneas para obtener el modulo de Young en cada una de las fases.



ABSTRAC

The growth kinetics and fracture toughness of the FeB and Fe₂B iron boride layer has been evaluated in this study on Fe-Cr-Ni steel surfaces. The boron diffusion coefficient of the borided phase was calculated with the second Fick's law and with the mass balance equation at the growth interphases, considering that borided layers obey the parabolic growth law. Also, four models considering the Palmqvist type cracking regime were employed for the evaluation of the fracture toughness on boride layers. The paste boriding process was carried out at temperatures of 850, 900, 950 and 1000 °C, with exposure times of 2, 4, 5, 6, 8 and 10 h, using 4 mm of boron carbide paste thickness at the surface of the samples. FeB and Fe₂B monolayer with a saw-toothed morphology at the growth interphase was obtained due to the absence of alloying elements, such as Cr, Ni, Mo, V, W, in the substrate and a low boron potential at material surface.

The mechanical characterization of the borided layers was carried out in two stages: the first, consisted of determining the influence of the experimental parameters (time and temperature treatment) in the FeB and Fe₂B phase hardness; Knoop micro-hardness tests were carried out at a 1.9 N constant load modifying the micro-indentation distances from the surface as a function of the thickness of the borided layers and the diagonal size impression. On the other hand, in the second stage, the fracture toughness was experimentally determined by means of induced-fracture indentation using the Palmqvist type cracking, with samples boronized at a constant time of 8 h for each of the treatment temperatures, and varying micro-indentation distances and applied loads in 1.9, 2.9, 4.9, and 9.8 N.



AGRADECIMIENTOS

- ✓ A Iván Campos, que con su amistad, paciencia y enseñanza me llevó tan lejos e hizo posible esta tesis.
- ✓ A Ulises Figueroa por ser un gran maestro y amigo.
- ✓ A José Trinidad, Orlando Susarrey y a la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica unidad Zacatenco del Instituto Politécnico Nacional por ser parte determinante para finalizar este proyecto.
- ✓ Justo Paniagua y a todo el Departamento de Metalurgia de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco por el privilegio de haber trabajado y aprendido de ellos.
- ✓ Al CONACYT, al Posgrado de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Azcapotzalco del Instituto Politécnico Nacional por haber sido parte fundamental en mi formación académica.
- ✓ A todos mis seres queridos y amigos que de un modo u otro hacen que siga
A mis amigos y compañeros, Aníbal, Amado, Martín y Armando, por una bonita amistad y tantas horas de estudio.



ÍNDICE

Lista de figuras.

Lista de tablas.

Nomenclatura.

Resumen.

Abstract.

Introducción.

Antecedentes.

Justificación.

Objetivo general.

Objetivos Específicos

Metodología.

Capítulo 1.- Estado del arte.

1.1 Borurización solida.

1.2 Conceptos pasta-polvo.

1.3 Diagrama de fase hierro-boro.

1.4 Propiedades mecánicas-físicas y químicas de los boruros de hierro.

1.5 Influencia de los elementos de aleación en e l crecimiento de los boruros de hierro.

1.6 Aplicaciones de una aleación base Fe-Cr-Ni.



Capítulo 2.- Cinética de crecimiento y microdureza Knoop de las capas FeB y Fe₂B formadas sobre una aleación base Fe-Cr-Ni.

2.1 consideraciones del modelo de difusión.

2.1.1 condiciones iniciales y a la frontera del problema de difusión.

2.2 Ecuación de balance de masa.

2.3 Caracterización mecánica por microindentación Knoop para la determinación del modulo de Young de los boruros de hierro.

Capítulo 3.- Diseño experimental.

3.1 Tratamiento termoquímico de borurización en polvo de una aleación base Fe-Cr-Ni.

3.2 Caracterización de las capas boruradas.

3.2.1 Microscopia óptica (MO).

3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).

3.2.3 Espectrometría de energía dispersiva (EDS).

3.2.4 Difracción de rayos X (XRD).

3.2.5 Ensayo de microdureza Knoop en las capas boruradas FeB/Fe₂B

Capítulo 4.- Resultados y discusiones.

Capítulo 5.- Conclusiones.

5.1 recomendaciones para trabajos futuros.

Anexo A.

Anexo B.

Anexo C.

Referencias bibliográficas

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama de fases Hierro – Boro [17].

Figura 1.2 Estructura de la fase FeB proyectada en el plano cristalográfico (010).

○ = átomos de Fe en 1/4b; ● = átomos de Fe en 3/4b; ○ = átomos de B en 1/4b;
● = átomos de B en 3/4b.

Figura 1.3 Estructura Fe₂B proyecta en el plano cristalográfico (001). ○ = átomos de Fe en 1/4c; ● = átomos de Fe en 3/4c; ● = 3 átomos de B en 0, 1/2, 1c.

Figura 1.4 Tipos de capas boruradas.

Figura 1.5. Vista transversal de un acero borurado AISI 1045 donde se observa una capa Fe₂B con morfología aserrada. Temperatura 1273 k con 8 h de exposición. 50X.

Figura 1.6. Interfases planas de un acero AISI 316L borurado. Temperatura de borurización de 1000°C con 8 horas de exposición.

Figura 1.7 Componentes sometidos al proceso de borurización, a) cojinetes, b) émbolos para la industria del vidrio, c) accesorios de tuberías, y d) alavés de turbinas.

Figura 2.1 Perfil de concentración del boro en la capa Fe₂B formada sobre una configuración cilíndrica.

Figura 3.2 Colocación del contenedor de acero inoxidable 304L en la mufla.

Figura 3.3 a) Seccionamiento de las probetas (Cortadora de precisión con disco diamantado LECO VC-50). b) Encapsulamiento de las probetas en caliente c) Proceso de desbaste d) Proceso de pulido e) Observación y determinación de espesores de capa.



Figura 3.11 Características básicas de un típico experimento de XRD

Figura 3.12 Interacción constructiva entre rayos X y el material cristalino. Dicha interacción sucede en ángulos que satisfacen la ley de Bragg.

Figura 3.13 Resultados del XRD De la aleación base Fe-Cr-Ni; temperatura de 1000 °C con tiempo de 8 h. también se muestra los planos cristalográficos en que se llevo a cabo la borurización.

Figura 3.14 Microdurómetro HVS-1000.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Agentes borurantes y su composición empleados en diferente procesos que tratan con reacciones químicas.

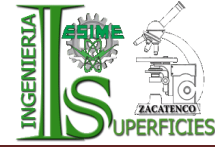
Tabla 1.2 Propiedades de los agentes borurantes en estado sólido.

Tabla 1.3 Agentes borurantes EKABOR™.

Tabla 1.4 Propiedades químicas y mecánicas de los boruros de hierro [14, 15, 19].

Tabla 3.1 Espesores de la capa de boruro de hierro Fe₂B en función de los tiempos y temperaturas de tratamiento.

Tabla 3.2 Espesores de la capa de boruro de hierro Fe₂B en función de los tiempos y temperaturas de tratamiento, obtenidos por GDOES.



NOMENCLATURA

k - Constante de difusividad

u - Espesor de la capa de boruro de hierro

t - Tiempo

α - Distancia Interplanar

N - # átomos/plano

Γ - Probabilidad de un evento exitoso

J - Flujo de átomos

C - Concentración

$\frac{\partial C}{\partial x}$ - Gradiente de concentración

D - Coeficiente de difusión

D_o - Constante de difusividad

$C_{Fe_2B}(u, t)$ - Concentración de boro a un espesor “ u ” durante un tiempo “ t ”

D_{Fe_2B} - Coeficiente de difusión de boro

erf - Función error Gaussiana

A - Solvente

B - Solute

β - Relación de volumen específico entre el substrato y Fe_2B

C_s - La concentración de boro en la superficie

C_{eFe_2B} - La concentración de boro en la interfase Fe_2B /austenita

C_{iFe_2B} - La concentración de boro en la interfase austenita/ Fe_2B

C_o - La concentración inicial de boro en el substrato

ΔG - Energía libre de Gibbs

T - Temperatura



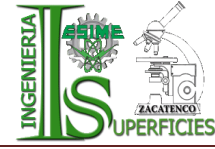
INTRODUCCIÓN

El tratamiento termoquímico de borurización es relativamente un proceso nuevo pero ha encontrado una gran aceptación debido a su principal ventaja que es la alta resistencia al desgaste sobre los demás tratamientos termoquímicos superficiales además de que es un proceso fácil de aplicar en la superficie de diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas es por eso el gran interés de aplicar este proceso en diferentes aplicaciones industriales.

El tratamiento termoquímico de borurización es un método alternativo para la modificación de superficies en materiales ferrosos y no ferrosos esto a través de la difusión de boro y en consecuencia la formación de dos fases boruradas del tipo $(Fe,M)B$ y $(Fe,M)_2B$, en donde M corresponde a los elementos aleantes presentes en el sustrato de nuestra muestra y que se difunden en las capas boruradas de nuestra aleación. Debido a la alta dureza obtenida por este tratamiento superficial (alrededor de 2000 Hv) en comparación con tratamientos termoquímicos superficiales como la nitruración, cementación, carburización y carbunitración, es necesario realizar el análisis de las propiedades mecánicas, físicas y químicas de las capas de boruros de hierro obtenidas en la superficie de nuestra aleación.

Las aleaciones y fundiciones expuestas al tratamiento de borurización son resistentes al desgaste, abrasión y corrosión debida a su extrema dureza en la superficie además que disminuye el riesgo por emisiones contaminantes en comparación de tratamientos que requieren de baño en sales. Siendo aplicables en sistemas neumáticos componentes de maquinas para procesar plástico (dados de extrucción, cuchillas de molinos), rodamientos y cojinetes para bombas de extracción de petróleo y componentes de maquinaria textil.

El estudio de la cinética de crecimiento de las capas boruradas ha sido de gran interés en los últimos 20 años la importancia de dicho estudio permite la



optimización y automatización del proceso de borurado en polvo, donde conociendo las condiciones experimentales del proceso (esencialmente tiempo, temperaturas de tratamiento y espesor de capa), es factible predecir los valores de los coeficientes de difusión del boro en las fases FeB y Fe₂B [1-4].

Diversos modelos de transferencia de masa han sido propuestos para la determinación del coeficiente de difusión del boro en las fases boruradas [5-8]. En la mayoría de estos modelos se considera que el perfil de concentración del boro para el crecimiento de una o más fases es lineal, siendo constantes las concentraciones de boro en las interfaces de crecimiento y en la superficie del sustrato. En todo momento del proceso de borurización se alcanzan las condiciones de equilibrio termodinámico y el crecimiento de las capas obedece la ley de crecimiento parabólico $u = 2k t$. Es importante mencionar que el coeficiente de difusión es obtenido a través de la ecuación de balance de masa en las interfaces de crecimiento, siendo dependiente de la constante de crecimiento parabólico k .

Igualmente, la influencia de la temperatura de tratamiento en la movilidad del boro en las fases boruradas se establece en términos de la ecuación de Arrhenius. Sin embargo, es necesario establecer que el valor del coeficiente de difusión obtenido [5-9], además de estar en función de la temperatura a la que se realice la borurización es susceptible a los criterios de medición experimental de la capa borurada, lo que genera incertidumbre en la información obtenida y obliga a realizar un proceso de medición estadísticamente confiable.

El presente trabajo de investigación determina, por una parte, el coeficiente de difusión del boro en las fases FeB/Fe₂B para la aleación base Fe-Cr-Ni borurada, empleando un modelo matemático que describe la evolución de crecimiento de las fases de boruros de hierro, a través de la ecuación de balance de masa en las interfaces de crecimiento. El modelo asume que la difusión del boro se realiza en

forma unidireccional y el crecimiento de los boruros obedece la ley de crecimiento parabólico.

De igual forma en esta investigación se realiza el ensayo de micro dureza knoop esto con el fin de determinar un perfil de durezas así como el modulo de elasticidad (E). Este ensayo es utilizado en particular para materiales muy frágiles o laminas delgadas. Su funcionamiento se basa en presionar con una pequeña carga, sobre la superficie de un material un indentador de diamante de forma piramidal [9, 10-11, 12] (fig. 1).

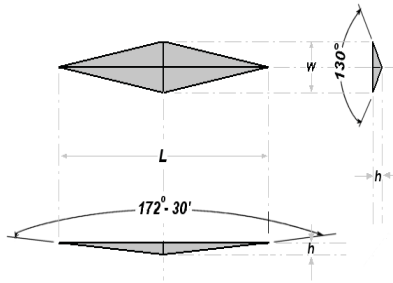


Fig. 1 Ángulos del indentador Knoop.

El valor de la micro dureza Knoop (HK) se determina con la ecuación:

$$HK = 14.2 \frac{F}{D^2}$$

Donde: F es la carga en kilogramos y D es la longitud de la diagonal larga en milímetros, de la marca resultante y esta se observa con ayuda de un microscopio.

Módulo de elasticidad. Se denomina módulo de elasticidad a la razón entre el incremento de esfuerzo y el cambio correspondiente a la deformación unitaria; es una medida de la rigidez inherente del material; existen pruebas de tensión y compresión para determinarlo. Y en base a esto se desarrollo un método para evaluarlo fácilmente con relación a los ensayos de micro dureza Knoop con buena precisión. El método se basa en la medición de la recuperación elástica de la superficie en las marcas resultantes de la prueba de micro dureza Knoop, se



conoce la relación longitud-ancho del penetrador Knoop, sin embargo en la marca resultante la recuperación elástica reduce la longitud de la diagonal más corta, mientras que la diagonal más larga sigue siendo relativamente poco afectada, y esta recuperación depende de la dureza relacionada con el módulo de elasticidad.

ANTECEDENTES

La historia de la borurización comienza en el año de 1895 cuando H. Moissan [15] sugirió que los aceros se podrían ser borurados. Posteriormente, en Rusia se llevo a cabo la primera aplicación de un tratamiento de difusión de boro empleado en maquinaria de perforación de pozos profundos actualmente, es posible producir boruros en la superficie de diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas.

La borurización ha sido implementada en México a partir del año de 1997. La automatización y optimización del proceso de borurado representa un área de oportunidad para su aplicación en la industria de tratamientos termoquímicos en México en el presente trabajo se realizo la borurización en polvo de carburo de boro ya que su ventaja radica en altos volúmenes de trabajo y en los tratamiento selectivos. El polvo consta de B_4C (aproximadamente 76% en peso de boro) y activadores en donde es posible controlar el potencial químico de boro esto realizando una mezcla de polvo nuevo con reutilizado.

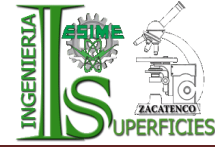
Los primeros aceros endurecidos bajo el método de borurización en México, fueron aceros comerciales principalmente en la industria de herramientas de corte, maquinaria, para la construcción y en la industria alimenticia dentro de la caracterización mecánica realizada en la superficie de los substratos expuestos al tratamiento termoquímico, se determinaron inicialmente el comportamiento al desgaste e impacto, la evaluación de la tenacidad a la fractura por microindentación vickers, e incluso la cinética de crecimiento de las fases boruradas con tiempos y temperaturas variables de tratamiento.



Diversos modelos de transferencia de masa han sido propuestos para la determinación del coeficiente de difusión del boro en las fases boruradas [5-8]. En la mayoría de estos modelos se considera que el perfil de concentración del boro para el crecimiento de una o más fases es lineal, siendo constantes las concentraciones de boro en las interfaces de crecimiento y en la superficie del sustrato. En todo momento del proceso de borurización se alcanzan las condiciones de equilibrio termodinámico y el crecimiento de las capas obedece la ley de crecimiento parabólico $u = 2k t$. Es importante mencionar que el coeficiente de difusión es obtenido a través de la ecuación de balance de masa en las interfaces de crecimiento, siendo dependiente de la constante de crecimiento parabólico k .

Igualmente, la influencia de la temperatura de tratamiento en la movilidad del boro en las fases boruradas se establece en términos de la ecuación de Arrhenius. Sin embargo, es necesario establecer que el valor del coeficiente de difusión obtenido [5-9], además de estar en función de la temperatura a la que se realice la borurización es susceptible a los criterios de medición experimental de la capa borurada, lo que genera incertidumbre en la información obtenida y obliga a realizar un proceso de medición estadísticamente confiable.

Dentro de los últimos trabajos en el proceso de borurización, las técnicas de lógica difusa, modelación por redes neuronales y sistemas neuro-difusos han sido implementadas [2,16]. Principalmente, estos estudios se basan en determinar la cinética de crecimiento de capas boruradas tipo Fe₂B en aceros estructurales AISI 1045 y 1018, donde los espesores de capa dependen de los tiempos de tratamiento y los espesores de pasta de carburo de boro empleados en el proceso. Los resultados obtenidos por ambas técnicas y confrontados con resultados experimentales del espesor de la capa Fe₂B, indican una precisión del 97% aproximadamente.



Por otro lado se han establecido modelos que describen la movilidad del boro en bicapas de boruros de hierro tipo FeB/Fe₂B formadas en la superficie de aceros grado herramienta AISI M2, evaluando en forma alternativa, la movilidad del boro en la zona de difusión de este acero [4,17].

