



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:

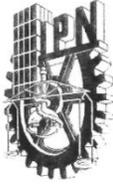
ING. OMAR ALFONSO BRAVO BARCENAS.

DIRECTOR:

DR. IVÁN ENRIQUE CAMPOS SILVA.



MÉXICO D.F. MAYO DEL 2011.



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

[Handwritten signature of Iván Enrique Campos Silva]

DR. IVÁN ENRIQUE CAMPOS SILVA

Presidente

Segundo Vocal

DR. GUILLERMO URRIOLAGOITIA CALDERÓN

Tercer Vocal

DR. JOSÉ MARTÍNEZ TRINIDAD

Secretario

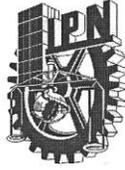
DR. ULISES FIGUEROA LÓPEZ

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 Barcenás** 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, gráficas 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 Barcenás.

RESUMEN

En el presente trabajo se evalúa la cinética de crecimiento así como la determinación del módulo de Young (E) en las fases obtenidas en una aleación base Fe-Cr-Ni sometida al tratamiento de borurización. El coeficiente de difusión del boro en las fases boruradas se determinó 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 utilizó la técnica de microindentación Knoop para la determinación del módulo de Young (E). El método de endurecimiento superficial se realizó por borurización en polvo. La obtención de las fases Fe_2B y FeB se llevó 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 utilizó la técnica de microindentación Knoop para encontrar el módulo de Young (E) de las fases obtenidas mediante el tratamiento, esta técnica se aplicó 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 módulo 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.
- ✓ 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, 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 módulo 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

En la actualidad existe una gran demanda de componentes ingenieriles y herramientas. La sollicitación de una vida útil más larga hoy en día es más exigente siendo por eso la creación o modificación de los materiales. Los tratamientos superficiales cumplen con las demandas exigidas. Dichos tratamientos cuentan con una amplia gama de técnicas para la modificación de las propiedades mecánicas como son: alta resistencia al desgaste, a la corrosión y la alta dureza de las capas creadas superficialmente sobre el material.

El endurecimiento superficial por el tratamiento de borurización es una alternativa para modificar las propiedades superficiales de materiales, esto por medio de la difusión de átomos de boro en la superficie de la pieza a trabajar. Este tratamiento superficial se ha empleado en los últimos años en las industrias ya sea en materiales ferrosos como son aceros estructurales, hierro gris, hierro puro, aceros inoxidable y materiales no ferrosos, como el titanio [1].

Las aleaciones Cr-Ni-Fe son ampliamente utilizadas en componentes nucleares, aplicaciones biomédicas por ejemplo implantes, dispositivos para placas de dentadura postizas, clavos y tornillos para prótesis en cadera, además también en la industria farmacéutica y alimenticia. En la ingeniería de los materiales, las propiedades de estos aceros son bajas, y por mencionar algunas son el límite de cedencia, la resistencia al desgaste, a la fractura y al impacto. He aquí la importancia de aplicar el tratamiento termoquímico superficial de borurización a las aleaciones base Fe-Cr-Ni.

Por otro lado, se han realizado diferentes estudios para el mejoramiento de las propiedades mecánicas de aceros aleados al Fe-Cr-Ni [2], siendo este tipo de aleaciones factible para el tratamiento superficial de borurización, ya que tiene como particularidad, otorgar al material una dureza superficial que oscila entre los 1500 y

2000 Hv. Además, de una alta resistencia al desgaste y a la corrosión, a diferencia con otros tratamientos convencionales superficiales como el nitrurado o cementado.

El proceso de borurización se lleva a cabo en diferentes medios ricos en boro, ya sea sólido (en caja), líquido o plasma. El medio más utilizado es el sólido, ya que permite realizar una producción en serie. El tratamiento termoquímico superficial es selectivo, dependiendo del medio, el cual no despiden emisiones tóxicas durante el proceso. Las temperaturas óptimas para realizar dicho tratamiento, tienen un rango de 1023 a 1373 K. Además, se puede utilizar una atmósfera inerte en la mufla, para eliminar la porosidad en las fases boruradas.

La determinación de las propiedades mecánicas de las capas FeB y Fe₂B, tal como el módulo de elasticidad (E), pueden ser determinadas por la técnica de microindentación Knoop. Esta técnica consiste en hacer una impresión de un indentador piramidal sobre la capa, y medir las diagonales de la huella de indentación, como se muestra en la figura 1 [3, 4-6]

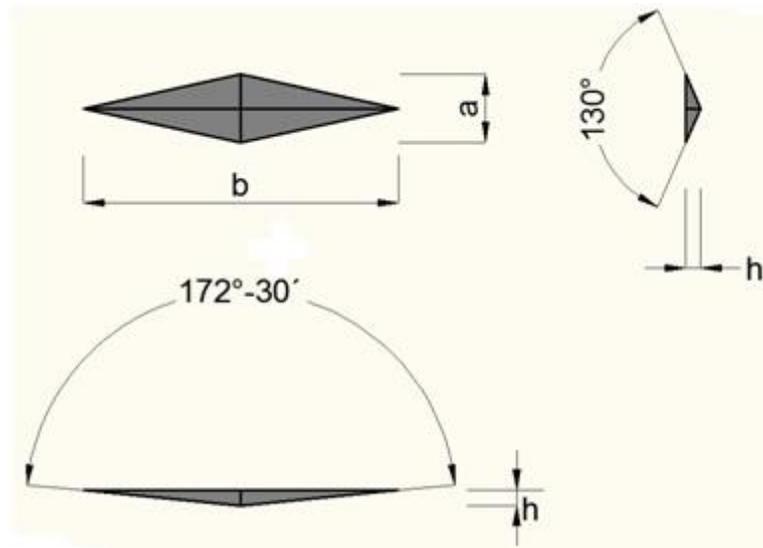


Fig. 1 Ángulos y diagonales del indentador Knoop.

El método se basa en la medición de las diagonales, a y b, (ver figura 1), para determinar la dureza Knoop la cual está dada por la ecuación:

$$H_k = 14.229 \left(\frac{P}{a'^2} \right) \dots\dots\dots (1)$$

donde P es la carga de aplicación y a' es la diagonal más corta de la indentación.

Para determinar el modulo de elasticidad (E) por la técnica de microindentación Knoop, se aplica la siguiente ecuación:

$$E = \frac{\alpha H_K}{\left(\frac{b}{a} - \frac{b'}{a'} \right)} \dots\dots\dots (2)$$

donde H_k es la dureza Knoop obtenida por la ecuación (1), $\frac{b}{a} = 1/7.11$, es la relación de las diagonales del indentador (ver Figura 1), $\alpha = 0.45$ es el factor corrección para el análisis de la huella de indentación Knoop, b' es la diagonal más larga de la huella de indentación y, finalmente, a' es la diagonal más corta de la indentación. La recuperación elástica de las capas FeB y Fe₂B, se establece a partir de la razón entre la dureza Knoop (HK) y el modulo de elasticidad (E).