Por otro lado es mínima la investigación que se ha realizado sobre la caracterización mecánica por micro indentación knoop en donde se realizaron los perfiles de dureza y se obtuvo el modulo de elasticidad (E) de las fases FeB y Fe₂B. El autor en [13] propone que el modulo de elasticidad (E) es razón entre el incremento de esfuerzo y el cambio correspondiente a la deformación unitaria; es una medida de la rigidez inherente del material; existen pruebas de tensión y compresión para determinarlo. Y en base a esto se desarrollo un método para evaluarlo fácilmente con relación a los ensayos de micro dureza Knoop con buena precisión. El método se basa en la medición de la recuperación elástica de la superficie en las marcas resultantes de la prueba de micro dureza Knoop, se conoce la relación longitud-ancho del penetrador Knoop, sin embargo en la marca resultante la recuperación elástica reduce la longitud de la diagonal más corta, mientras que la diagonal más larga sigue siendo relativamente poco afectada, y esta recuperación depende de la dureza relacionada con el módulo de elasticidad.



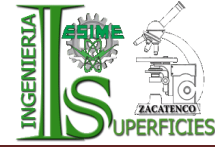
JUSTIFICACIÓN

En la actualidad existe una gran tendencia por parte de la industria metal-mecánica, automotriz, cementera del país a utilizar el proceso de borurización en polvo para obtener mejores propiedades en los materiales tratados por dicho proceso tales como resistencia al desgaste, abrasión y a la corrosión, en comparación con tratamientos superficiales tradicionales como la nitruración, el cementado o la descaburización.

La borurización en polvo además de ser un proceso relativamente sencillo y económico comparado con otros métodos de borurización disminuye el riesgo de emisiones en comparación con tratamientos que requieren baño en sales por ello este proceso sin lugar a dudas promete ser un avance tecnológico en el tratamiento de materiales ferrosos y no ferrosos.

Es por eso la importancia de automatizar y optimizar el proceso estableciendo los parámetros que afectan el crecimiento de las capas Fe_2B o Fe_2B+FeB como, temperatura (T), tiempo (t) y potencial de boro del medio borurante el cual se mantiene constante en la superficie del material, para así lograr obtener las propiedades optimas de dichas capas. Así como ha sido importante el desarrollo de este proceso en el ámbito industrial, varios autores como I. Campos *et al.*[17] para borurización en pasta y Brakman *et al.* [18] para borurización en polvo, han generado nuevas propuestas de modelación matemática para el estudio de la cinética de crecimiento de las capas boruradas Fe_2B o Fe_2B+FeB considerando una difusión unidireccional.

En este proyecto de investigación se desarrollo un modelo matemático para la estimación de los coeficientes de difusión de las capas Fe_2B y FeB generadas en la superficie de una aleación base Fe-Cr-Ni por el método de borurización en polvo, utilizando la solución clásica de la primera ley de fick y las ecuaciones de



balance de masa en las interfaces de crecimiento. Además el modelo de difusión lo aplicamos para validar los espesores de capas obtenidos experimentalmente esto para lograr la optimización y automatización del tratamiento termoquímico.

Finalmente mediante la técnica de microindentación knoop se desarrollaron perfiles de dureza esto para visualizar el cambio de dureza desde la superficie tratada hasta el substrato del material, también se realizaron indentaciones en las zonas homogéneas de las capas Fe_2B y FeB para evaluar el modulo de Young (E) de ambas fases.

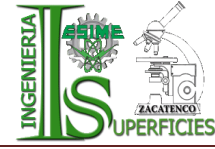


OBJETIVO GENERAL

Evaluación de la cinética de crecimiento y caracterización mecánica de capas boruradas obtenidas en la superficie de una aleación base Fe-Cr-Ni empleando un modelo de transferencia de masa así como la solución clásica de la primera ley de Fick y la técnica de microindentación knoop para la determinación del coeficiente de difusión de las capas Fe_2B y FeB , así como la evaluación del modulo de elasticidad para ambas capas.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

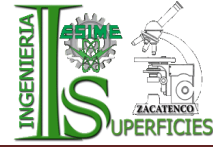
- a) Determinar el crecimiento de las capas de boruros de hierro Fe_2B y FeB formadas en la superficie de una aleación base Fe-Cr-Ni, desarrollando un modelo matemático en función de los parámetros experimentales como son la temperatura, tiempo y potencial de boro el cual permanece constante en la superficie del material esto para establecer el coeficiente de difusión además de poder estimar el espesor de las capas obtenidas para optimizar y automatizar el proceso de borurización en polvo.
- b) Determinar el comportamiento mecánico de las capas boruradas Fe_2B y FeB empleando la técnica de micro dureza knoop para establecer un perfil de dureza y así visualizar la variación de esta propiedad a partir de la superficie hasta el sustrato.
- c) Evaluación del modulo de elasticidad de las capas bururadas Fe_2B y FeB utilizando la técnica de micro dureza knoop e indentando en la zona homogénea de las capas para ver la influencia de la temperatura y el tiempo en la determinación del modulo de elasticidad.



METODOLOGÍA

La metodología y planteamiento del presente proyecto de investigación consistió en las siguientes etapas.

- a) Evolución de la cinética de crecimiento de capas boruradas Fe_2B y FeB sobre la superficie de una aleación base Fe-Cr-Ni. El tratamiento termoquímico consistió en modificar dos parámetros experimentales tales como temperatura (850, 900, 950 y 1000 °C) y el tiempo (2, 4, 6, 8 y 10 horas) del proceso, ya que dichos parámetros inciden drásticamente en la formación del boruro de hierro sobre la superficie del material. También la evolución de los frentes de crecimiento se determinó a través de la ecuación de balance de masa en las interfaces de crecimiento, el modelo matemático permite determinar en forma cuantitativa el coeficiente de difusión del boro en las capas Fe_2B y FeB considerando una difusión unidireccional.
- b) La estimación de los espesores de las capas formadas en la superficie de la aleación borurada base Fe-Cr-Ni a temperaturas de 850-1000°C, con tiempo de 2-10 horas por cada temperatura, fueron empleados para tal propósito un microscopio óptico metalográfico marca *Olimpus GX51* y un analizador de imágenes *Image Pro-Plus V 6.0*. se realizaron 50 mediciones del espesor de las capas a lo largo de la micrografía obtenida del corte transversal de cada probeta.
- c) La caracterización físico-química de las capas boruradas Fe_2B y FeB se realizó mediante las técnicas de: difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) en un equipo Phillips de alta resolución para la identificación de los elementos de aleación y con qué intensidad están presentes en las capas boruradas, Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS por sus



siglas en ingles) en un equipo marca OXFORD de alta resolución para la determinación cualitativa de los elementos de aleación en zonas específicas de las capas boruradas.

- d) Evaluación de la dureza de las capas boruradas Fe_2B y FeB en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento (900, 950 y 1000°C a 6, 8 y 10 horas). En los ensayos se utilizó un microindentador knoop a carga constante de 0.981 N. el número de microindentaciones efectuadas varió conforme al espesor de la capa y al tamaño de la huella de indentación ya que se indento desde la superficie hasta el sustrato y así obtener un perfil de dureza knoop.
- e) Determinación y evaluación del módulo de elasticidad de las capas boruradas Fe_2B y FeB en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento (900, 950 y 1000°C a 6, 8 y 10 horas). En los ensayos se utilizó un microindentador knoop a carga constante de 0.981 N. el número de microindentaciones efectuadas en la zona homogénea de la capa fueran de 15 la distancia de indentación varió conforme al espesor de la capa y al tamaño de la huella de indentación.



CAPITULO I.

ESTADO DEL ARTE.

El capítulo I se divide en 3 secciones importantes en la primera sección se definen las generalidades así como el concepto de borurización en polvo. La segunda sección de este capítulo define las fases formadas durante la borurización en aceros, el crecimiento, morfología y propiedades tanto físicas-químicas como mecánicas de las capas boruradas por ultimo la tercera sección explica la influencia de los elementos de aleación en la formación de los boruros de hierro y las aplicaciones de una aleación base Fe-Cr-Ni.

1.1 Borurización en polvo.

La primera propuesta para la difusión de boro en un acero se realizó en el año de 1895, cuando H. Moissan [12], sugirió que los aceros podrían ser borurados. Posteriormente, en Rusia se llevó a cabo la primera aplicación de éste tratamiento, y fue empleada para la perforación de pozos profundos [13], Actualmente, es posible producir boruros apropiados en la superficie de diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas.

Usualmente, para llevar a cabo la borurización se utilizan agentes borurantes. Las mezclas más usadas son compuestos de boro en estado sólido, líquido y gaseoso. En la tabla 1.1 se enlistan los agentes borurantes conocidos y procesos, así como también los compuestos borurantes. Los procesos se basan en reacciones químicas o electroquímicas entre los compuestos y el material base que está siendo tratado.

La borurización es un tratamiento de endurecimiento superficial que se lleva a cabo en medios sólidos, líquidos y gaseosos. El propósito de este proceso es

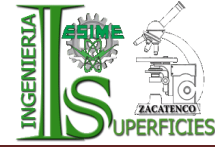


aplicarlo en la superficie de aleaciones ferrosas y no ferrosas para modificar sus propiedades químicas, físicas y mecánicas tales como la resistencia a la abrasión, desgaste, resistencia a la corrosión y límite de fatiga.

Tabla 1.1

Agentes borurantes y su composición empleados en diferente procesos que tratan con reacciones químicas.

Estado del agente borurizante.	Composición.	Proceso.
Gaseoso.	BF_3 , BCl_3 puro o con hidrogeno.	En la temperatura de tratamiento, los agentes borurantes gaseosos se distribuyen sobre las probetas calentadas por inducción o dentro de un horno.
	B_2H_6 + hidrogeno.	
	$(\text{CH}_3)_3\text{B}/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$	
Líquido.	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(+\text{NaCl}/+\text{B}_2\text{O}_3)$	Electrolisis, piezas catódicas, ánodo grafito o platino.
	HBO_2+NaF	
	Boro o compuestos de boro solido en fluoruros fundidos.	Electrolisis, piezas catódicas, ánodo formado por agentes borurantes en fluoruros fundidos.
	$\text{B}_4\text{C}(+\text{NaCl}/+\text{BaCl}_2+\text{NaBF}_4)$	Inmersión en sal fundida.
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{B}_4\text{C}$	
	Soluciones acuosas de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Calentamiento por inducción en la solución acuosa.
Sólido.	$\text{B}_4\text{C} + \text{Na}_3\text{AlF}_6 +$ silicato de etilo	Calentamiento por inducción después de la aplicación de la
	Ferroboro + Na_3AlF_6 + silicato de sodio	Pasta, necesidad de una atmósfera inerte en la cámara del horno.
	Boro amorfo (+activador)	A través del calentamiento dentro



	Ferroboro (+activador)	de una mufia. Empaquetamiento de la pieza en polvo o (parcialmente) en pasta.
	B ₄ C + activador	

Kunst y Schaaber [14] fueron los primeros en realizar estudios sobre las condiciones de borurización, usando sustancias borurantes en estado solidas. Minkevic A. N. [14], había determinado que solo se forman capas delgadas y porosas utilizando agentes borurantes en estado sólido. Kunst y Schaaber pensaban que Minkevic A. N.

[14] llego a esta conclusión debido a que utilizo agentes borurantes inadecuados, por ejemplo, boro amorfo o ferroboro con alta cristalinidad, o alto contenido de aluminio o silicio. La tabla 1.2 muestra algunas propiedades de las sustancias borurantes en estado sólido.

Tabla 1.2
Propiedades de los agentes borurantes en estado sólido.

Nombre	Formula	Peso molecular	Contenido atómico de boro (%)	Punto de fusión (°C)
Boro amorfo	B	10.82	95-97	2050
Ferroboro	---	---	17-19	---
Carburo de boro.	B ₄ C	55.29	77-28	2450

El método de la borurización en polvo consiste en introducir la pieza a borurar en una caja de acero resistente al calor, sellada, que en su interior contenga una mezcla de sales en polvo. Es un procedimiento altamente ventajoso ya que es muy fácil de llevar a cabo y de relativa seguridad, además el método no requiere la inducción en la cámara del horno de atmósfera inerte.



Comercialmente es posible encontrar polvos de carburo de boro con las siguientes composiciones:

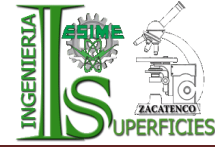
- 5% B₄C, 90% SiC, 5% KBF₄
- 50% B₄C, 45% SiC, 5% KBF₄
- 85% B₄C, 15% Na₂CO₃
- 95% B₄C, 5% Na₂B₄O₇
- 84% B₄C, 16% Na₂B₄O₇

Los agentes borurantes de mayor importancia industrial son los basados en carburo de boro activo. Se pueden adquirir en forma de polvo fino, con granos de varios tamaños, así como en pasta. Los agentes borurantes Ekabor™ se enumeran en la tabla 1.3 [15].

Tabla 1.3
Agentes borurantes EKABOR™.

AGENTE BORURANTE	TAMAÑO DE GRANO	CARACTERÍSTICAS
EKABOR™1	<150µm	Alta calidad de capa en la superficie; el polvo tiende a adherirse en la probeta después del tratamiento.
EKABOR™2	<850µm	Muy buena capa superficial; el substrato es fácil de desempacar después del tratamiento.
EKABOR™3	<1400µm	Buena capa superficial; el polvo aun tiene buenas propiedades después del tratamiento.
EKABOR™HM	<150µm	Para metales duros y piezas de pequeño calibre..
EKABOR™ Paste	.	Aplicaciones universales: inmersión, cepillado y aspersion.
EKABOR™ Ni	<150µm	Para borurización en metales base níquel.

El carburo de silicio actúa como diluyente el cual controla el flujo de boro activo; los otros compuestos actúan como activadores (substancias que inducen la reacción de boro en el substrato ferroso para la formación de una capa borurada) [16]. El espesor de la capa formada depende de cuatro factores: tiempo de



tratamiento, temperatura, composición del sustrato y el potencial de boro del compuesto (porcentaje en peso de boro atómico presente). La desventaja de este tipo de borurización, es la complicación de llevarlo a cabo con piezas de un mismo lote a diferentes condiciones de temperatura y tiempo.

1.2 Características de las capas boruradas.

La estructura de un boruro está determinada por el tamaño relativo de los átomos de boro y los del metal en el que se difunde, así como su fuerte tendencia a combinarse entre ellos. El boro es altamente soluble en metales que tienen un volumen atómico pequeño, tales como materiales aleados con hierro o hierro puro.

De acuerdo con el diagrama de fases hierro-boro (figura 1.1), se presentan dos tipos de boruros: FeB y Fe_2B , con un porcentaje de peso en boro aproximado de 16.23 y 8.83% respectivamente. La estructura cristalina para la fase FeB es ortorrómbica, y el boruro de hierro Fe_2B presenta una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (ver figuras 1.2 y 1.3).

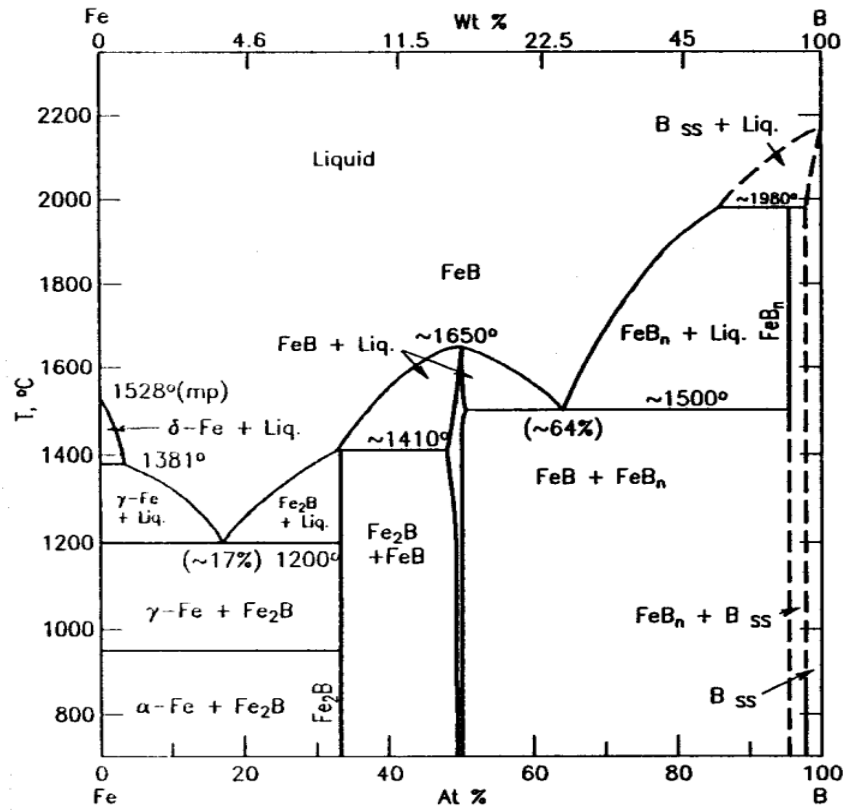


Figura 1.1 Diagrama de fases Hierro – Boro [17].

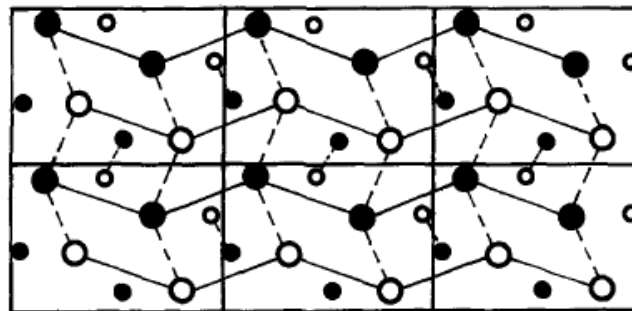


Figura 1.2 Estructura de la fase FeB proyectada en el plano cristalográfico (010).

○ = átomos de Fe en 1/4b; ● = átomos de Fe en 3/4b; ○ = átomos de B en 1/4b;
● = átomos de B en 3/4b.