Antecedentes

La borurización ha sido implementada en México a partir del año de 1997. La automatización y optimización del proceso de borurización representa un área de oportunidad para su aplicación en la industria de los tratamientos termoquímicos en México. Los primeros aceros endurecidos en México bajo el método de borurización, fueron aceros comerciales principalmente en la industria de herramientas de corte, maquinaria, para la construcción y de la industria alimenticia

La borurización es un tratamiento termoquímico que consiste en la difusión de boro atómico sobre la superficie de un material metálico, y la subsecuente formación de boruros. En la borurización en aceros, las capas formadas en la superficie consiste en la formación de una sola fase (Fe_2B) o de dos fases ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$), cuya presencia depende fundamentalmente en el potencial de boro que rodea la superficie, el tiempo de exposición, la temperatura del proceso y la composición química del acero. Bajo este tratamiento, se incrementa la resistencia al desgaste y a la corrosión en la superficie de los aceros, donde, igualmente, los valores de dureza superficial alcanzan hasta 2000 Hv.

En los últimos 28 años, el desarrollo del proceso de borurización ha sido de gran interés para optimizar y automatizar el proceso. Diversos modelos de balance de masa, han sido propuestos para la determinación del coeficiente de difusión de boro en las fases obtenidas por el tratamiento superficial de borurización [7-9]. En la mayoría de estos modelos se considera un perfil de concentración lineal de boro en las interfaces de crecimiento y en la superficie del substrato en donde la concentración de boro en las interfases es constante además de no considerar el tiempo de incubación de los boruros de hierro.

Sin embargo, debido a la exigencia de la vida útil de componentes ingenieriles, se ha avanzado en al campo de la investigación sobre el tratamiento de borurización, destacando los trabajos desarrollados por I. Campos *et al.* [10,11], donde se ha

optimizado el proceso, empleando modelos matemáticos de difusión, considerando los parámetros de temperatura, tiempo de tratamiento, tiempos de incubación, así como la concentración de boro en las interfases de crecimiento de las capas FeB y Fe₂B.

Las ecuaciones de continuidad para las fases presentes en la superficie del sustrato describen la transferencia de masa a través de las interfases de crecimiento, donde una solución particular es: $u = k(t^{1/2} - t_0(T)^{1/2})$, siendo u el espesor promedio de la capa, t corresponde al tiempo de exposición, t_0 el tiempo de incubación que depende de la temperatura de tratamiento, y k es la constante de crecimiento parabólico.

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 [12,13]. 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 [14,15]. El perfil de concentración de boro en las capas es considerado de tipo lineal, y se supone, que las concentraciones de boro en las interfases FeB/Fe₂B y Fe₂B/sustrato, se mantienen constantes durante el proceso de difusión.

Por otro lado, el método desarrollado por A. G. Evans *et al.* [16], para medir E (modulo de Young) y H (dureza) en función de la recuperación elástica durante la

prueba de indentación Vickers, se encuentra relacionada con la razón E/H. Una de las restricciones de este método, se basa en la ausencia de microgrietas en los vértices de las huellas de indentación. A partir de esto, el método permite estimar el modulo de elasticidad por la técnica de microindentación Knoop.

Justificación

El proceso de borurización incrementa las propiedades mecánicas y químicas en la superficie del acero, a través de la formación de capas superficiales FeB y Fe₂B, donde el espesor de capa formado se encuentra relacionado con las propiedades antes mencionadas.

El presente estudio realiza la automatización y optimización del proceso de borurado estableciendo los parámetros que afectan el crecimiento de las capas FeB ó FeB+Fe₂B en un rango de temperaturas de 1123 a 1273 K, con tiempos de tratamiento de 2, 4, 6, 8, 10 h. Así mismo, los tiempos de incubación de los boruros son considerados respectivamente para cada temperatura, manteniendo constante el potencial de boro que rodea el substrato.

Algunos modelos han simulado la cinética de crecimiento sin tomar en cuenta el parámetro de tiempo de incubación [15,17]. El presente modelo matemático de difusión, permite estimar los parámetros cinéticos para obtener los espesores de capa Fe₂B y FeB/Fe₂B que permitan garantizar las óptimas aplicaciones en ingeniería. Dichos componentes endurecidos por borurización, permiten ser aplicados en problemas de desgaste (adhesivo o abrasivo), corrosión a altas temperaturas o en inmersión en medios ácidos o alcalinos. El modelo se establece a partir de la primera ley de Fick, y las ecuaciones de balance de masa en las interfaces de crecimiento FeB/Fe₂B Fe₂B/substrato.

Finalmente, la caracterización mecánica en la superficie de las aleaciones Fe-Ni-Cr endurecidas, se evaluó en dos etapas mediante la técnica de microindentación Knoop. En la primera etapa, se realizaron perfiles de indentaciones a una carga de 0.981 N para obtener el gradiente de durezas a lo largo de las capas formadas superficialmente. En la segunda etapa, se realizaron indentaciones con carga de 0.981 N en las zonas homogéneas de las capas boruradas, para estimar la dureza y

el modulo de Young (E) de las fases Fe_2B y FeB . Estos parámetros mecánicos se establecieron en función del tiempo y temperatura de tratamiento.

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 matemático a partir de las ecuaciones de balance de masa para la determinación del coeficiente de difusión del boro en las capas FeB y Fe_2B , y la interpretación del modulo de elasticidad de ambas capas por microindentación knoop.

Objetivos Específicos

- 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 mediante el tratamiento de borurización en caja y estimar la energía de activación para la formación de los boruros en la superficie de la aleación Fe-Cr-Ni.
- b) Estimar el crecimiento de las capas FeB y Fe_2B conforme a los parámetros experimentales del proceso de borurización en caja para determinar la validez del modelo matemático propuesto.
- c) Determinar el comportamiento mecánico desde la superficie del material endurecido termoquímicamente empleando la técnica de microindentación Knoop para establecer el gradiente de dureza.
- d) Evaluación del modulo de elasticidad de las capas boruradas Fe_2B y FeB utilizando la técnica de microindentación Knoop para establecer la influencia del tiempo y temperatura del proceso de borurización sobre este parámetro mecánico.

Metodología

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

- a) Evaluación 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 (1123, 1173, 1223 y 1273 K) y el tiempo (2, 4, 6, 8 y 10 h) del proceso, ya que dichos parámetros inciden drásticamente en la formación de los boruros de hierro sobre la superficie del material. La evolución de los frentes de crecimiento se determinó a través de la ecuación de balance de masa en las interfaces de crecimiento, que permite determinar en forma numérica, el coeficiente de difusión del boro en las capas FeB y Fe_2B .
- b) La estimación de los espesores de las capas formadas en la superficie de la aleación borurada base Fe-Cr-Ni a temperaturas de 1123 a 1273 K, con tiempos de 2 a 10 horas por cada temperatura, se realizaron con un microscopio óptico *Olympus 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 las micrografías obtenidas
- c) La caracterización físico-química de las capas boruradas Fe_2B y FeB se realizó mediante las técnicas de difracción de rayos X en un equipo D8 FOCUS de alta resolución para la identificación de las fases presentes en el sustrato, aplicada a la probeta de 1273 K con tiempo de exposición de 8 h. Asimismo, se realizó la técnica de Espectrometría de Energía Dispersiva utilizando un microscopio electrónico de barrido marca OXFORD (JEOL JEM-2010F) de alta resolución, para la determinación cualitativa de los elementos de aleación que han difundido en las capas boruradas.
- d) Determinación del perfil de dureza de las capas boruradas Fe_2B y FeB en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento (1173, 1223 y 1273 K a 6,

8 y 10 horas). Para ello, se utilizó un microindentador Knoop, modelo VHS 1000, con una carga constante de 0.981 N desde la superficie hasta el sustrato, siendo los parámetros fundamentales para este ensayo, el espesor de la capa, y el tamaño de la huella de indentación.

- e) La evaluación del modulo de elasticidad (E) de las capas boruradas Fe_2B y FeB en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento (1173, 1223 y 1273 K) con tiempos de exposición de 6, 8 y 10 h). Se utilizó la técnica de microidentacion Knoop a carga constante de 0.981 N. La medición de las diagonales de la huella de indentación, a y b, se realizaron con un microscopio *Olympus GX51* y un analizador de imágenes *Image Pro-Plus V 6.0*. La dureza Knoop (Hk) y el modulo de elasticidad (E) se establecieron a partir de las ecuaciones (1) y (2).

CAPITULO I.

ESTADO DEL ARTE.

El Capítulo I se divide en dos secciones, la primera sección define lo que es el tratamiento de borurización. Además, se describen las generalidades de las capas formadas durante el proceso. En la segunda sección se describen las aplicaciones del tratamiento de borurización.

1.1 Generalidades del tratamiento termoquímico de borurización.

La borurización es un tratamiento de endurecimiento superficial el cual se realiza en medios ricos en boro, los cuales pueden ser sólidos, líquidos y gaseosos.

La primera propuesta para la difusión de boro en un acero se realizó en el año de 1895, cuando H. Moissan [18], 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 [19].

Actualmente, es posible producir boruros apropiados en la superficie de diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas para modificar sus propiedades químicas, físicas y mecánicas como son la resistencia a la abrasión, desgaste, resistencia a la corrosión en medios ácidos y alcalinos y el límite de fatiga.

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.

Tabla 1.1 Agentes borurantes y su composición empleados en diferentes 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 ₂ H ₆ + hidrogeno.	
	(CH ₃) ₃ B/(C ₂ H ₅) ₃ B	
Líquido.	Na ₂ B ₄ O ₂ (+NaCl/+B ₂ 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.
	B ₄ C(+NaCl/+BaCl ₂ +NaBF ₄)	Inmersión en sal fundida.
	Na ₂ B ₄ O ₂ +B ₄ C	
	Soluciones acuosas de Na ₂ B ₄ O ₂	Calentamiento por inducción en la solución acuosa.
Sólido.	B ₄ C + Na ₃ AlF ₅ + silicato de etilo	En caja, con o sin atmosfera inerte; en mufla convencional
	Ferroboro + Na ₃ AlF ₅ + silicato de sodio	Pasta, necesidad de una atmósfera inerte en la cámara del horno.
	Boro amorfo (+activador)	A través del calentamiento dentro de una mufla. Empaquetamiento de la pieza en polvo o (parcialmente) en pasta.
	Ferroboro (+activador)	
	B ₄ C + activador	

1.2 Borurización en polvo.

El método de la borurización en polvo consiste en introducir la pieza a endurecer 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, siendo muy fácil de

realizar 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% B_4C , 90% SiC , 5% KBF_4
- 50% B_4C , 45% SiC , 5% KBF_4
- 85% B_4C , 15% Na_2CO_3
- 95% B_4C , 5% $Na_2B_4O_7$
- 84% B_4C , 16% $Na_2B_4O_7$

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 EkaborTM se enumeran en la tabla 1.2 [20].

El método consiste en colocar un compuesto reactivo en forma sólida sobre la superficie de un material metálico, elevando la temperatura en un intervalo que depende del soluto, así como del solvente, para que los átomos eleven su energía cinética y se inicie el proceso de difusión.

Así mismo los agentes del polvo borurante, están constituidos de un agente rico en boro (B_4C), un diluyente en cual controla el flujo de boro activo (SiC), y los otros compuestos actúan como activadores (substancias que inducen la reacción de boro en el substrato para la formación de una boruros) $NaBF_4$, $KBF_4(NH_4)_3BF_4$, NH_4Cl , Na_2CO_3 , BaF_2 , y $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ [21].

Por otra parte, en 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 , Fe_2B). 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. De acuerdo al diagrama de fases Fe-B, se presentan dos fases características durante el tratamiento La formación de los boruros de hierro, dependerá de la concentración de átomos de boro presentes en la red cristalina del hierro [22].

Tabla 1.2
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 sustrato 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 sustrato ferroso para la formación de una capa borurada) [23]. 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 llevarlo a cabo con piezas de un mismo lote a diferentes condiciones de temperatura y tiempo.

1.3 Características de las capas boruradas.

De acuerdo con el diagrama de fases hierro-boro (figura 1.1), se presentan dos tipos de boruros: FeB y Fe₂B, 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

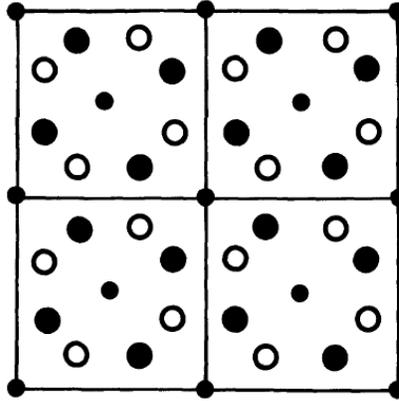


Figura 1.3 Estructura Fe_2B proyecta en el plano cristalográfico (001). \circ = átomos de Fe en $1/4c$; \bullet = átomos de Fe en $3/4c$; \bullet = 3 átomos de B en $0, \frac{1}{2}, 1c$.

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, 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] de exposición de la muestra al proceso de borurización.

1.3.1 Morfología de las capas boruradas.

Kunst y Schaaber [24] 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.



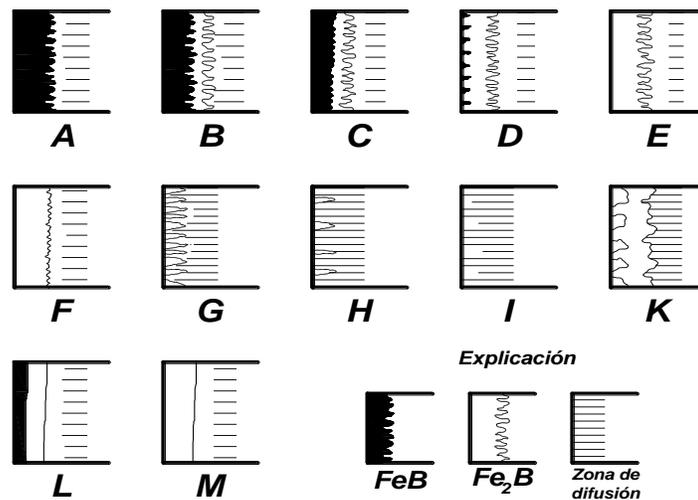


Figura 1.4 Tipos de capas boruradas.