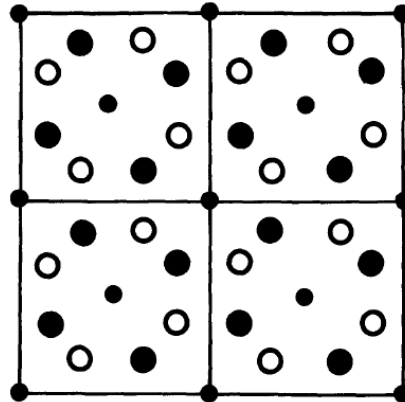


Figura 1.3 Estructura Fe_2B proyecta en el plano cristalográfico (001). \circ =átomos de Fe en $1/4c$; \bullet =átomos de Fe en $3/4c$; \bullet =3 átomos de B en $0, \frac{1}{2}, 1c$.

La formación de boruros de hierro durante el proceso de borurización consiste en dos reacciones principalmente. En primer lugar, ocurre la nucleación de las partículas de boruro de hierro en la superficie del sustrato, posteriormente se lleva a cabo un proceso difusivo en donde comienza el crecimiento de la capa en la superficie metálica. El espesor de la capa obtenida depende en gran medida, de la temperatura a la que se realice el proceso, y del tiempo de tratamiento. El crecimiento de las capas boruradas obedecen la ley de crecimiento parabólico:

$$u = 2k\sqrt{t} \quad (0.1)$$

donde:

k \equiv Constante de difusividad [$\mu m s^{-1/2}$] que depende de la temperatura.

u \equiv Espesor de la capa [μm].

t \equiv Tiempo [s] en el que se lleva a cabo el proceso.

1.2.1 Morfología de las capas boruradas.

Kunst y Schaaber [14] desarrollaron un sistema de evaluación, el cual permite identificar el tipo de capa formada en la superficie de materiales ferrosos, haciendo

hincapié, igualmente, en la morfología de la interface de crecimiento (ver figura 1.4).

Organizaron la formación de las posibles capas en diferentes grupos, de acuerdo con su composición y le asignaron una letra para identificar cada grupo.

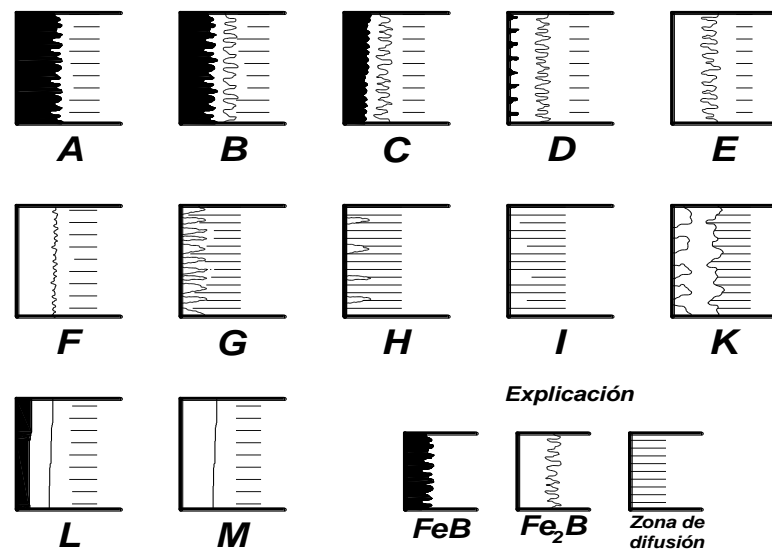


Figura 1.4 Tipos de capas boruradas.

Los tipos de capas se caracterizan de la siguiente forma:

Capa A: capa única, exclusivamente FeB.

B: capa de dos fases Fe₂B y FeB (capa completa).

C: capa de dos fases, la capa FeB es más delgada que en la capa de dos fases Fe₂B y FeB.

D: capa de dos fases, pero solo FeB aislada y aserrada.

E: única capa, exclusivamente Fe₂B, aserración más marcada.

F: única capa, fase exclusivamente Fe₂B, aserración no tan marcada.

G: capa de aserración individual de Fe₂B.

H: capa aserrada de Fe₂B más aislada.

I: zona de difusión.

K: capa degenerada.



L: capa de dos fases FeB y Fe₂B, uniformemente establecida, sin aserraciones.

M: única capa de FeB y Fe₂B, uniformemente establecida, sin aserraciones.

Este sistema de evaluación hace posible calificar la apariencia de las capas boruradas y la aplicabilidad del proceso de borurización.

1.2.2 Propiedades físicas, químicas y mecánicas de los boruros de hierro.

Los boruros de hierro son propensos a generar alta porosidad a elevadas temperaturas de tratamiento. El oxígeno, presente en la atmósfera de tratamiento, reacciona con la composición de la pasta B₄C formando CO y un óxido que obstaculiza el proceso de borurización, consumiendo el boro activo en la forma B₂O₃ [18]. El alto grado de porosidad en las capas boruradas implica un decremento en sus propiedades mecánicas, porque representan puntos de concentración de esfuerzos. Por ende, es necesario controlar la atmosfera dentro del horno de tratamiento, para evitar la formación de estos óxidos y con ello la porosidad. En la tabla 1.4 se describen otras propiedades químicas y mecánicas de los boruros de hierro.

Tabla 1.4

Propiedades químicas y mecánicas de los boruros de hierro [14, 15, 19].

Propiedades	FeB	Fe ₂ B
Densidad (g/cm ³)	6.75	7.43
Coefficiente de expansión térmica (ppm/°C)	23 en un rango de 200 a 600 °C	7.65 - 9.2 en un rango de 100 y 800 °C
Microdureza (HV)	1900 a 2200	1800 a 2000



Módulo de elasticidad (GPa)	590	285 a 295
Resistencia a la fatiga	-----	Puede incrementar un 33% para capas con espesores mayores a 40 μm (por ejemplo de 185 a 245 N/mm^2)
Otros	Incrementan la resistencia a la corrosión en materiales ferrosos sometidos a medios alcalinos y ácidos no oxidantes. Resistencia al desgaste por su baja tendencia para difundirse en frío y a su elevada dureza.	

Una de las principales ventajas de las piezas boruradas, es que alcanzan grandes valores de dureza alrededor de 2000 HV para Fe_2B , las cuales pueden representar un valor mayor que cualquier otro tratamiento termoquímico convencional (nitruración o carburización). La morfología aserrada de la capa de boruro de hierro, ayuda significativamente a incrementar la adherencia de la fase sobre el substrato del material. La combinación de un bajo coeficiente de fricción y una alta dureza contribuyen a combatir la abrasión, oxidación, adhesión y fatiga en la superficie de la pieza.

La desventaja de las piezas boruradas, es que con el aumento de la dureza y la presencia de una morfología plana en la interfase boruro/substrato, la adherencia de las capas tiende a disminuir.

1.3 Influencia de los elementos de aleación en el crecimiento de los boruros.

La morfología de las capas de boruro es intrínsecamente aserrada, acentuándose en hierro puro y aceros de bajo y medio carbono [14, 20], como se observa en la figura 1.5. Cuando el contenido de carbono en el substrato es muy alto, el espesor de las capas tiende a reducirse, debido a que los átomos de carbono no se difunden en las fases boruradas, por lo que tienden a dirigirse hacia la matriz del

substrato, formando así una zona de difusión justo por debajo de la capa. Elementos como el níquel y cromo, en concentraciones mayores al 9 y 6% de peso en masa respectivamente, favorecen la formación de los boruros de hierro con interfaces planas.

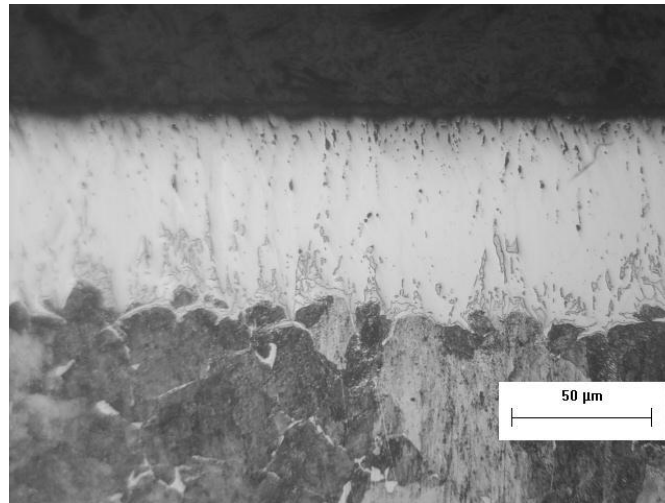


Figura 1.5. Vista transversal de un acero borurado AISI 1045 donde se observa una capa Fe_2B con morfología aserrada. Temperatura 1273 k con 8 h de exposición. 50X.

La segregación de los elementos aleantes se lleva a cabo del sustrato hacia la capa de boruros, formando compuestos intermetálicos con el boro. Los átomos de los elementos aleantes se difunden en la capa sustitucionalmente, y tienden a concentrarse en las puntas de las columnas de los boruros, ocasionando una caída en el flujo de boro activo en esta zona, por ende, las reacciones hierro-boro pierden importancia y las aserraciones decrecen progresivamente hasta formar interfases más planas (figura 1.6).

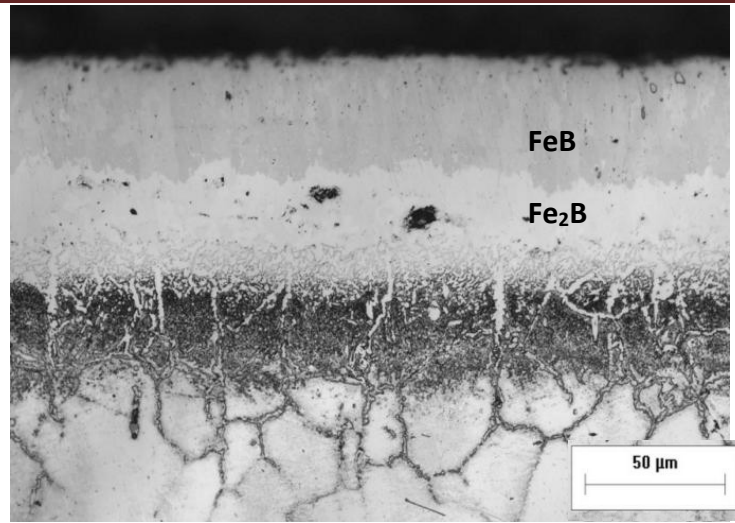
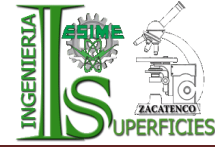


Figura 1.6. Interfases planas de un acero AISI 316L borurado. Temperatura de borurización de 1000°C con 8 horas de exposición.

Asimismo, al aumentar las concentraciones de tungsteno, molibdeno y vanadio, causan una reducción en el espesor de la capa y la formación aserrada del boruro de hierro. El contenido de vanadio de los aceros que han sido borurados no deben de exceder el 0.15% de vanadio.

El silicio es desplazado por el boro al iniciar la difusión. En el caso de aceros especiales, se puede llevar a cabo la borurización a partir de ocho horas de tratamiento, con una temperatura de 1000°C. Por otro lado, aceros con mayor contenido de silicio no son adecuados para realizar el proceso de borurización en condiciones más extremas del proceso (temperaturas y tiempos largos de tratamiento).

1.4 Aceros susceptibles a la borurización y aplicaciones.



La borurización puede ser aplicada a un amplio rango de materiales. Todos los materiales ferrosos, por ejemplo aceros estructurales, aceros de cementación, aceros templados y para herramientas (H13, D2), fundiciones de hierro en sus diversas clasificaciones conforme al contenido de carbono y morfología del grafito, hierros de alta pureza (ARMCO), y aceros sinterizados, son adecuados para llevar a cabo el proceso de borurización [14].

Bajo la amplia gama de aceros susceptibles al proceso de borurización, diversos componentes son implementados en incrementar la vida útil de los elementos de maquinarias y sustancialmente mejora la vida en servicio de las herramientas de trabajo. Asimismo, diversos componentes endurecidos por la difusión del boro son empleados en la industria del vidrio, la industria textil e industria del plástico.

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

Es de suma importancia establecer que, en aplicaciones industriales, la presencia de una sola fase Fe_2B es deseable, en comparación con una bicapa tipo FeB/Fe_2B . La presencia de un sistema $FeB-Fe_2B$, propicia la formación de grietas en la interfase de crecimiento, provocado por la diferencia en los coeficientes de

dilatación térmica¹ de ambas fases, generando esfuerzos residuales de compresión y tensión durante el crecimiento de los boruros [14].

En la figura 1.7 se observan los diferentes componentes sometidos a borurización.

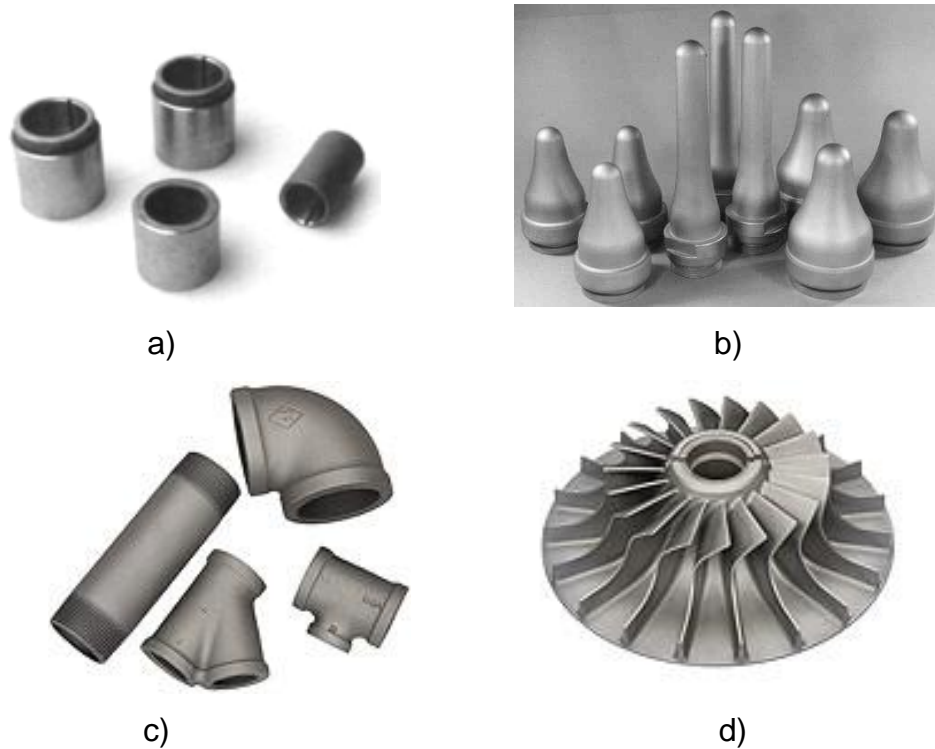
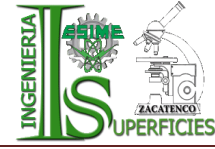


Figura 1.7. Componentes sometidos al proceso de borurización, a) cojinetes, b) émbolos para la industria del vidrio, c) accesorios de tuberías, y d) alavés de turbinas.

¹ El coeficiente de expansión térmica de la fase FeB es aproximadamente 3 veces más alta en comparación con el coeficiente de la fase Fe₂B ($23 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ versus $7.85 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$).



CAPITULO II

Cinética de crecimiento y micro indentacion Knoop de las capas FeB y Fe₂B formadas sobre una aleación base Fe-Cr-Ni.

El presente Capítulo presenta el modelo matemático utilizado para describir la cinética de crecimiento de la capas FeB y Fe₂B sobre la superficie de una aleación base Fe-Cr-Ni. El modelo de difusión emplea la ecuación de balance de masa en la interfaces de crecimiento FeB/Fe₂B y Fe₂B/substrato, considerando que el crecimiento del boruro sobre la superficie del acero obedece la ley de crecimiento parabólico $u = k \{ t^{1/2} - [t_0(T)]^{1/2} \}$

2.1 Consideraciones del modelo de difusión.

El modelo considera un sistema donde el boro es añadido a la superficie de una aleación con composición inicial C_0 . Conforme el boro es añadido a la superficie, éste es completamente usado para convertir la fase de hierro en Fe₂B y, subsecuentemente en FeB. No existe flujo de boro de las capas hacia el substrato. La distribución de la concentración del boro a lo largo de la profundidad del substrato es ilustrada en la figura 2.1. El término C_{ads}^B representa la concentración efectiva de boro, o la concentración adsorbida durante el fenómeno de transferencia de masa [1]

Las consideraciones básicas que se consideraron para el modelo de difusión son las siguientes:

(i) La cinética de crecimiento es controlado por la difusión del boro en las capas FeB y Fe₂B



- (ii) La difusión de boro sobre las capas boruradas es considerada en forma unidireccional.
- (iii) El crecimiento de las capas boruradas ocurre como consecuencia de la difusión del boro en forma perpendicular sobre la superficie del acero.
- (iv) Las concentraciones del boro se mantienen constantes en la capa durante el tratamiento termoquímico.
- (v) Las diferencias en el volumen específico por átomo para las fases FeB y Fe₂B es acomodada completamente en la dirección de difusión.
- (vi) La influencia de los elementos de aleación presentes en el acero no son tomados en cuenta.
- (vii) El perfil de concentración del boro en la capas FeB y Fe₂B es función únicamente de la posición $x(t)$.