Los tipos de capas se caracterizan de la siguiente forma:

Capa A: capa única, exclusivamente FeB.

B: capa de dos fases Fe_2B y FeB (capa completa).

C: capa de dos fases, la capa FeB es más delgada que en la capa de dos fases Fe_2B y FeB.

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

E: única capa, exclusivamente Fe_2B , aserración mas marcada.

F: única capa, fase exclusivamente Fe_2B , aserración no tan marcada.

G: capa de aserración individual de Fe_2B .

H: capa aserrada de Fe_2B mas aislada.

I: zona de difusión.

K: capa degenerada.

L: capa de dos fases FeB y Fe_2B , uniformemente establecida, sin aserraciones.

M: única capa de FeB y Fe_2B , uniformemente establecida, sin aserraciones.

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

1.3.2 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 B_4C formando CO y un óxido que obstaculiza el proceso de borurización, consumiendo el boro activo en la forma B_2O_3 [25]. El alto grado de porosidad en las capas boruradas implica un decremento en sus propiedades mecánicas, representando 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 1.3 se describen otras propiedades químicas y mecánicas de los boruros de hierro.

Tabla 1.3

Propiedades químicas y mecánicas de los boruros de hierro [20, 24, 26].

Propiedades	FeB	Fe ₂ B
Densidad (g/cm ³)	6.75	7.43
Coefficiente de expansión térmica (ppm/°C)	23 en un rango de 473 a 873 K	7.65 - 9.2 en un rango de 373 y 1073K
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 Fe₂B, las cuales representan 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 sustrato 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/sustrato, 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 [24, 27], como se observa en la figura 1.5. Cuando el contenido de carbono en el sustrato es muy alto, el espesor de las capas tiende a reducirse, debido a que los átomos de carbono no se difunden en las fases boruradas, por lo que tienden a dirigirse hacia la matriz del sustrato, formando así una zona de difusión justo por debajo de la capa. Elementos como el níquel y cromo, en concentraciones mayores al 9 y 6% de peso en masa respectivamente, favorecen la formación de los boruros de hierro con interfaces planas.

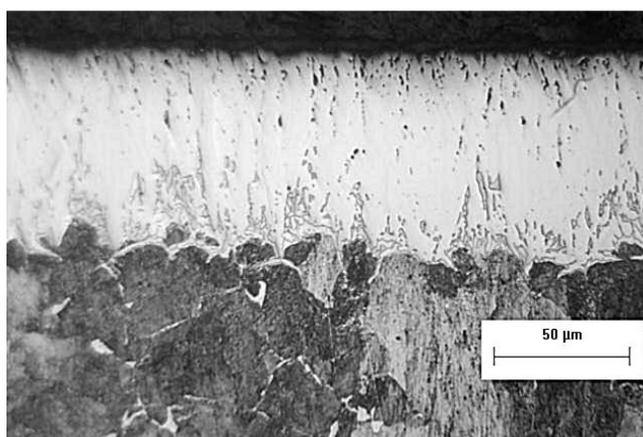


Figura 1.5. Vista transversal de un acero 1045 borurado donde se observa una capa Fe_2B con morfología aserrada. Temperatura de borurización de 1273 K con 8 h de exposición. Magnificación 50X.

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).

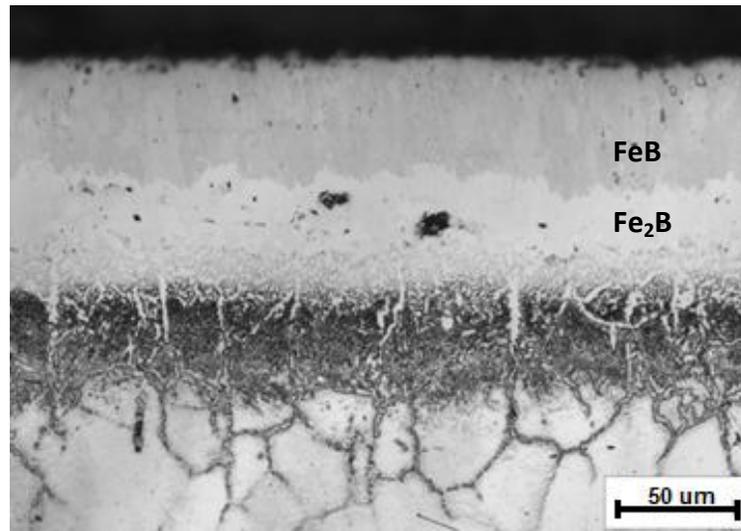


Figura 1.6. Interfases planas de una aleación base Fe-Cr-Ni sometida al proceso de borurización. Temperatura de tratamiento de 1273 K con 8 horas de exposición. Magnificación 100X.

Asimismo, al aumentar las concentraciones de tungsteno, molibdeno y vanadio, causan una reducción en el espesor y aserración 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 1273 K. 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.

En aplicaciones industriales, la presencia de una sola fase Fe_2B es deseable en comparación con una policapa tipo FeB/Fe_2B debido a la formación de grietas en la interface de crecimiento, provocado por la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica de ambas fases que generan esfuerzos residuales de compresión y tensión durante el crecimiento de los boruros [24].

En la tabla 1.4 y figura 1.7 se muestra algunas aplicaciones industriales para diferentes tipos de aceros borurados que se han llevado a cabo exitosamente en la industria.

Tabla 1.4 Aplicaciones industriales de diferentes aceros borurados [28,29].

Acero	Aplicaciones
1015	Ejes, engranes y diversos elementos de maquinaria
1045	Pernos, discos abrasivos.
4140	Pistones
D1, D3	Bujes, cuchillas y herramientas para estampado
H11, H13	Herramientales para moldes de inyección
L6	Pernos y dados para forja
O2, O7	Rodillos para grabado.



Figura 1.7 Aplicaciones de aceros borurizados en la industria: (a) engranes (acero 1015), (b) pernos (acero 1045), (c) pistones (acero 4140, H12 y H13), (d) cojinetes (acero E52100), (e) bujes (acero D2, D3, 302, 316) y (f) pernos y dados para forja (acero L6).

1.4.1 Aplicaciones de la aleación base Fe-Cr-Ni endurecida por borurización.

Los aceros inoxidable austeníticos tienen alto contenido de cromo y níquel, siendo empleados principalmente en una gran variedad de artículos como implantes, mobiliarios, accesorios automotrices, piezas para la industria textil y química.