2.1.1 Condiciones iniciales y a la frontera del problema de difusión.

Siendo que únicamente la fase Fe está presente antes del tratamiento de borurización, las condiciones iniciales y a la frontera del problema es descrito como:

$$C_{FeB} [x(t > 0) = 0] = 0; C_{Fe_2B} [x(t > 0) = 0] = 0; \quad (2.1)$$

$$\left. \begin{aligned} C_{FeB} \left\{ x \left[t = t_0^{FeB}(T) \right] = 0 \right\} &= C_{max}^{FeB} \text{ para } C_{ads}^B > 16.23 \text{ wt. \% } B, \\ C_{FeB} \left\{ x \left[t = t_0^{FeB}(T) \right] = 0 \right\} &= C_{min}^{FeB} \text{ para } C_{ads}^B < 16.23 \text{ wt. \% } B \text{ y con la fase FeB,} \\ C_{Fe_2B} [x(t = t) = 0] &= C_{max}^{Fe_2B} \text{ para } 8.83 \text{ wt. \% } B < C_{ads}^B < 16.23 \text{ wt. \% } B \text{ y} \\ &\text{sin la fase FeB,} \\ C_{Fe_2B} [x(t = t) = 0] &= C_{min}^{Fe_2B} \text{ para } C_{ads}^B < 8.83 \text{ wt. \% } B \text{ y sin la fase FeB,} \end{aligned} \right\} \quad (2.2)$$

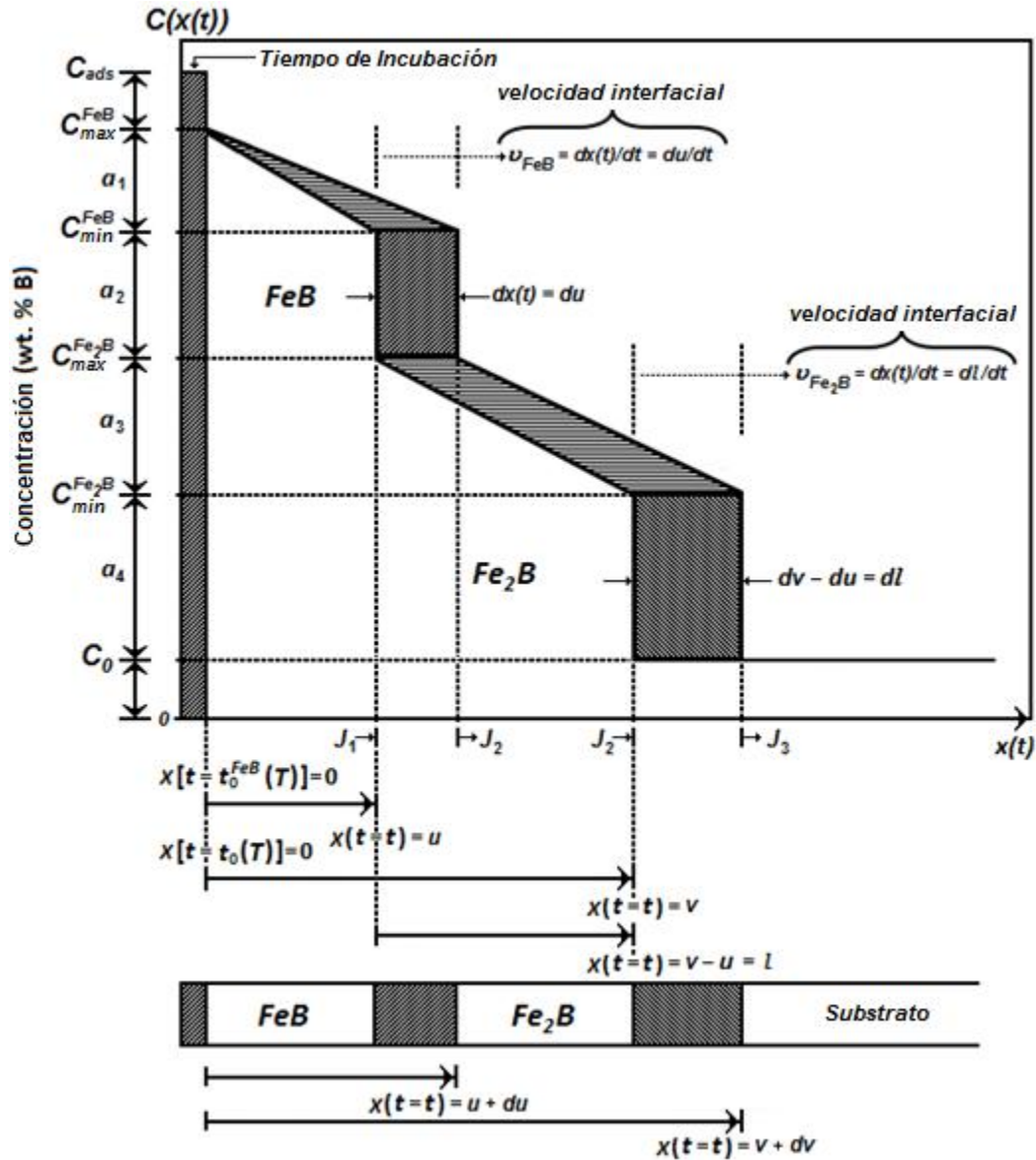


Figura 2.1 Perfil de concentración del boro en la capas FeB y Fe₂B formadas en la superficie de un acero.



$$C_{FeB} [x(t=t) = u] = C_{\min}^{FeB} \quad (2.3),$$

$$C_{Fe_2B} [x(t=t) = u] = C_{\max}^{Fe_2B} \quad (2.4),$$

$$C_{Fe_2B} [x(t=t) = v] = C_{\min}^{Fe_2B} \quad (2.5),$$

$$C_{Fe_2B} [x(t=t) = v] = C_0 \quad (2.6)$$

Donde 8.83 y 16.23 wt.% B son las composiciones del boro en las capas Fe₂B y FeB, respectivamente. El término C_{ads}^B representa la concentración efectiva de boro, o la concentración adsorbida durante el fenómeno de transferencia de masa [19]

2.2 Ecuación de balance de masa.

El fenómeno de transferencia de masa en las interfaces de crecimiento (FeB/Fe₂B y Fe₂B/substrato) es descrita por las ecuaciones de balance de masa [20]:

$$\Delta_{FeB} = a_2 du + \frac{1}{2} a_1 du = J_1 dt - J_2 dt \quad (2.7)$$

$$\Delta_{Fe_2B} = a_4 (du + dl) + a_3 du + \frac{1}{2} a_3 dl = J_2 dt - J_3 dt \quad (2.8)$$

de la figura 2.1, $a_1 = C_{\max}^{FeB} - C_{\min}^{FeB}$ es el rango de homogeneidad de la fase FeB, $a_2 = C_{\min}^{FeB} - C_{\max}^{Fe_2B}$ es la brecha de miscibilidad entre las fases FeB y Fe₂B, $a_3 = C_{\max}^{Fe_2B} - C_{\min}^{Fe_2B}$ es el rango de homogeneidad de la fase Fe₂B, $a_4 = C_{\min}^{Fe_2B} - C_0$ es la brecha de miscibilidad entre las fases Fe₂B y el solvente, y C_0 es la solubilidad



terminal del soluto intersticial. Los perfiles de concentración del boro en las capas FeB y Fe₂B son dadas por las siguientes ecuaciones:

$$C_{FeB} [x(t)] = C_{max}^{FeB} + \frac{C_{min}^{FeB} - C_{max}^{FeB}}{u} x(t) \quad (2.9)$$

$$C_{Fe_2B} [x(t)] = C_{max}^{Fe_2B} + \frac{C_{min}^{Fe_2B} - C_{max}^{Fe_2B}}{l} [x(t) - u] \quad (2.10)$$

Los flujos J_1 , J_2 and J_3 son expresados por la Primera Ley de Fick, $J = -D \{dC[x(t)] / dx(t)\}$ de la siguiente manera:

$$J_1 = D_{FeB} a_1 / u \quad (2.11)$$

$$J_2 = D_{Fe_2B} a_3 / l \quad (2.12)$$

Donde D_{FeB} es el coeficiente de difusión en la capa FeB, y D_{Fe_2B} es el coeficiente de difusión del boro en la capa Fe₂B. Asumiendo que el substrato se satura en un periodo corto de tiempo, y la solubilidad del boro es extremadamente baja en la fase del hierro γ -Fe (0.003 wt.% B), $J_3 = 0$

Sustituyendo las ecuaciones (2.11) y (2.12) en las ecuaciones (2.7) y (2.9), las ecuaciones de balance de masa en las interfaces de crecimiento son expresadas como:

$$(a_2 + a_1 / 2) \frac{du}{dt} = D_{FeB} \frac{a_1}{u} - D_{Fe_2B} \frac{a_3}{l} \quad (2.13)$$

$$(a_4 + a_3) \frac{du}{dt} + (a_4 + a_3 / 2) \frac{dl}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{a_3}{l} \quad (2.14)$$

Las ecuaciones de continuidad (2.13) y (2.14) pueden ser reescritas como:

$$\frac{du}{dt} = D_{FeB} P_1 \frac{1}{u} - D_{Fe_2B} P_2 \frac{1}{l} \quad (2.15)$$

$$\frac{dl}{dt} = D_{Fe_2B} P_3 \frac{1}{l} - D_{FeB} P_4 \frac{1}{u} \quad (2.16)$$

$$\text{Con } P_1 = \frac{a_1}{a_2 + a_1/2}, P_2 = \frac{a_3}{a_2 + a_1/2}, P_3 = a_3 \frac{a_3 + a_4}{a_4 + a_3/2} \left(\frac{1}{a_3 + a_4} + \frac{1}{a_2 + a_1/2} \right), \text{ y}$$

$$P_4 = \frac{a_3 + a_4}{a_4 + a_3/2} \left(\frac{a_1}{a_2 + a_1/2} \right)$$

Para la ecuación (2.15) y (2.16) es difícil encontrar una solución general en función del tiempo. Sin embargo, existen varios caminos para resolverla. Suponiendo que las soluciones son del tipo:

$$u = k_{FeB} t^n \quad (2.17)$$

$$l = k_{Fe_2B} t^m \quad (2.18)$$

k_{FeB} y k_{Fe_2B} son las constantes de crecimiento de cada capa, u es el espesor de capa FeB, l es el espesor de capa Fe₂B, n y m son potencias finitas sobre t .

Sustituyendo las ecuaciones (2.17) y (2.18) en las ecuaciones (2.15) y (2.16) se obtiene:

$$nk_{FeB}t^{n-1} = D_{FeB} \frac{P_1}{k_{FeB}} t^{-n} - D_{Fe_2B} \frac{P_2}{k_{Fe_2B}} t^{-m} \quad (2.19)$$

$$mk_{Fe_2B}t^{m-1} = D_{Fe_2B} \frac{P_3}{k_{Fe_2B}} t^{-m} - D_{FeB} \frac{P_4}{k_{FeB}} t^{-n} \quad (2.20)$$

Las condiciones deben ser satisfechas adoptando las siguientes identidades:

$$n-1 = -n = -m \quad (2.21)$$

$$m-1 = -m = -n \quad (2.22)$$

obteniendo $n=1/2$ y $m=1/2$, entonces las ecuaciones (2.17) y (2.18) son expresadas como:

$$u = k_{FeB} t^{1/2} \quad (2.23)$$

$$l = k_{Fe_2B} t^{1/2} \quad (2.24)$$



Para capas suficientemente anchas, estas ecuaciones producen resultados satisfactorios con respecto a los datos experimentales. Así mismo, de la figura 2.1, es claro que la capa FeB y el espesor total de capa son medidas a partir de una referencia fija. Entonces, para un proceso de difusión controlado, la ecuación (2.23) es expresada como:

$$u = k_{FeB} \left(t - t_0^{FeB}(T) \right)^{1/2} \quad (2.25)$$

$t_0^{FeB}(T)$ es el tiempo de incubación del boruro FeB en función de la temperatura de borurado, y $\left(t - t_0^{FeB}(T) \right)^{1/2}$ es definido como el tiempo efectivo de crecimiento de la capa FeB [21].

De la misma manera, el crecimiento total de las capas (FeB + Fe₂B) es expresado como $v = k \left(t - t_0(T) \right)^{1/2} = (k_{FeB} + k_{Fe_2B}) \left(t - t_0(T) \right)^{1/2}$ donde v es el espesor total de la capa borurada, t es el tiempo de tratamiento, $t_0(T)$ es el tiempo de incubación asociado con el espesor total de la capa borurada, y k es la constante de crecimiento parabólico para el espesor total de la capa borurada.

De la ecuación (2.24), l es definido como:

$$l = v - u = k \left(t - t_0(T) \right)^{1/2} - k_{FeB} \left(t - t_0^{FeB}(T) \right)^{1/2} \quad (2.26)$$

donde $t_0^{FeB}(T) > t_0(T)$.

Basado en las consideraciones mencionadas anteriormente, los coeficientes de difusión del boro en las capas FeB y Fe₂B, D_{Fe_2B} y D_{FeB} , pueden ser expresados utilizando las ecuaciones (2.13) y (2.14) como sigue:

$$D_{Fe_2B} = \frac{l}{a_3} \left[(a_4 + a_3 / 2) \left(\frac{du}{dt} + \frac{dl}{dt} \right) + (a_3 / 2) \left(\frac{du}{dt} \right) \right] \quad (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) \quad (2.27)$$

$$D_{FeB} = \frac{u}{a_1} \left[(a_4 + a_3 / 2) \left(\frac{du}{dt} + \frac{dl}{dt} \right) + (a_3 / 2 + a_2 + a_1 / 2) \left(\frac{du}{dt} \right) \right] \quad (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) \quad (2.28)$$

Los parámetros a_1 , a_2 , a_3 and a_4 son obtenidos directamente de la literatura basados en el diagrama de fases Fe-B [22, 23] $a_1=0.17, a_2=7.23, a_3=0.17, a_4=8.82$ valores en $wt.\% B$, mientras k y k_{FeB} son obtenidos de las pendientes del ajuste por mínimos cuadrados de los gráficos u^2 versus t y v^2 versus t (los datos experimentales son analizados en gráficos del cuadrado del espesor de capa contra el tiempo de exposición, esto es, $u^2=K_j(t-t_0)$ y $v^2=K_i(t-t_0)$ donde $K_j=k_{FeB}^2$ ó $K_i=k^2$, respectivamente), cuyos resultados son presentados en el Capítulo IV.

A partir de las ecuaciones (2.27) y (2.28) es factible determinar, igualmente, las ganancias de masa obtenidas a partir de la formación de la capas FeB y Fe₂B sobre la superficie del acero AISI M2, predecir el espesor de capa en función del tiempo y la temperatura de tratamiento, así como la interpretación de la velocidad del frente de crecimiento de los boruros de hierro.

2.3 Evaluación del modulo de young por la tecnica Knoop

De igual forma en esta investigación se realiza el ensayo de micro dureza knoop esto con el fin de determinar un perfil de durezas así como el modulo de elasticidad (E). Este ensayo es utilizado en particular para materiales muy frágiles o laminas delgadas. Su funcionamiento se basa en presionar con una pequeña carga, sobre la superficie de un material un indentador de diamante de forma piramidal [9, 10-11, 12] (fig. 1).

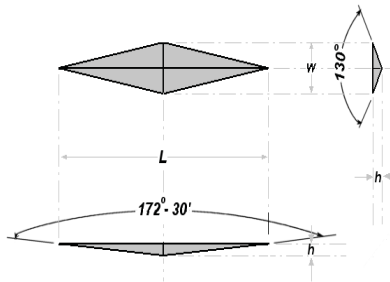
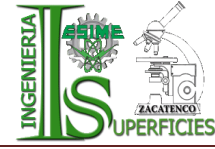


Fig. 1 Ángulos del indentador Knoop.

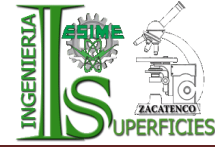
El valor de la micro dureza Knoop (HK) se determina con la ecuación:

$$HK = 14.2 \frac{F}{D^2}$$



Donde: F es la carga en kilogramos y D es la longitud de la diagonal larga en milímetros, de la marca resultante y esta se observa con ayuda de un microscopio.

Módulo de elasticidad. Se denomina módulo de elasticidad a la razón entre el incremento de esfuerzo y el cambio correspondiente a la deformación unitaria; es una medida de la rigidez inherente del material; existen pruebas de tensión y compresión para determinarlo. Y en base a esto se desarrollo un método para evaluarlo fácilmente con relación a los ensayos de micro dureza Knoop con buena precisión. El método se basa en la medición de la recuperación elástica de la superficie en las marcas resultantes de la prueba de micro dureza Knoop, se conoce la relación longitud-ancho del penetrador Knoop, sin embargo en la marca resultante la recuperación elástica reduce la longitud de la diagonal más corta, mientras que la diagonal más larga sigue siendo relativamente poco afectada, y esta recuperación depende de la dureza relacionada con el módulo de elasticidad.



Capítulo III

Procedimiento experimental

El proceso experimental se dividió en cuatro partes:

- Proceso de borurado en polvo de una aleación de una aleación base Fe-Ni-Cr.
- Preparación y caracterización de las muestras boruradas por microscopía óptica (MO).
- Caracterización de las capas boruradas del acero Fe-Ni-Cr. microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos x (XRD).
- Empleo del ensayo de microdureza Knoop; para determinar el modulo de Young en las capas boruradas.

3.1 Tratamiento termoquímico de borurización en polvo.

Los parámetros experimentales que deben ser considerados en el proceso de borurización en polvo son los siguientes:

1. Tratamiento de borurización en contenedores herméticos (Caja)
2. Geometría y preparación de las muestras antes y posteriormente del tratamiento termoquímico de borurización.
3. Colocación de las muestras inmersas en el medio borurante (polvo ekabor).
4. Temperatura del proceso de borurización en polvo.
5. Tiempo del tratamiento.
6. Composición y constitución físico-químico del sustrato.
7. Medio de enfriamiento de las piezas boruradas.

Se prepararon muestras de una aleación Fe-Ni-Cr. con dimensiones 12.7 X 12.7 X 0.635 mm, con una composición química de 0.43-0.50% C, 0.6-0.9% Mn, 0.040% P, 0.050% S, Posteriormente, las muestras se colocaron en un contenedor de acero inoxidable con polvo el contenedor se colocó dentro de una mufla convencional y se determinaron los tratamientos a temperaturas 1123, 1173, 1223 y 1273 K con tiempos de 2, 4, 5, 6, 8 y 10 h por cada temperatura.; como se muestra en la figura 3.1 siguiente. Posteriormente el contenedor se retiró de la mufla y se enfrió a temperatura ambiente.

3.2. Preparación de las muestras boruradas.

En la figura 3.1 se presenta la caracterización metalográfica de las capas boruradas formadas en la superficie de una aleación base Fe-Cr-Ni. El proceso inicial con desbaste con lijas desde la no. 80 hasta 2000. El pulido se realizó con un paño micro-cloth utilizando como lubricante silica coloidal con un tamaño de partícula de 0.06 μm y pasta de diamante de 0.03 μm . La determinación del espesor de las capas de boruros de hierro Fe_2B y FeB sobre la superficie de las piezas, se efectuó por microscopía óptica utilizando un equipo de la marca Olympus GX51 y el analizador de imágenes Image Pro-Plus V 6.0 [5].



(a)



(b)



(c)

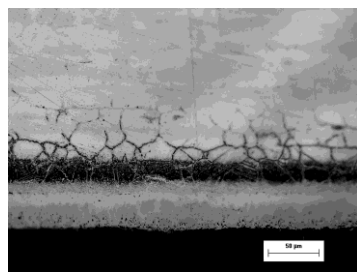


(d)

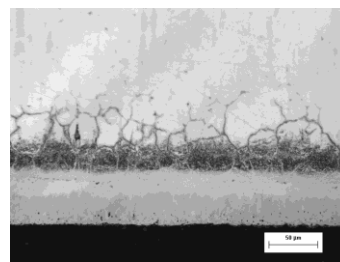
Figura 2.1 Caracterización metalográfica, (a) Montaje, (b) desbaste, (c) pulido y (e) microscopía Óptica

3.3 Observación y determinación del espesor de las capas boruradas

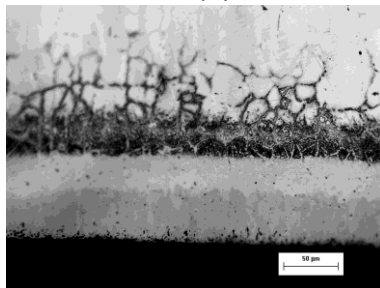
La figura 3.2 muestra la sección transversal de muestras borurizadas de una aleación base Fe-Cr-Ni. que fueron expuestas a la temperatura de 1273 K durante 2,4,5,6,8 y 10 horas. La morfología de la capa de Fe_2B y FeB es de tipo plana entre la interfase capa/substrato, característica en estas aleaciones. Por debajo de las capas formadas, existe una zona de difusión presente por la precipitación masiva de boruros de hierro sin coalescerse y dispersos, esencialmente precipitados finos de la fase Fe_2B , formando una interfase de coloración oscura con el núcleo del material [1, 3, 4, 9, 19]. La serie de microfotografías para las temperaturas de tratamiento de 1123,1173 y 1223 K se presentan en el Anexo B



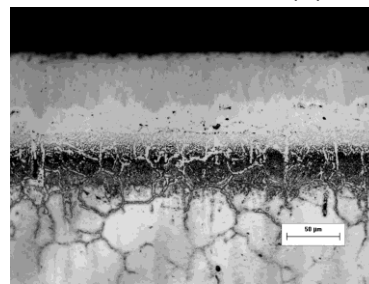
(a)



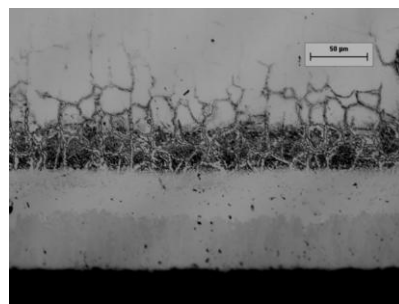
(b)



(c)



(d)



(e)



Figura 3.2 Sección transversal de una aleación base Fe-Cr-Ni borurizadas a 11273 K (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h, (d) 8 h y (e) 10 h

La tabla 3.1 y 3.2 presentan los resultados de los espesores y desviación estándar de la fase Fe₂B y FeB, para los diferentes tiempos, como las temperaturas del tratamiento termoquímico. Con estos valores, se procedió a la evaluación del modelo presentado en el Capítulo 2, para calcular el coeficiente de difusión del boro en la fase Fe₂B y FeB.

Tabla 3.1 Resultados experimentales de la fase FeB a temperaturas de 1123 y 1273 K.

Time (h)	TEMPERATURA 1123 (K)	TEMPERATURA 1173 (K)	TEMPERATURA 1223 (K)	TEMPERATURA 1273 (K)
	ESPESOR DE LA CAPA (μm)	ESPESOR DE LA CAPA (μm)	ESPESOR DE LA CAPA (μm)	ESPESOR DE LA CAPA (μm)
2	1.08	7.17	10.58	16.59
4	3.79	12.26	14.71	27.17
6	6.51	17.28	18.17	35.09
8	8.79	20.99	25.29	42.99
10	10.94	23.92	28.90	48.24

Tabla 3.2 Resultados experimentales de la fase FeB a temperaturas de 1123 y 1273 K.

Time (h)	TEMPERAT URA 1123 (K)	TEMPERATU RA 1173 (K)	TEMPERATU RA 1223 (K)	TEMPERAT URA 1273 (K)
	ESPESOR DE LA CAPA (μm)	ESPESOR DE LA CAPA (μm)	ESPESOR DE LA CAPA (μm)	ESPESOR DE LA CAPA (μm)
2	4.89	7.88	11.8	21.5
4	5.86	12.91	18.11	29.54
6	7.33	15.72	23.21	39.49
8	11.90	18.51	28.12	46.96
10	14.91	21.52	31.96	50.97

3.4 Análisis por difracción de rayos X.

Con el fin de verificar la presencia de la fase Fe_2B y FeB sobre la superficie del acero Fe-Ni-Cr, se hizo un análisis por difracción de Rayos X en un equipo Phillips de alta resolución, aplicando sobre la pieza borurada una radiación CoK_α con una longitud de onda de 1.7889 \AA . Por lo tanto, para obtener la difracción de rayos X de los cristales Fe_2B sobre la capa borurada, es necesario que los ángulos entre el haz incidente y difractado estén en fase para satisfacer la ley de Bragg (ver (2.1)), tal como se muestra en la figura 2.6. El intervalo 2θ para el cual se satisface dicha relación es de 30 a 90° para los cristales de Fe_2B y FeB .

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda_o}{2d_{hkl}} \quad (3.1)$$

En donde:

λ_o - Longitud de onda de rayos X

d_{hkl} - Distancia interplanar

$n = 1$ por ser una radiación monocromática

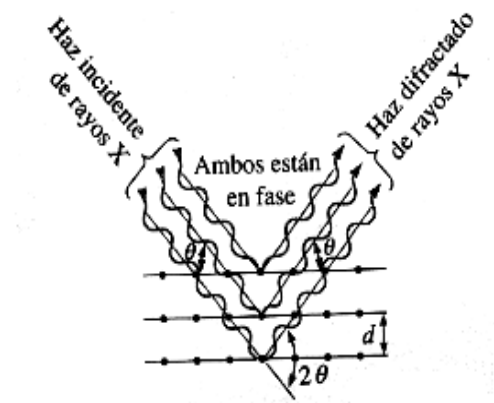


Figura 2.1 Interacción constructiva entre rayos X y el material cristalino. Dicha interacción sucede en ángulos que satisfacen la ley de Bragg.

El espectro resultante (figura 2.3), comprueba la presencia de la fase Fe_2B y FeB en la capa borurada a una temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, durante 8 h. La mayor intensidad de los picos se registra en un ángulo aproximado de 45° .

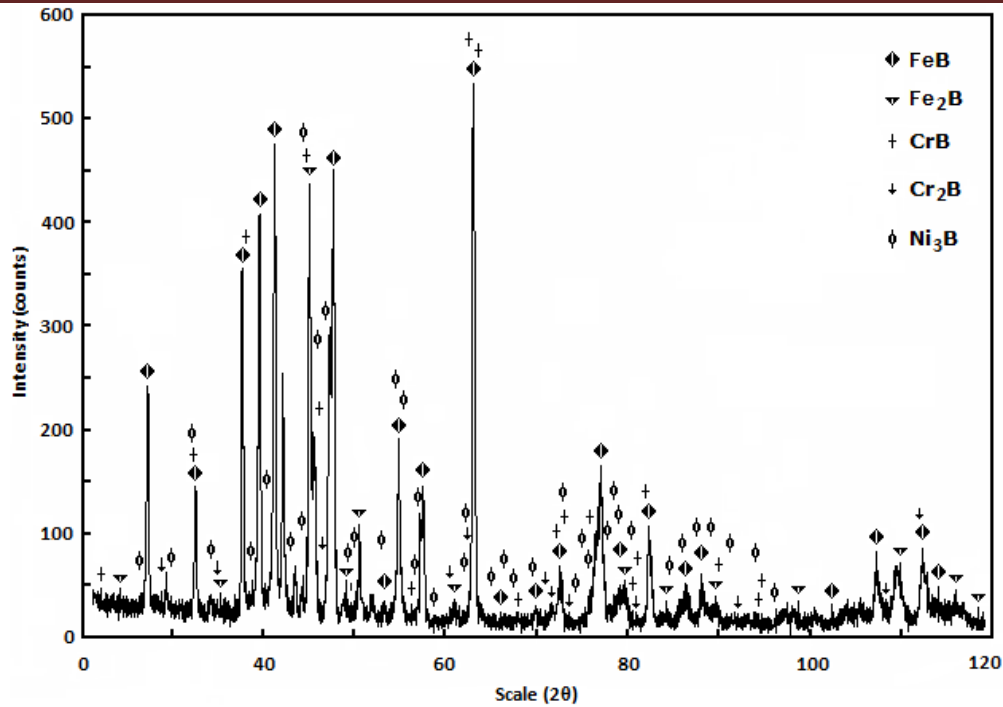


Figura 2.3. Resultados del XRD de la aleación Fe-Cr- Ni a; temperatura de 1273 K con tiempo 8 h.

3.4 Espectrómetro de energía dispersiva (EDS).

Las primeras investigaciones donde se aplicó fueron en los semiconductores esta técnica de EDS. Con el fin de verificar la presencia de la fase Fe_2B y FeB ;c omo la zona de difusión que presenta sobre la superficie del acero Fe-Ni-Cr, se hizo un análisis de Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS) en un equipo marca OXFORD de alta resolución. Relativamente la elevada resolución permite descomponer el espectro de fluorescencia en sus componentes monocromáticas en función de la diferencia entre sus energías y obtener cualitativamente los elementos de las piezas, especímenes o de cualquier muestra. En un Espectrómetro de Rayos X de Dispersión de Energías, el detector recibe el espectro total emitido por todos los elementos de la muestra a la vez. Para cada fotón de rayos X incidente, el detector genera un impulso eléctrico cuya altura será proporcional a la energía del fotón como se muestra en la figura 2.4 [6].

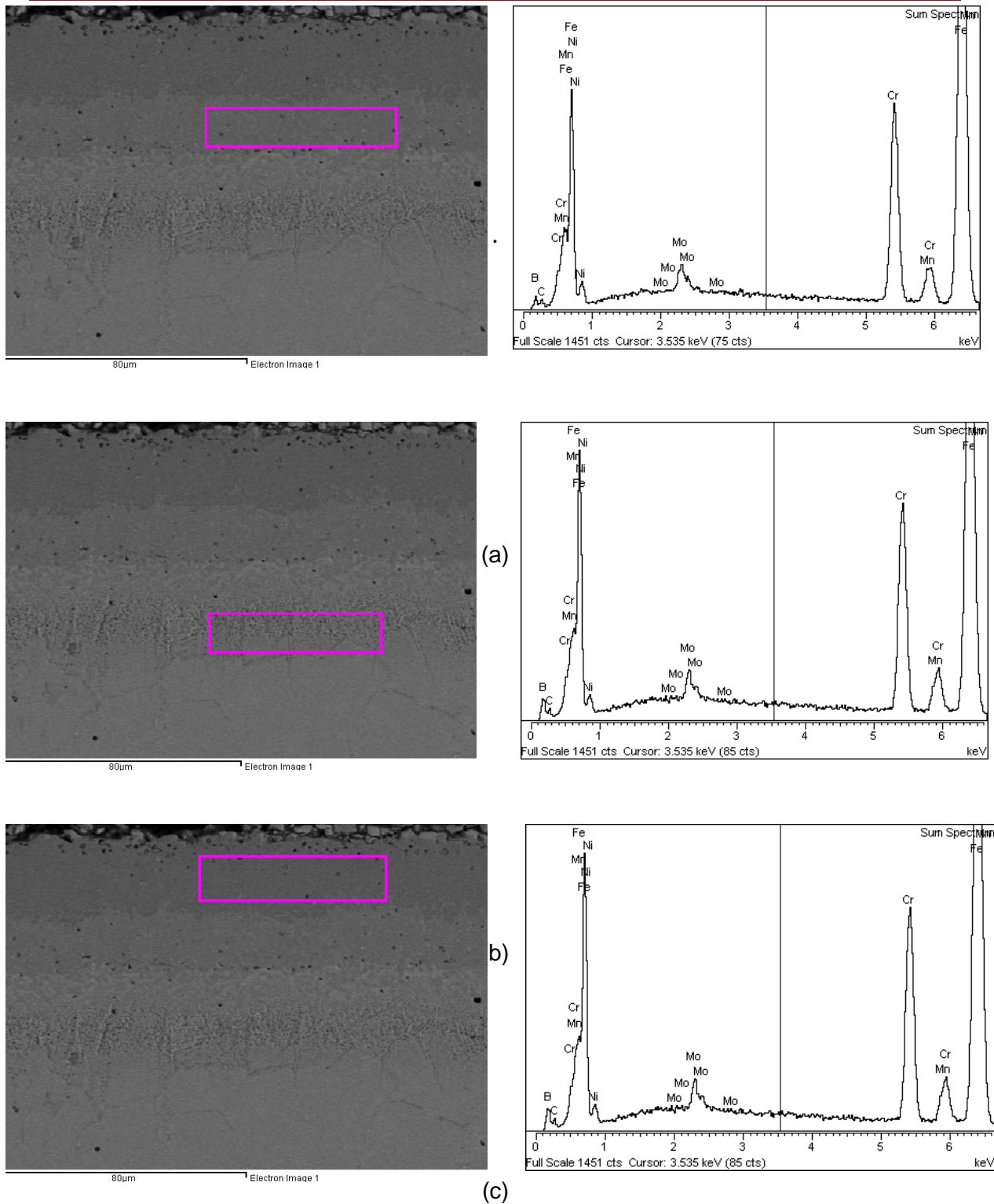
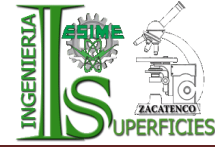


Figura 2.4 Resultados del análisis de las fases (a) FeB, (b) Fe₂B y (c) Zona difusión con temperatura de 1273 k con 10 h



Capítulo IV.

Resultados y discusiones

Los resultados y discusiones comprendidos en este Capítulo se dividen en las siguientes secciones:

- a) Morfología de la capas boruradas formadas en la superficie de una aleacion borurada base Fe-Cr-Ni
- b) Cinética de crecimiento de las capas FeB y Fe₂B para un proceso de difusión controlado.
- c) Velocidad en las interfaces FeB/Fe₂B y Fe₂B/substrato, y la ganancia de masa producida por la formación de las capas superficiales en la aleación base Fe-Cr-Ni

4.1 Morfología de la capas FeB y Fe₂B producidas en una aleación base Fe-Cr-Ni endurecida por borurización.

La morfología de la capas FeB y Fe₂B formadas en la superficie de una aleacion borurada base Fe-Cr-Ni, presentadas en el Capítulo 3, es de característica plana en la interface de crecimiento. Durante el proceso de difusión, los átomos de boro se ubican en la red cristalina del hierro colocándose en los sitios intersticiales, produciendo una reacción química entre los átomos de hierro y de boro, generando la nucleación y crecimiento de nuevos granos de boruros de hierro (FeB, Fe₂B). La formación de cada uno de estos boruros de hierro, dependerá de la concentración de átomos de boro presentes en la red cristalina del hierro [24].

El aumento del potencial del boro, permite la presencia de compuestos intersticiales ricos en boro, que puede producir la presencia de la capa FeB. Sin embargo, para aplicaciones industriales la presencia de un sistema FeB/Fe₂B no es deseable, por el incremento de esfuerzos residuales en la interface entre estos



dos compuestos, provocando que la capa sea fácilmente desprendida por contacto mecánico [25].