Siendo la aleación susceptible para ser endurecido por el tratamiento de borurización, es factible utilizarlo dentro de la industria biomédica, especialmente en material quirúrgico, así como para implantes o prótesis de cadera. La figura 1.8 presenta los componentes mencionados. Estos componentes deben ser resistentes al desgaste y a la corrosión, siendo la borurización una opción viable para incrementar las propiedades antes mencionadas.

A. H. Ucisik [30] aplica el tratamiento de borurización a temperaturas de 1073, 1148 y 1223 K con tiempos de exposición de 2, 4 y 8 h, mediante la técnica de endurecimiento superficial en caja en un implante biomédico de acero inoxidable, donde se realiza una caracterización simple empleando las técnicas de microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, para determinar la naturaleza y morfología de las capas formadas en la superficie de este acero. Los resultados indicaron espesores de capa que van de 5 hasta 50 μm con una morfología totalmente plana, donde se indica la presencia de fases tipo FeB, Fe₂B, Ni₃B, CrB y Cr₂B.



a)



b)



c)

Figura 1.8 Componentes susceptibles al tratamiento de borurización a) prótesis total de cadera; vástago metálico (de aleación Fe-Cr-Ni), b) Accesorios hidráulicos para la industria alimenticia y c) válvula de seccionamiento o de paso.

CAPITULO II

Cinética de crecimiento de las capas FeB, Fe₂B y zona de difusión 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/Fe₂B y zona de difusión 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, Fe₂B/zona de difusión y zona de difusión/substrato, considerando que el crecimiento del boruro sobre la superficie del acero obedece la ley de crecimiento parabólico $u = k \left\{ t^{1/2} - [t_0(T)]^{1/2} \right\}$

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 [31]

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 en las interfaces de crecimiento 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 (figura 2.1) es descrito como:

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

$$\left. \begin{aligned} C_{FeB} \left\{ x \left[t = t_0^{FeB}(T) \right] = 0 \right\} &= C_{\max}^{FeB} \text{ para } C_{ads}^B > 16.23 \text{ wt. \% } B, \\ C_{FeB} \left\{ x \left[t = t_0^{FeB}(T) \right] = 0 \right\} &= C_{\min}^{FeB} \text{ para } C_{ads}^B < 16.23 \text{ wt. \% } B \text{ con la fase FeB,} \\ C_{Fe_2B} \left\{ x \left[t = t_0^{Fe_2B}(T) \right] = 0 \right\} &= C_{\max}^{Fe_2B} \text{ para } 8.83 \text{ wt. \% } B < C_{ads}^B < 16.23 \text{ wt. \% } B \text{ sin la fase FeB,} \\ C_{Fe_2B} \left\{ x \left[t = t_0^{Fe_2B}(T) \right] = 0 \right\} &= C_{\min}^{Fe_2B} \text{ para } C_{ads}^B < 8.83 \text{ wt. \% } B \text{ sin la fase FeB,} \\ C_{DZ} \left\{ x \left[t = t_0^{DZ}(T) \right] = 0 \right\} &= C_{\max}^{DZ} \text{ para } 35 \times 10^{-4} \text{ wt. \% } B < C_{ads}^B < 8.83 \text{ wt. \% } B \text{ sin la fase Fe}_2\text{B,} \\ C_{DZ} \left\{ x \left[t = t_0^{DZ}(T) \right] = 0 \right\} &= C_{\min}^{DZ} \text{ para } C_{ads}^B < 35 \times 10^{-4} \text{ wt. \% } B \text{ sin la fase Fe}_2\text{B,} \end{aligned} \right\} \quad (2.2)$$

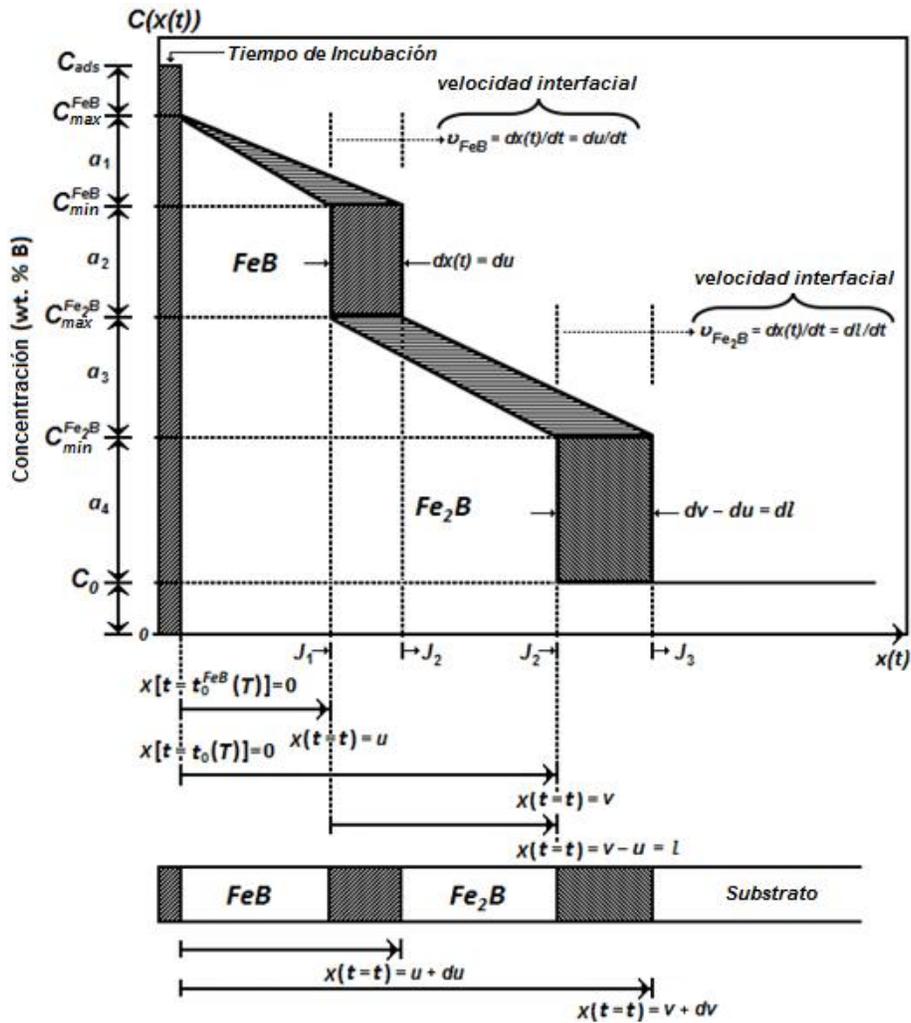


Figura 2.1 Perfil de concentración del boro en la capas FeB y Fe₂B y zona de difusión.

Las ecuaciones (2.3) a (2.7) describen las concentraciones de boro en las fases formadas con respecto a los tiempos de tratamiento.

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

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

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

$$C_{DZ} [x(t=t) = v] = C_{\max}^{DZ} \quad (2.6),$$

$$C_{DZ} [x(t=t) = z] = C_{\min}^{DZ} \quad (2.7),$$

Donde 8.83, 16.23 y 35×10^{-4} wt.% B son las composiciones del boro en las capas FeB, Fe₂B y la zona de difusión respectivamente. El término C_{ads}^B representa la concentración efectiva de boro, o la concentración adsorbida durante el fenómeno de transferencia de masa [31].

2.2 Ecuación de balance de masa.

El fenómeno de transferencia de masa en las interfaces de crecimiento (FeB/Fe₂B, Fe₂B/zona de difusión y zona de difusión/substrato) es descrita por las ecuaciones de balance de masa [32]:

$$\Delta_{FeB} = a_2 du + \frac{1}{2} a_1 du = J_1 dt - J_2 dt \quad (2.8)$$

$$\Delta_{Fe_2B} = a_4 (du + dl) + a_3 du + \frac{1}{2} a_3 dl = J_2 dt - J_3 dt \quad (2.9)$$

$$\Delta_{DZ} = \frac{1}{2} a_5 (dl + dz) = J_3 dt - J_4 dt \quad (2.10)$$

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, $a_4 = C_{\min}^{Fe_2B} - C_{\max}^{DZ}$ es la brecha de miscibilidad entre las fases Fe₂B y la zona de difusión, y $a_5 = C_{\max}^{DZ} - C_{\min}^{DZ}$, C_{\max}^{DZ} es la solubilidad terminal del soluto intersticial. Los perfiles de concentración del boro en las capas FeB, Fe₂B y la zona de difusión son dadas por las siguientes ecuaciones:

$$C_{FeB} [x(t)] = C_{\max}^{FeB} + \frac{C_{\min}^{FeB} - C_{\max}^{FeB}}{u} x(t) \quad (2.11)$$

$$C_{Fe_2B} [x(t)] = C_{\max}^{Fe_2B} + \frac{C_{\min}^{Fe_2B} - C_{\max}^{Fe_2B}}{l} [x(t) - u] \quad (2.12)$$

$$C_{DZ} [x(t)] = C_{\max}^{DZ} + \frac{C_{\min}^{DZ} - C_{\max}^{DZ}}{z} [x(t) - v] \quad (2.13)$$

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

$$J_1 = D_{FeB} a_1 / u \quad (2.14)$$

$$J_2 = D_{Fe_2B} a_3 / l \quad (2.15)$$

$$J_3 = D_{DZ} a_5 / z \quad (2.16)$$

Donde D_{FeB} es el coeficiente de difusión en la capa FeB, D_{Fe_2B} es el coeficiente de difusión del boro en la capa Fe₂B, y D_{DZ} es el coeficiente de difusión del boro en la zona de difusión. 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), $J_4 = 0$.

Sustituyendo las ecuaciones (2.14), (2.15) y (2.16) en las ecuaciones (2.8), (2.9) y (2.10), las ecuaciones de balance de masa en las interfaces de crecimiento son expresadas como:

$$\left(a_2 + \frac{a_1}{2} \right) \frac{du}{dt} = D_{FeB} \frac{a_1}{u} - D_{Fe_2B} \frac{a_3}{l} \quad (2.17)$$

$$(a_4 + a_3) \frac{dl}{dt} + \left(a_4 + \frac{a_3}{2} \right) \frac{dl}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{a_3}{l} - D_{DZ} \frac{a_5}{z} \quad (2.18)$$

$$\frac{a_5}{2} \left(\frac{dl}{dt} + \frac{dz}{dt} \right) = D_{DZ} \frac{a_5}{z} \quad (2.19)$$

Las ecuaciones de continuidad (2.17), (2.18) y (2.19) pueden ser reescritas como:

$$\frac{du}{dt} = D_{FeB} P_1 \frac{1}{u} - D_{Fe_2B} P_2 \frac{1}{l} \quad (2.20)$$

$$\frac{dl}{dt} = D_{Fe_2B} P_3 \frac{1}{l} - D_{FeB} P_4 \frac{1}{u} - D_{DZ} P_5 \frac{1}{z} \quad (2.21)$$

$$\frac{dz}{dt} = D_{Fe_2B} P_3 \frac{1}{l} - D_{FeB} P_4 \frac{1}{u} - D_{DZ} (P_5 + 2) \frac{1}{z} \quad (2.22)$$

$$\text{Con } P_1 = \frac{a_1}{a_2 + a_1/2} = 2.23 \times 10^{-2}, \quad P_2 = \frac{a_3}{a_2 + a_1/2} = 2.23 \times 10^{-2},$$

$$P_3 = a_3 \frac{a_3 + a_4}{a_4 + a_3/2} \left(\frac{1}{a_3 + a_4} + \frac{1}{a_2 + a_1/2} \right) = 4.25 \times 10^{-2}, \quad P_4 = \frac{a_3 + a_4}{a_4 + a_3/2} \left(\frac{a_1}{a_2 + a_1/2} \right) = 2.34 \times 10^{-2} \text{ y}$$

$$P_5 = \frac{a_5}{a_4 + a_3/2} = 3.93 \times 10^{-4}$$

Mientras que $a_1 = 0.17$, $a_2 = 7.23$, $a_3 = 0.17$, $a_4 = 8.82$ y $a_5 = 35 \times 10^{-4}$ (valores en wt.% B)

Para las ecuaciones (2.20), (2.21) y (2.22) es difícil encontrar una solución general en función del tiempo. Sin embargo, existen varios caminos para resolverla. Suponiendo que las soluciones son del tipo:

$$u = k_{FeB} t^m \quad (2.23)$$

$$l = k_{Fe_2B} t^n \quad (2.24)$$

$$z = k_{DZ} t^r \quad (2.25)$$

k_{FeB} , k_{Fe_2B} y k_{DZ} son las constantes de crecimiento de cada capa, u es el espesor de capa FeB, l es el espesor de capa Fe₂B, z es la profundidad de la zona de difusión, m , n y r son potencias finitas sobre t .