El proceso de borurización puede implicar seis procesos físico-químicos de la manera siguiente [26]:

1. B(libre) \rightarrow B (absorbido)
2. B(absorbido) + Fe \rightarrow FeB Si $C_{ads}^B > 16.23 \text{ wt. \% B}$
B(absorbido) + 2Fe \rightarrow Fe₂B Si $0.33 < 8.83 \text{ wt. \% B} < C_{ads}^B < 16.23 \text{ wt. \% B}$
con B/Fe₂B interfase.
3. Átomos de B saltan a través de FeB o Fe₂B de un lado de alto potencial químico a un lado de bajo potencial químico.
4. Fe₂B + B \rightarrow 2FeB en la interfase FeB/Fe₂B
5. 2Fe + B \rightarrow Fe₂B en Fe₂B/B interfase
6. 2FeB \rightarrow Fe₂B + B en fase de transformación

Entre los seis pasos elementales del borurización, el paso número tres, justifica el crecimiento de la capa de boruro. El crecimiento de la capa de boro cumple el crecimiento parabólico (Ecuación 1.1) que se atribuye a la difusión de boro.

C. M. Brackman *et al.* [26] ha establecido la contribución de tiempo de incubación en capas boruradas, el cual es menor que el tiempo empleado y es un punto adicional del espesor de capa borurada contra la relación de tiempo exposición. Por consiguiente, estudios relajados por I. Campos *et al.* [27] desarrollan un modelo de difusión, el cual consideran un sistema en el que el soluto es agregado en la superficie de una aleación bifásica de composición C_{ads}^B (boro adsorbido en la superficie), y estableciendo que la constante de crecimiento parabólico se encuentra en función de tiempo de incubación y el tiempo de exposición.

En primer lugar, ocurre la nucleación de las partículas de boruro de hierro en la superficie del sustrato. Posteriormente, se lleva a cabo un proceso difusivo, donde comienza el crecimiento de la capa en la superficie metálica, cumpliendo la ley de crecimiento parabólico.



Por otro lado, el grado de aserración entre la capa y el substrato pudiera también depender de la cantidad de elementos aleantes que se tiene en el material tales como el Ni Cr, W, Mo y V. 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. Estos elementos de aleación se introducen en forma sustitucional en los extremos de las aserraciones formadas por las capas, disminuyendo el flujo de boro activo en esas zonas y por ende, la columnaridad de los frentes de crecimiento.

En consecuencia, una matriz metálica con alta concentración de elementos aleantes puede propiciar la formación de una bicapa FeB/Fe₂B. Esta formación es resultado cuando el boruro Fe₂B ha alcanzado un crecimiento continuo, y puede actuar como una barrera de difusión.

Por debajo de las capas formadas, se presenta una zona de difusión debido a la precipitación masiva de boruros de hierro tipo Fe₂B, sin coalescerse y dispersos, formando una interfase de coloración oscura con el núcleo del material.

4.2 Cinética de crecimiento de las capas FeB y Fe₂B para un proceso de difusión controlado.

Las constantes de crecimiento parabólico k son obtenidas de las pendientes de la gráfica de la evolución de las capas Fe₂B y espesor total de capa, en función del tiempo de tratamiento, presentadas en la figura 4.1, y resumidas en la tabla 4.1. Los resultados indican un proceso de difusión controlado, debido a que los valores de las constantes de crecimiento parabólico aumentan conforme a la temperatura de borurización. El concepto de un proceso de difusión controlado se establece, en función, de que el medio borurante sea constantemente “regenerado” por cada tiempo y temperatura de tratamiento. Asimismo, de los gráficos de la figura 4.1, los tiempos de incubación de la capa FeB y espesor total de capa, son interpretados por la extrapolación de las líneas rectas hacia la abcisa del gráfico para un

espesor de capa igual a cero. Es visible conforme a la tabla 4.1, que el tiempo de incubación disminuye conforme se aumenta la temperatura del proceso, siendo el tiempo de incubación de la capa FeB mayor al tiempo de incubación del sistema (FeB + Fe₂B).

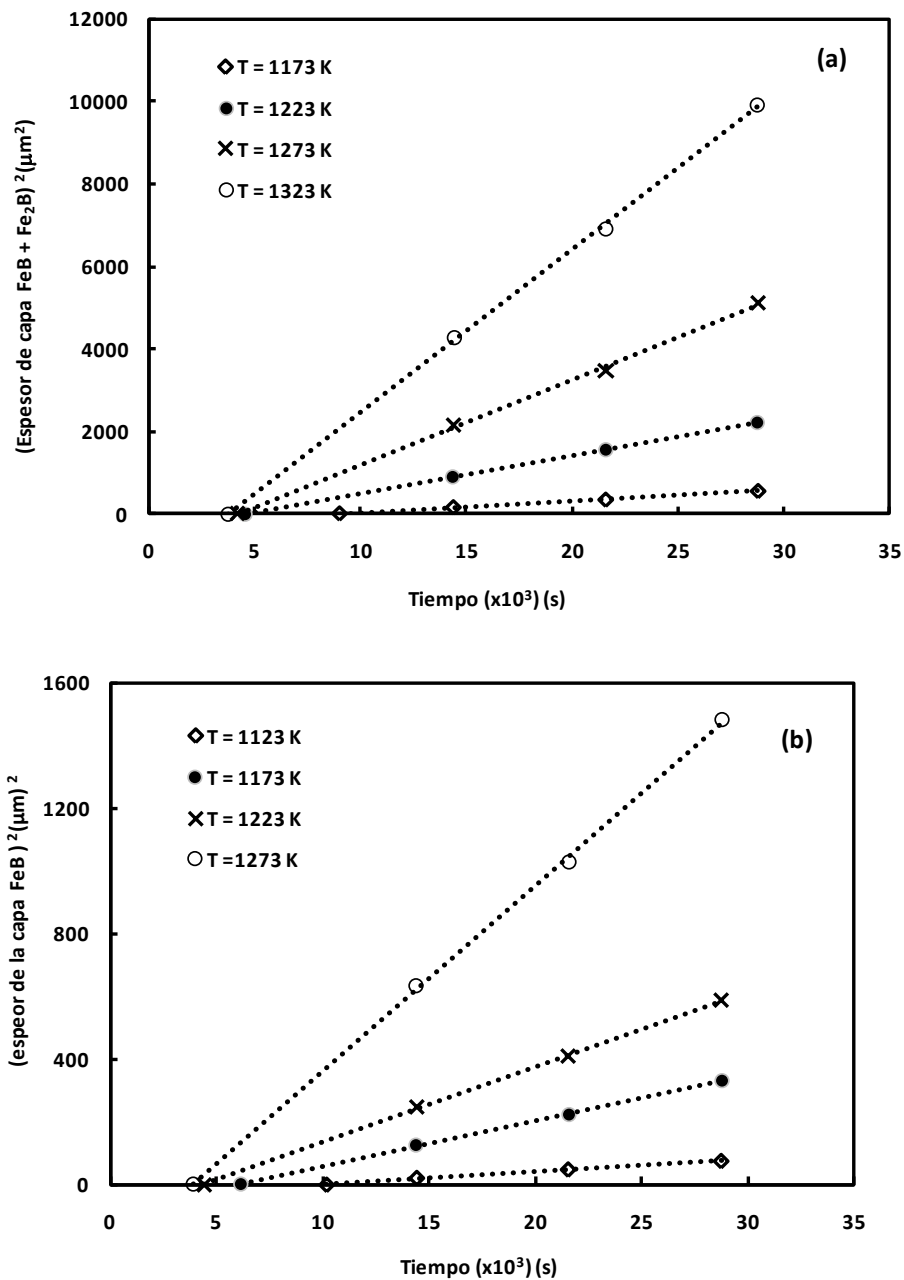


Figura 4.1 Evolución de los frentes de crecimiento de las capas boruradas en función del tiempo de tratamiento: (a) FeB + Fe₂B, (b) FeB.



Tabla 4.1

Comportamiento de las constantes de crecimiento parabólico k y k_{FeB} , así como de los tiempos de incubación en función de las temperaturas de tratamiento.

Temperatura(K)	k ($\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$)	k_{FeB} ($\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$)	Tiempos de incubación (FeB + Fe ₂ B) (s)	Tiempos de incubación (FeB) (s)
1173	0.0330	0.0040	9021	10175
1223	0.090	0.014	4564	6145
1273	0.204	0.023	4182	4382
1323	0.392	0.058	3701	3860

Conforme a las constantes de crecimiento parabólico y los tiempos de incubación, el coeficiente de difusión del boro en las capas FeB y Fe₂B formadas en la superficie de una aleación base Fe-Cr-Ni, son obtenidos a partir de las ecuaciones (2.27) y (2.28) para cada temperatura del proceso. Los datos obtenidos, son expresados a partir de la ecuación de Arrhenius y presentados en la figura 4.2

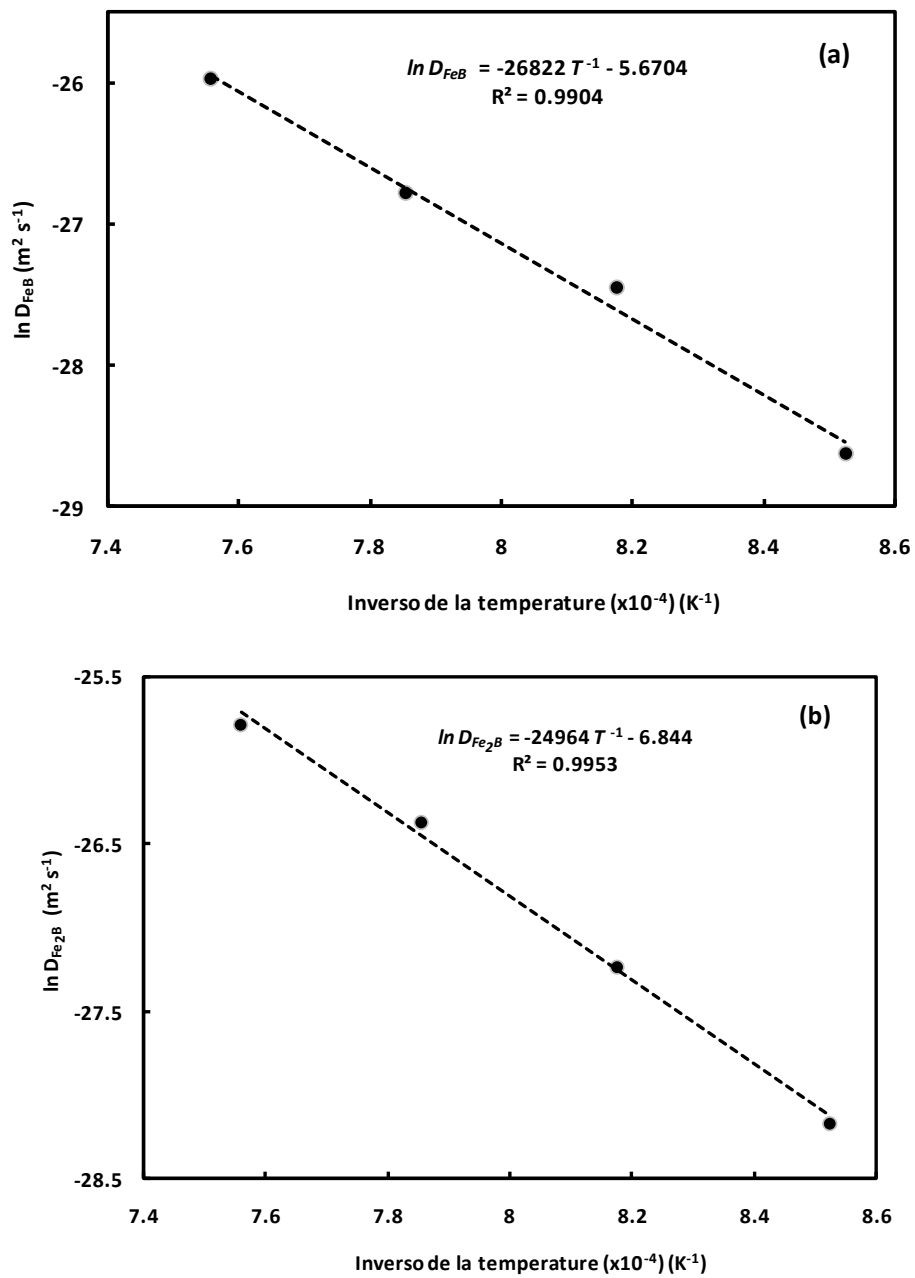


Figura 4.1 Comportamiento de los coeficientes de difusión del boro en las capas FeB y Fe₂B en función de las temperaturas de borurización.

El valor de las pendientes de la figura 4.2, establece la energía de activación Q , energía necesaria para estimular la difusión del boro en las capas superficiales. El



coeficiente de difusión del boro en las capas FeB y Fe₂B para la aleación borurada base Fe-Cr-Ni, en el rango de temperaturas de 1173-1323 K, se establece como:

$$D_{FeB} = 3.4 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{223 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ (m}^2\text{s}^{-1}) \quad (4.1)$$

$$D_{Fe_2B} = 1.06 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{207 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ (m}^2\text{s}^{-1}) \quad (4.2)$$

donde R es la constante universal de los gases, donde la energía de activación establece una difusión homogénea del boro en ambas capas. Asimismo, los resultados indican que se necesita mayor energía para estimular la difusión del boro en la capa FeB. Esto significa, que la capa Fe₂B tiene el crecimiento preferencial durante el proceso de difusión. Los valores de la energía de activación Q son comparados con los valores obtenidos para otros aceros expuestos al tratamiento de borurización, considerando que la difusión del boro es unidireccional sobre las capas superficiales. Los resultados se presentan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2

Comparación de los valores de la energía de activación obtenida para diferentes aceros expuestos al tratamiento de borurización.

Material	Método de borurización	Fases en la capa Borurada	Morfología de capa	Energía de activación kJ/mol	Referencia
AISI W1	Polvo	FeB, Fe ₂ B	Plana	171.2	[41]
AISI 5140	Baño de sales	FeB, Fe ₂ B, CrB, Cr ₂ B	Aserrada	223	[42]
AISI 4340			Aserrada	234	
AISI D2			Plana	170	
AISI H13	Polvo	FeB, Fe ₂ B, CrB, Cr ₂ B	Plana	186.2	[43]



AISI 4140	Baño de sales	FeB, Fe ₂ B, CrB	Aserrada	215	[44]
Fe-Cr-Ni	Polvo	Fe ₂ B, FeB	plana	207, 223	Presente estudio

4.2.1 Simulación de los espesores de capa FeB y Fe₂B

El comportamiento de los espesores de capa FeB y Fe₂B es función de las constantes de crecimiento parabólico k y k_{FeB} del coeficiente de difusión del boro en la capas superficiales, la temperatura, el tiempo de exposición, el tiempo de incubación de los boruros de hierro y las concentraciones de boro presentes a lo largo del espesor de capa formados. Considerando las ecuaciones de crecimiento parabólico, $u^2 = K_j(t - t_0)$ y $v^2 = K_i(t - t_0)$ donde $K_j = k_{FeB}^2$ ó $K_i = k^2$, respectivamente, las ecuaciones (2.27) y (2.28) pueden ser reescritas de la siguiente manera:

$$l = 2t^{1/2} a_3 D_{Fe_2B} / \left\{ (a_4 + a_3/2)k / [1 - t_0(T)/t]^{1/2} + (a_3/2)k_{FeB} / [1 - t_0^{FeB}(T)/t]^{1/2} \right\} \quad (m) \quad (4.3)$$

$$u = 2t^{1/2} a_1 D_{FeB} / \left\{ (a_4 + a_3/2)k / [1 - t_0(T)/t]^{1/2} + (a_3/2 + a_2 + a_1/2)k_{FeB} / [1 - t_0^{FeB}(T)/t] \right\} \quad (m) \quad (4.4)$$

donde la razón $[t_0(T)/t]^{1/2}$ y $[1 - t_0^{FeB}(T)/t]^{1/2}$ en ambas ecuaciones, puede ser expresada en función de la temperatura, tal y como se presenta en la figura 4.3, resultando en :

$$\eta(T) = k / [1 - t_0(T)/t]^{1/2} = 1 \times 10^{-29} T^{9.210} \quad (ms^{-1/2}) \quad (4.5)$$

$$\varepsilon(T) = k_{FeB} / [1 - t_0^{FeB}(T)/t]^{1/2} = 2 \times 10^{-27} T^{8.3633} \quad (ms^{-1/2}) \quad (4.6)$$

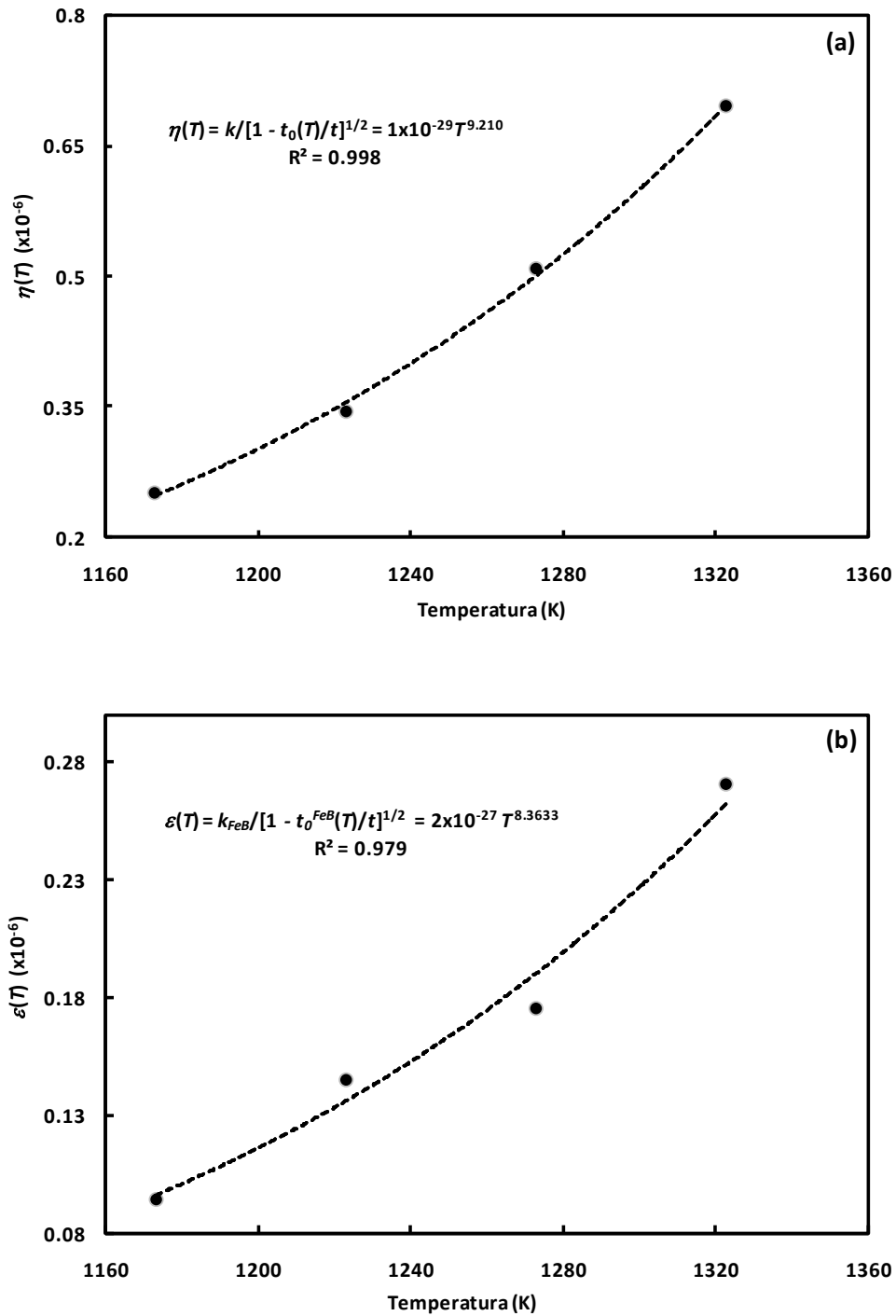


Figura 4.3 Comportamiento de la razón $[t_0(T)/t]^{1/2}$ y $[1 - t_0^{FeB}(T)/t]^{1/2}$ en función de la temperatura de borurización.