Sustituyendo las ecuaciones (2.23), (2.24) y (2.25) en las ecuaciones (2.20), (2.21) y (2.22) se obtiene:

$$mk_{FeB} t^{m-1} = D_{FeB} \frac{P_1}{k_{FeB}} t^{-m} - D_{Fe_2B} \frac{P_2}{k_{Fe_2B}} t^{-n} \quad (2.26)$$

$$nk_{Fe_2B} t^{n-1} = D_{Fe_2B} \frac{P_3}{k_{Fe_2B}} t^{-n} - D_{FeB} \frac{P_4}{k_{FeB}} t^{-m} - D_{DZ} \frac{P_5}{k_{DZ}} t^{-r} \quad (2.27)$$

$$rk_{DZ}t^{r-1} = -D_{Fe_2B} \frac{P_3}{k_{Fe_2B}} t^{-n} - D_{FeB} \frac{P_4}{k_{FeB}} t^{-m} + D_{DZ} \frac{(P_5+2)}{k_{DZ}} t^{-r} \quad (2.28)$$

Las condiciones deben ser satisfechas adoptando las siguientes identidades:

$$m-1 = -m = -n \quad (2.29)$$

$$n-1 = -n = -m = -r \quad (2.30)$$

$$r-1 = -n = -m = -r \quad (2.31)$$

obteniendo $m=1/2$, $n=1/2$ y $r=1/2$, entonces las ecuaciones (2.23), (2.24) y (2.25)

son expresadas como:

$$u = k_{FeB} t^{1/2} \quad (2.32)$$

$$l = k_{Fe_2B} t^{1/2} \quad (2.33)$$

$$z = k_{DZ} t^{1/2} \quad (2.34)$$

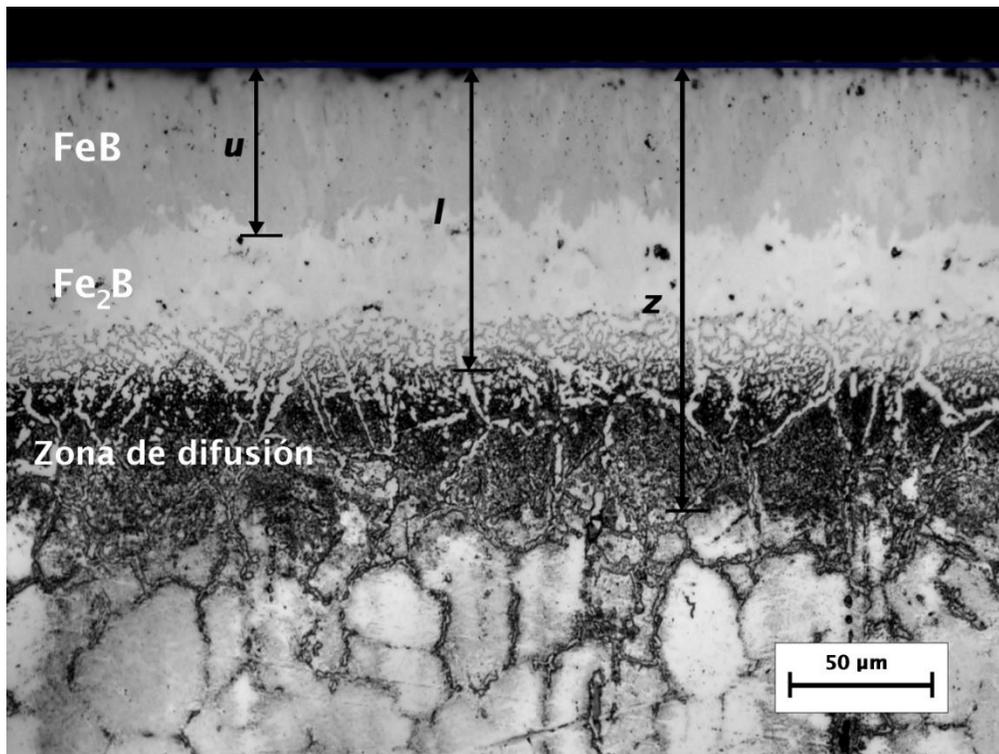


Figura 2.2 Referencia de medición desde la superficie del material hasta las fases FeB, Fe₂B y zona de difusión formadas en una aleación Fe-Cr-Ni a 1273 K con 10 h de tratamiento.

Para capas suficientemente anchas, estas ecuaciones producen resultados satisfactorios con respecto a los datos experimentales. Así mismo, de la figura 2.2, es claro que la capa FeB, (FeB + Fe₂B), y el espesor total de capa (FeB + Fe₂B + zona de difusión) son medidas a partir de una referencia fija. Entonces, para un proceso de difusión controlado, la ecuación (2.32) es expresada como:

$$u = k_{FeB} \left(t - t_0^{FeB}(T) \right)^{1/2} \quad (2.35)$$

$t_0^{FeB}(T)$ 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 [10].

De la misma manera, el crecimiento total de las capas (FeB + Fe₂B) es expresado como $v = k_1 \left(t - t_0^{Fe_2B}(T) \right)^{1/2} = u + l = (k_{FeB} + k_{Fe_2B}) t^{1/2}$ donde v es el espesor total de la capa borurada (FeB + Fe₂B), t es el tiempo de tratamiento, $t_0^{Fe_2B}(T)$ es el tiempo de incubación asociado con la capa borurada Fe₂B, y k_1 es la constante de crecimiento parabólico para las capas boruradas FeB + Fe₂B.

De la ecuación (2.33), l es definido como:

$$l = v - u = k_1 \left(t - t_0^{Fe_2B}(T) \right)^{1/2} - k_{FeB} \left(t - t_0^{FeB}(T) \right)^{1/2} \quad (2.36)$$

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

De la misma forma, el crecimiento (FeB + Fe₂B + zona de difusión) está dado por

$w = k_2 \left(t - t_0^{DZ}(T) \right)^{1/2}$ donde w es el espesor de las capas (FeB + Fe₂B + zona de difusión), t

es el tiempo de tratamiento, $t_0^{DZ}(T)$ es el tiempo de incubación asociado con la zona de

difusión, y k_2 es la constante de crecimiento parabólico asociado a FeB + Fe₂B + zona de difusión.

De la ecuación (2.34) z se define como:

$$z = w - v = k_2 \left(t - t_0^{DZ}(T) \right)^{1/2} - k_1 \left(t - t_0^{Fe_2B}(T) \right)^{1/2} \quad (2.37)$$

Donde $t_0^{Fe_2B}(T) > t_0^{DZ}(T)$.

Basado en las consideraciones mencionadas anteriormente, los coeficientes de difusión del boro en las capas FeB, Fe₂B, y la zona de difusión, D_{FeB} , D_{Fe_2B} y D_{DZ} pueden ser expresados utilizando las ecuaciones (2.17), (2.18) y (2.19) como sigue:

$$D_{FeB} = \frac{u}{a_1} \left[(a_4 + a_3 + a_2 + a_1/2) \frac{du}{dt} + (a_5/2 + a_4 + a_3/2) \frac{dl}{dt} + (a_5/2) \left(\frac{dz}{dt} \right) \right] \quad (2.38)$$

$$D_{Fe_2B} = \frac{1}{a_3} \left[(a_4 + a_3) \frac{du}{dt} + (a_5/2 + a_4 + a_3/2) \left(\frac{dl}{dt} \right) + (a_5/2) \left(\frac{dz}{dt} \right) \right] \quad (2.39)$$

$$D_{DZ} = \frac{z}{2} \left(\frac{dl}{dt} + \frac{dz}{dt} \right) \quad (2.40)$$

Los parámetros a_1 , a_2 , a_3 , a_4 y a_5 son obtenidos directamente de la literatura basados en el diagrama de fases Fe-B [33, 34], mientras k_{FeB} , k_1 y k_2 son obtenidos de las pendientes del ajuste por mínimos cuadrados de los gráficos u^2 versus t , v^2 versus t y w^2 versus t (los datos experimentales son analizados en gráficos del cuadrado del espesor de capa contra el tiempo de exposición, esto es, $u^2 = K_j (t - t_0^{FeB})$, $v^2 = K_i (t - t_0^{Fe_2B})$ y $w^2 = K_k (t - t_0^{DZ})$ donde $K_j = k_{FeB}^2$, $K_i = k_1^2$ y $K_k = k_2^2$ respectivamente), cuyos resultados son presentados en el Capítulo IV.