Sustituyendo las ecuaciones (4.5) y (4.6) en las ecuaciones (4.3) y (4.4), los espesores de capa FeB y Fe₂B se expresan como:

$$l = 2t^{1/2}a_3D_{Fe_2B} / [(a_4 + a_3/2)\eta(T) + (a_3/2)\varepsilon(T)] \quad (m) \quad (4.7)$$

$$u = 2t^{1/2}a_1D_{FeB} / [(a_4 + a_3/2)\eta(T) + (a_3/2 + a_2 + a_1/2)\varepsilon(T)] \quad (m) \quad (4.8)$$

La validez del modelo de difusión se establece, confrontando los valores del espesor de capa experimental versus los valores estimados a través de las ecuaciones (4.7) y (4.8), considerando los espesores de capa alcanzados a las diversas temperaturas de tratamiento, para un tiempo de exposición de 10 h. Cabe recalcar, que este tiempo de tratamiento, no fue considerado para la obtención de los parámetros cinéticos del coeficiente de difusión del boro, y las constantes de crecimiento parabólico. Los valores son resumidos en la tabla 4.3 y 4.4, donde se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y los datos simulados.

Tabla 4.3

Espesores de la capa FeB para el conjunto experimental del tratamiento de borurización

Tiempo (h)	Temperatura 1173 (K)		Temperatura 1223 (K)		Temperatura 1273 (K)		Temperatura 1323 (K)	
	Espesor experimental (μm)	Espesor estimado (μm)	Espesor experimental (μm)	Espesor estimado (μm)	Espesor experimental (μm)	Espesor estimado (μm)	Espesor experimental (μm)	Espesor estimado (μm)
10	10.18	9.08	20.99	16.01	28.30	26.91	40.24	42.52



Tabla 4.5

Espesores de la capa Fe₂B para el conjunto experimental del tratamiento de borurización

Tiempo (h)	Temperatura 1173 (K)		Temperatura 1223 (K)		Temperatura 1273 (K)		Temperatura 1323 (K)	
	Espesor experimental (μm)	Espesor estimado (μm)	Espesor experimental (μm)	Espesor estimado (μm)	Espesor experimental (μm)	Espesor estimado (μm)	Espesor experimental (μm)	Espesor estimado (μm)
10	19.66	17.51	32.81	30.51	51.83	46.02	72.28	70.63

4.3 Velocidad de las interfaces FeB/Fe₂B y Fe₂B/substrato y la ganancia de masa producida en la aleación base Fe-Cr-Ni.

Conforme a las ecuaciones (4.7) y (4.8), las velocidades en la interfaces FeB/Fe₂B y Fe₂B/substrato se establecen como:

$$v_{FeB} = \frac{du}{dt} = a_1 D_{FeB} / t^{1/2} [(a_4 + a_3/2)\eta(T) + (a_3/2 + a_2 + a_1/2)\epsilon(T)] \quad (\text{ms}^{-1}) \quad (4.9)$$

$$v_{Fe_2B} = \frac{dl}{dt} = a_3 D_{Fe_2B} / t^{1/2} [(a_4 + a_3/2)\eta(T) + (a_3/2)\epsilon(T)] \quad (\text{ms}^{-1}) \quad (4.10)$$

Asumiendo un equilibrio local en la interface, es factible asumir que los átomos de boro pueden ser transferidos fácilmente a lo largo de la interface, como es su facilidad de difusión al substrato del acero. La velocidad de la interface, en ambas capas, muestra un comportamiento asintótico con respecto al tiempo de tratamiento (ver figura 4.4). Cuando el tiempo de tratamiento es alargado, la concentración activa

del boro suministrado por el medio borurante disminuye, y reduciendo la velocidad de difusión de los átomos de boro hacia el sustrato.

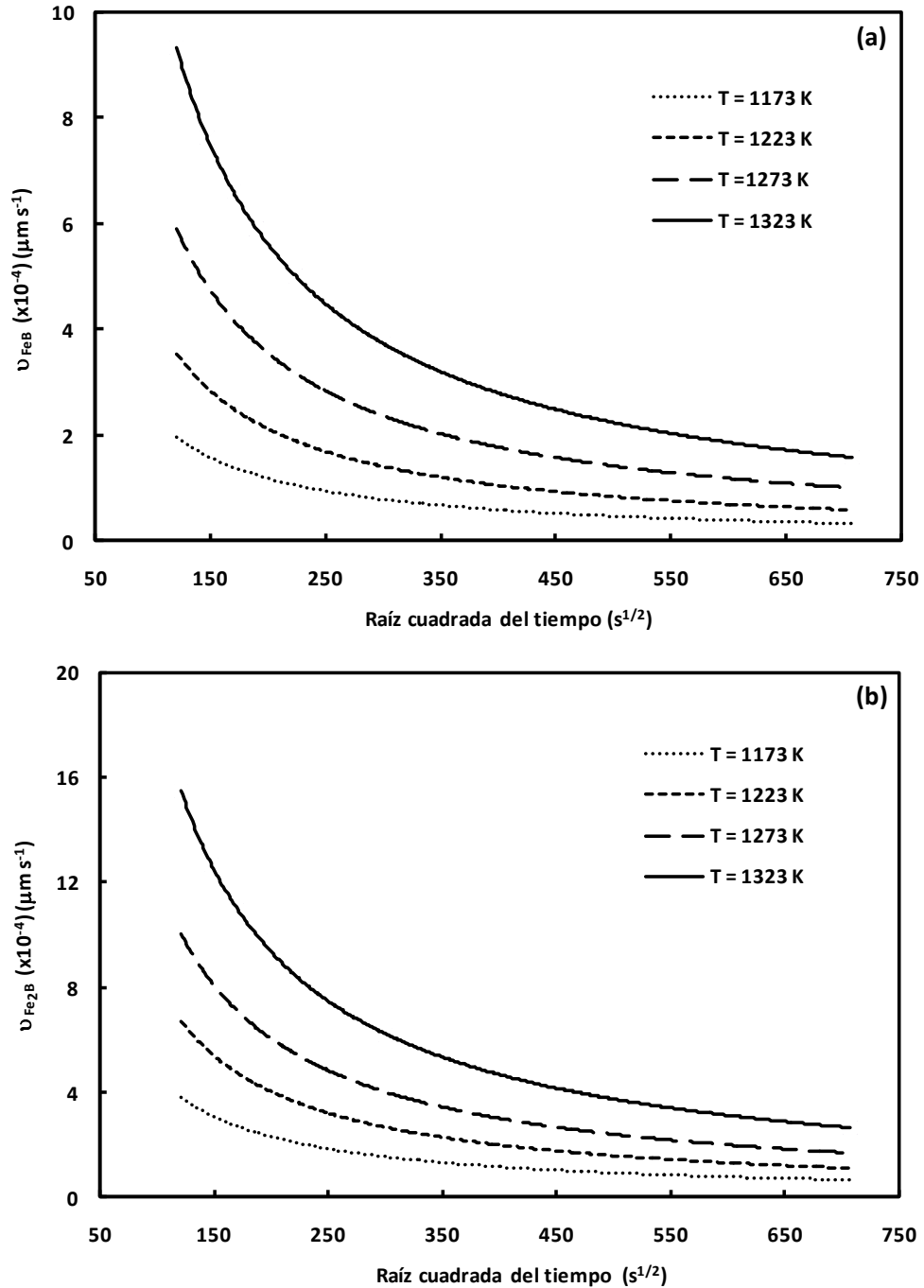


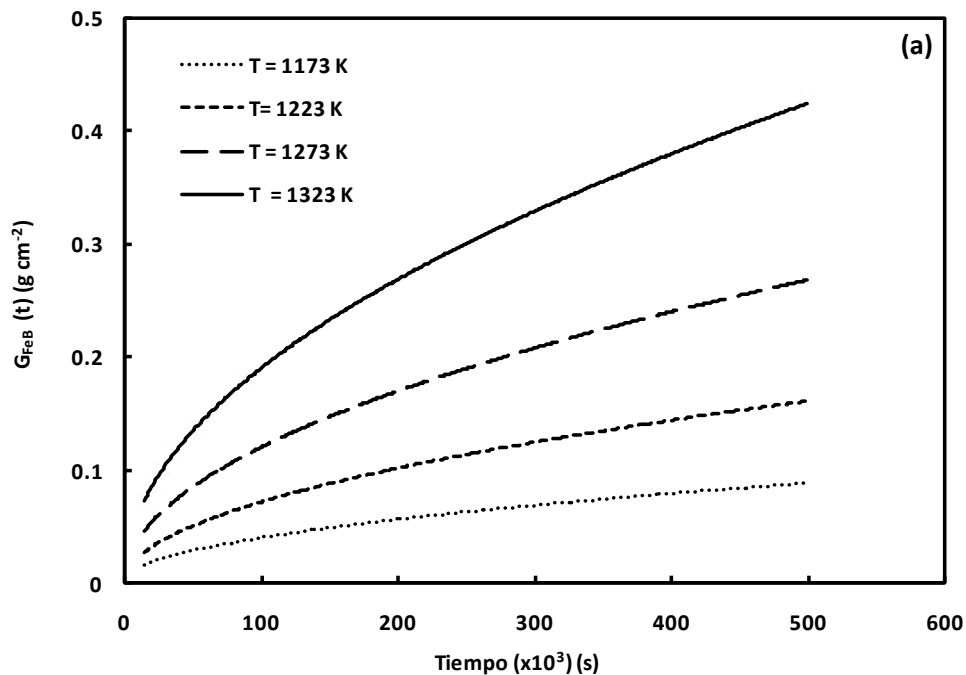
Figura 4.4 Velocidad de la interface de crecimiento para diferentes tiempos de tratamiento: (a) FeB/Fe₂B, (b) Fe₂B/sustrato.

Por otro lado, la ganancia de masa en la aleación base Fe-Cr-Ni puede ser obtenida de las ecuaciones (2.27) y (2.28) (ver Capítulo II) como sigue:

$$G_{FeB}(t) = \rho_{Fe_2B} (a_2 + a_1 / 2) v_{FeB} t \quad (4.11)$$

$$G_{Fe_2B}(t) = \rho_{hierro} [(a_4 + a_3) v_{FeB} + (a_4 + a_3 / 2) v_{Fe_2B}] t \quad (4.12)$$

$G(t)$ es relacionado con la evolución de la ganancia de masa por unidad de superficie (g cm^{-2}) asociado con la formación de la capa borurada sobre la superficie del material para tiempos $t > t_0(T)$, ρ_{hierro} es la densidad del hierro (7.86 g cm^{-3}), y ρ_{Fe_2B} es la densidad del boruro Fe_2B (7.43 g cm^{-3}). La figura 4.6 demuestra que la ganancia de masa se incrementa en forma parabólica, para ambas capas, en función de los tiempos de tratamiento de borurización.



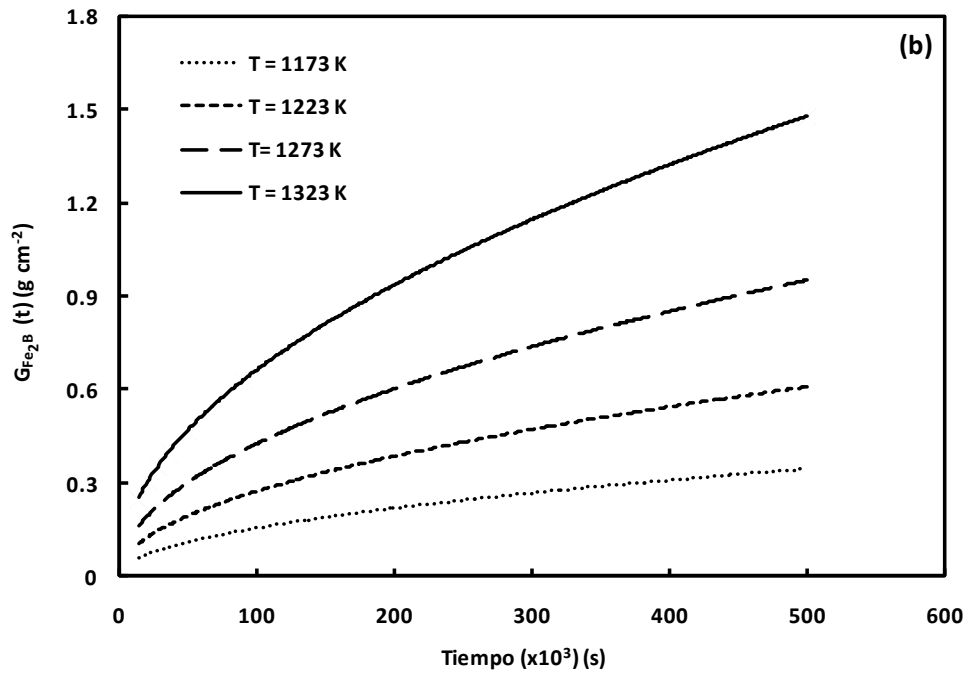


Figura 4.5 Ganancia de masa en la aleación base Fe-Cr-Ni producido por la formación de las capas: (a) FeB, (b) Fe₂B sobre la superficie del material para diferentes tiempos de tratamiento.



CONCLUSIONES

Mediante el proceso de borurización en polvo se realizó la formación de las capas FeB y Fe₂B sobre la superficie de una aleación base Fe-Cr-Ni. El boruro se caracterizó con tres metodologías experimentales cuyos resultados fueron la determinación del coeficiente de difusión del boro y la energía de activación necesaria para la formación del boruro, la microdureza en función del espesor de la capa y de la carga de indentación, y por último, el comportamiento de tenacidad a la fractura de las fases FeB y Fe₂B por medio de cuatro modelos basados en agrietamiento en el régimen de Palmqvist, validados por medio de los datos experimentales obtenidos en este estudio.

Se asumen las siguientes conclusiones:

- a) La formación de las fases boruradas es un proceso metalúrgico modelado matemáticamente por las Leyes de Fick cuya formación obedece la ley de crecimiento parabólico dependiente de la temperatura y del tiempo de tratamiento. El modelo matemático que describe la movilidad del boro en la fase borurada es sensible a la medición del espesor de capa obtenida experimentalmente. Conforme se incrementa el tiempo y la temperatura del proceso, se generan capas más compactas y continuas en la superficie de una aleación base Fe-Cr-Ni. La morfología de las capas de boruros de hierro son aserradas en las interfases de crecimiento, donde la dirección preferencial [001] se establece como la vía preferencial de difusión de los átomos de boro en la capa borurada.