CAPÍTULO III

DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño experimental se dividió en tres partes:

- a) Método de borurización en caja para una aleación base Fe-Cr-Ni.
- b) Caracterización físico-química de las capas boruradas formadas en una aleación base Fe-Cr-Ni mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (XRD) y Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS).
- c) Ensayo de microindentación Knoop para obtener el gradiente de dureza y la determinación del modulo de elasticidad de las fases FeB y Fe₂B.

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

Es indispensable identificar las variables que influyen en el tratamiento termoquímico de borurización, como el tiempo y la temperatura, para la evolución del frente de crecimiento de las fases FeB-Fe₂B. Asimismo, en la figura 3.1, se presenta el diagrama de flujo para la caracterización experimental de los boruros de hierro.

Las variables del tratamiento de borurización en caja son enlistadas de la siguiente manera:

- Composición química del polvo de carburo de boro y del substrato (aleación base Fe-Cr-Ni)
- Geometría y preparación metalografica de las muestras antes del tratamiento.
- Colocación de las muestras en el medio borurante.
- Medio donde se lleva a cabo el tratamiento termoquímico
- Temperatura del proceso de borurización en polvo.
- Tiempo de exposición del tratamiento termoquímico.

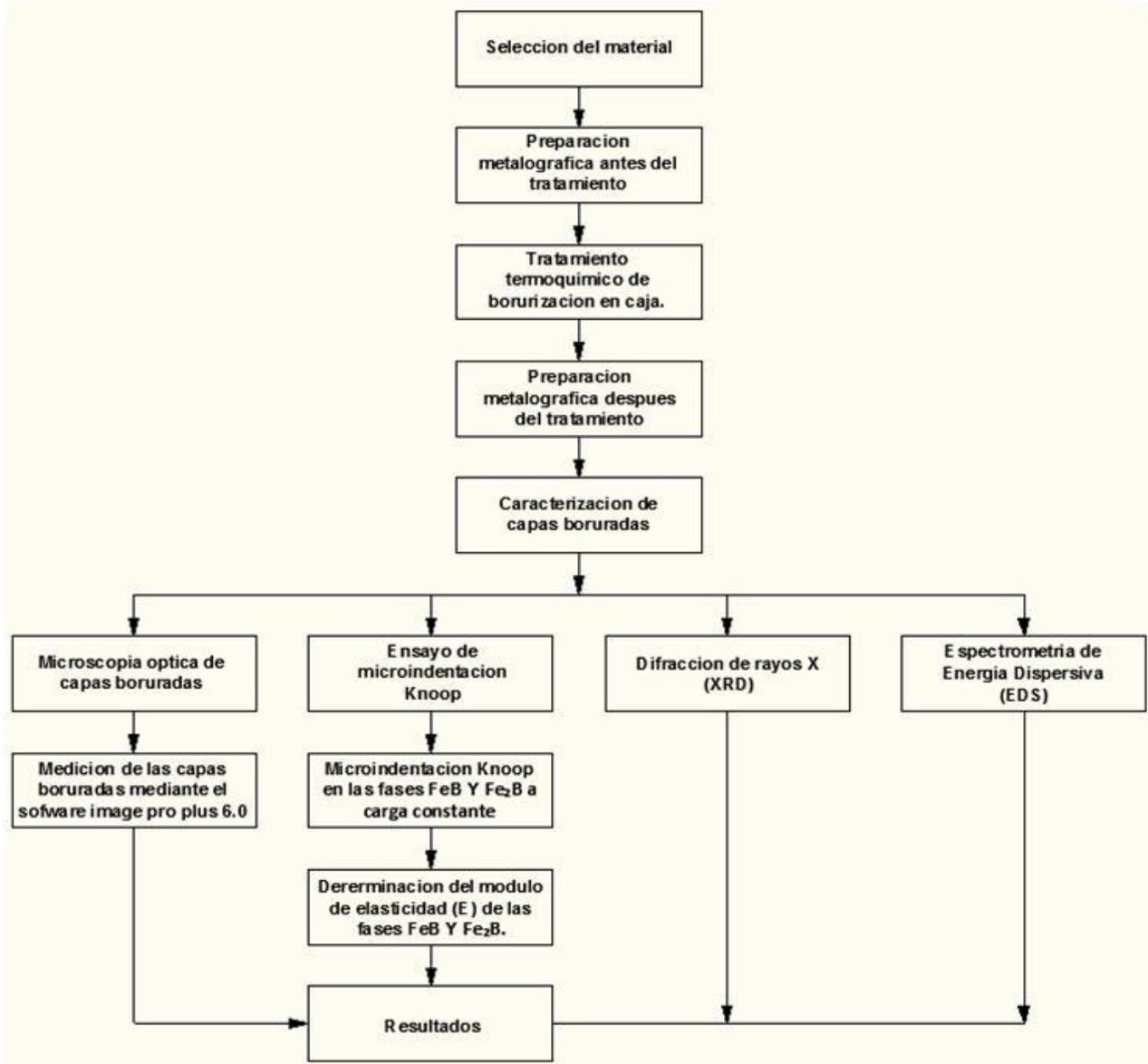


Figura 3.1 Diagrama de flujo del proceso experimental para la caracterización físico-química y mecánica de los boruros de hierro formados en la aleación base Fe-Cr-Ni.

Se prepararon muestras cuadradas de 500 mm^3 de la aleación, cuya composición química es 0.08% *C* máx., 2.0% *Mn* máx., 1.00% *Si* máx., 10-14% *Ni*, 16-18% *Cr*, 2-3% *Mo*, 0.045% *P* máx. y 0.030% *S* máx.

Posteriormente, el tratamiento termoquímico se realizó a temperaturas de 1123, 1173, 1223 y 1273 K con tiempos de exposición de 2, 4, 6, 8 y 10 h por cada

temperatura del tratamiento. Combinando los tiempos de tratamiento con las temperaturas del proceso, se obtienen un total de 20 probetas.

Antes del tratamiento termoquímico, las probetas se prepararon metalográficamente para un acabado superficial óptimo (pulido a espejo). El polvo de carburo de boro (B_4C) EKabor I, consta principalmente con un contenido en peso de boro del 76% y un activador denominado carburo de silicio [3].

A continuación, las probetas se colocan en un contenedor de acero inoxidable 304L (figura 3.2) con el agente borurante, cerrando herméticamente, y dejando una pequeña holgura, para permitir la extracción de los gases generados (durante el tratamiento) dentro del recipiente.