- b) Asimismo, el comportamiento del coeficiente de difusión del boro en la fase Fe₂B es evaluado en función de las temperaturas de tratamiento. La ecuación de Arrhenius es empleada para la obtención de la energía de activación del sistema. La energía de activación representa la fuerza impulsora necesaria



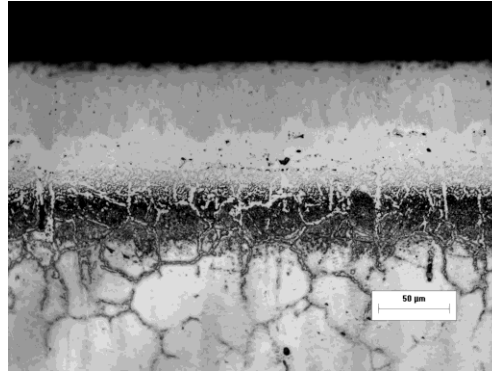
para formar el boruro de hierro sobre la superficie de una aleación base Fe-Cr-Ni. Asumiendo la ecuación de Arrhenius, el coeficiente de difusión del boro en la fase Fe_2B para un acero borurado AISI 1045, en el intervalo de temperaturas de $850^{\circ}C \leq T \leq 1000^{\circ}C$ se establece como:

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

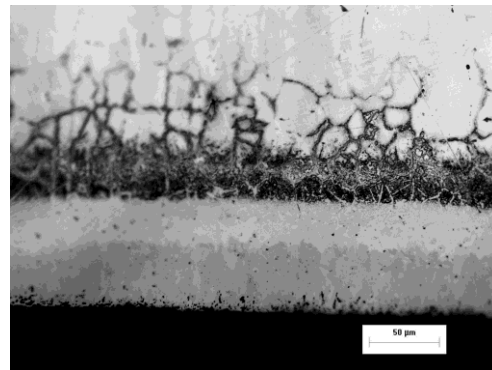
1. Se sugiere el estudio de modelos matemáticos alternativos para la determinación del coeficiente de difusión del boro en fases monofásicas Fe_2B y polifásicas FeB/Fe_2B para diferentes aceros de alta aleación empleados en la industria metal-mecánica. La finalidad de esto es poder automatizar y optimizar el proceso de borurización en pasta conociendo los parámetros cinéticos que se obtienen durante el tratamiento termoquímico.
2. Evaluación de la tenacidad a la fractura por microindentación tipo Vickers o Knoop en diferentes aceros borurados grado estructural, maquinaria, herramienta e inoxidables bajo los modelos de agrietamiento tipo Palmqvist, para realizar la comparación de los resultados obtenidos con el presente proyecto de investigación.
3. Aquí es importante preguntarse si realmente la técnica de fractura por microindentación es un método efectivo en la evaluación de la tenacidad a la fractura en capas monofásicas Fe_2B o polifásicas FeB/Fe_2B . Será necesario establecer pruebas experimentales estandarizadas (los ensayos de tenacidad a la fractura, propuestos en la norma ASTM E-399, no han sido aplicados actualmente en muestras boruradas) con el fin de validar o descartar los resultados obtenidos bajo la técnica de fractura por microindentación en diferentes aceros borurados, considerando las diferentes condiciones experimentales del tratamiento termoquímico de borurización.

ANEXO A

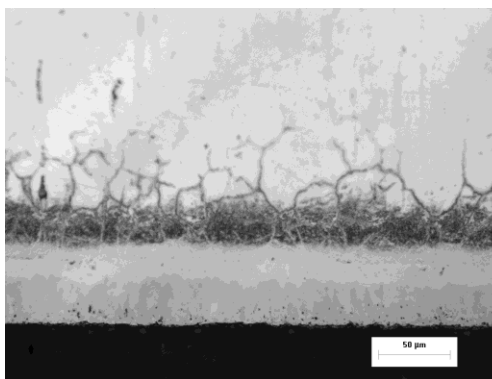
Microfotografías de capas boruradas en la aleación base Fe-Cr-Ni.



(a)

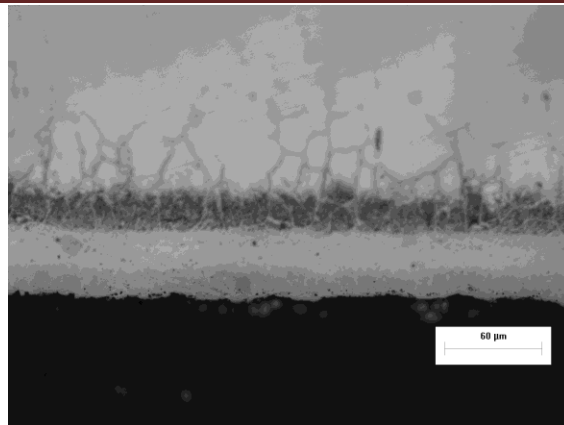


(b)

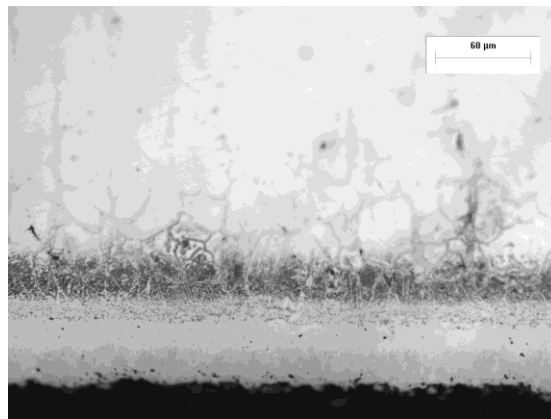


(c)

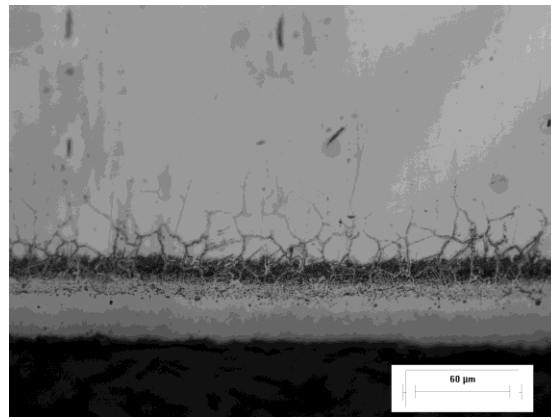
Figura A.1 Sección transversal de la aleación base Fe-Cr-Ni borurizada con la presencia de las capas FeB y Fe₂B a la temperatura de 1000 °C, con tiempos de tratamiento de: (a) 8, (b) 6 y (c) 4h.



(a)



(b)

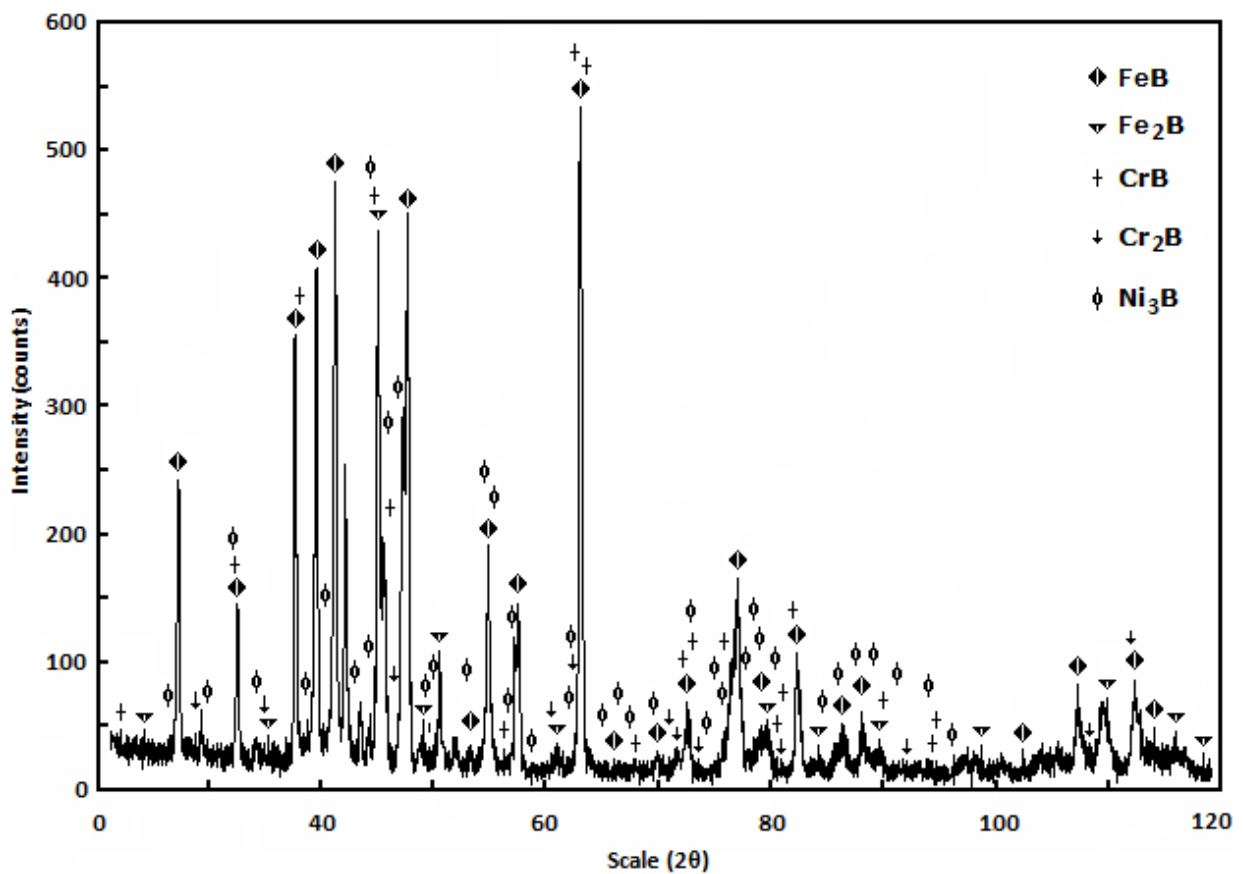


(c)

Figura A.2 Sección transversal de la aleación base Fe-Cr-Ni borurizada con la presencia de las capas FeB Fe₂B a la temperatura de 950 °C, con tiempos de tratamiento de: (a) 8, (b) 6 y (c) 4 h.

ANEXO B

El espectro resultante, comprueba la presencia de la fase Fe_2B y FeB en la capa borurada a una temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, durante 8 h. La mayor intensidad de los picos se registra en un ángulo aproximado de 45°



ANEXO C

Key Engineering Materials Vol. 449 (2010) pp 9-14
© (2010) Trans Tech Publications, Switzerland
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.449.9

Fracture indentation on AISI 1018 borided steels

I. Campos-Silva^{1,a}, M. Ortiz-Domínguez^{1,b}, E. Hernández-Sánchez^{1,c},
D. Bravo-Bárceñas^{1,d}, O. Bravo-Bárceñas^{1,e}, M. A. Doñu-Ruiz^{1,f},
J. Martínez-Trinidad^{1,g}, J. A. Jiménez-Bernal¹, Y. Domínguez-Galicia^{2,h}

¹ Instituto Politécnico Nacional, Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI-ESIME, U. P. Adolfo López Mateos, Zacatenco, México D.F., 07738, México.

² Instituto Politécnico Nacional, UPIBI, Av. Acueducto s/n, Barrio La Laguna, Ticomán, México D.F., 07740, México

^aicampos@ipn.mx, ^bmortizd@ipn.mx, ^cenhernandezs@ipn.mx, ^ddbravob0200@ipn.mx,
^eobravob0800@ipn.mx, ^fmdonur0800@ipn.mx, ^gjomartinez@ipn.mx, ^hydominguez@ipn.mx

Keywords: boriding; boride layers; fracture indentation; mechanical properties; fracture toughness; Palmqvist cracks models.

Abstract. Fracture indentation was applied to estimate the fracture toughness of AISI 1018 borided steels. The Fe₂B hard layers were formed using the powder-pack boriding process for two temperatures with 4 and 8 h of exposure times. The fracture toughness of the iron boride layer of the AISI 1018 borided steels was estimated using a Vickers microindentation induced-fracture testing at distances of 15 and 30 μm from the surface, applying four loads (0.49, 0.98, 1.96 and 2.9 N). The microcracks generated at the corners of the Vickers microindentation were considered as experimental parameters, which are introduced in a Palmqvist crack model to determine their corresponding fracture toughness K_{IC} . As a result, the experimental parameters, such as exposure time and boriding temperature are compared with the resulting fracture toughness of the borided phase.

1. Introduction

Maximum protection against wear and corrosion is becoming more and more important to a wide range of components. Apart from construction materials, which meet these high demands, processes have been developed which have a positive effect on the wear and corrosion resistance of the component surface. In the thermochemical treatment of steel, nitriding and boriding are the most important processes in use.

At the beginning of the last century, it had already become apparent that extremely hard and wear resistant surfaces could be obtained by the diffusion of boron into the surfaces of steel. Theoretically, liquid, gaseous and solid media can be used to supply the boron. However, due to difficulties with regard to the process, boriding in salt melts and out of the gas phase have still not gained ground. Also, the development of plasma boriding is still at the testing stage. At the present time, the only process which is financially worth using in practice is boriding in solid media, and its variants. The term boriding means the enrichment of the surface of a work piece with boron by thermochemical treatment. By means of thermal energy, the boron atoms are transferred into the lattice of the parent material and, together with the atoms in that material, form the respective borides. Iron borides, of which there are two kinds principally: the FeB, which is rich in boron and Fe₂B, which is poor in boron, and are mainly formed in steel [1]. Depending on the composition of the boriding medium, the boriding temperature and the treating time, mono-phase (only Fe₂B) or two-phase layers (FeB exterior, Fe₂B interior) can occur. Mono-phase layers have better properties. Fe₂B is more ductile and tougher than the very hard and brittle FeB. FeB should be avoided in a closed layer if the parts have to withstand a wear other than the abrasive kind. The thickness of

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 148.204.35.6-06/06/10,19:42:17)

REF



ERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] A. Graf von Matuschka. Boronising, (1980), Carl Hanser Verlag, Munich, FRG (1980).
- [2] I. Campos, M. Islas, G. Ramírez, C. Villa Velázquez, C. Mota, *Growth kinetics of borided layers: artificial neural network and least square approaches* Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 6226-6231.
- [3] I. Campos, O. Bautista, G. Ramírez, M. Islas, J. de la Parra, L. Zúñiga, App. Surf. Sci. 243 (2005) 429-436.
- [4] I. Campos, R. Torres, O. Bautista, G. Ramírez, L. Zuñiga, *Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of polyphase boride coatings during the boriding process.* App. Surf. Sci. 252 (2006) 2396-2403.
- [5] C.B. Ponton, R.D. Rawlings, Mater. Sci. and Technol. **5** (1989) 865-871.
- [6] I. Uslu, H. Comert, M. Ipek, O. Ozdemir, C. Bindal, Mater. Design **28** (2007) 55-61.
- [7] M. T. Laugier, J. Mater. Sci. Lett. **6** (1987) 355-356.
- [8] K. Niihara, R. Morena, D.P. H. Hasselman, J. Mater. Sci. Lett. **1** (1982) 13-16.
- [9] Mikell P. Groover. Fundamentos de la manufactura moderna. Editorial McGraw-Hill, México, Tercera Edición (2007).
- [10] William D. Callister, Jr. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Editorial Reverté, S. A. Barcelona, España, 1995.
- [11] Donald R. Askeland. Ciencia e ingeniería de los materiales. Internacional Thomson Editores, México, Tercera Edición (1998).
- [12] American Society for Testing and Materials. Annual book of ASTM standards. E384. Standard test method for microindentation hardness of materials. ASTM. Philadelphia, Pa, 2003.
- [13] D. B. Marshall, Tatsuo Noma, A. G. Evans. A simple method for determining elastic modulus to hardness ratios using Knoop indentation measurements. American Ceramic Society, 65 (1982) C-175.



- [14] William F. Smith, Javad Hashemi. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. Editorial McGraw-Hill, México, Cuarta Edición (2006).
- [15] H. Moissan, Seances Acad. Sci. 120 (1895) 174.
- [16] I. Campos, M. Islas, E. González, P. Ponce. *Use of fuzzy logic for modeling the growth of Fe₂B boride layers during boronizing*. Surface and Coatings Technology 201 (2006) 2717-2723.
- [17] I. Campos, G. Ramírez, U. Figueroa, J. Martínez, O. Morales. *Evaluation of boron mobility on the phases FeB, Fe₂B and diffusion zone in AISI 1045 and M2 steels*. Applied Surface Science 253 (2007) 3469-3475.
- [18] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers, E.J. Mittemeijer, J. Mater, Bonding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics. J. Mater. Res., Vol. 4, No. 6, Nov/Dec 1989 1354–1370.
- [19] L.G. Yu, X.J. Chen, K.A. Khor, G. Sundararajan, FeB/Fe₂B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics, Acta Mater. 53 (2005) 2361-2368.
- [20] U. Roy, Phase boundary motion and polyphase diffusion in binary metal-interstitial systems, Acta Metall. 16 (1968) 243-253.
- [21] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, M. Keddám, N. López-Perrusquia, A. Carmona-Vargas, M. Elías-Espinosa, *Kinetics of the formation of Fe₂B layers in gray cast iron: effects of boron concentration and boride incubation time*, Applied Surface Science 255 (2009) 9290-9295.
- [22] T. B. Massalski: Binary Alloys Phase diagrams, 2nd edn., USA, ASM International, 1990.
- [23] T. Van Rompaey, K.C. Hari Kumar, P. Wollants, Thermodynamic optimization of the B–Fe system, J. Alloys Compd. 334 (2002) 173–181.
- [24] C. Badini, D. Mazza, Preferred orientation of boride crystals in the borided layers: a quantitative method of evaluation, Journal of Materials Science 23 (1988) 3061-3066,
- [25] A. K. Sinha. *Boronizing*. ASM Handbook, OH, USA, J. Heat Treatment 4 (1991) 437.
- [26] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers, E.J. Mittemeijer J. Mater. Res. 4 (1989) 1354-1370.
- [27] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, M. Keddám, N. Lopez-Perrusquia, A. Carmona-Vargas, M. Elías-Espinosa, Kinetics of the formation of Fe₂B layers in gray cast iron: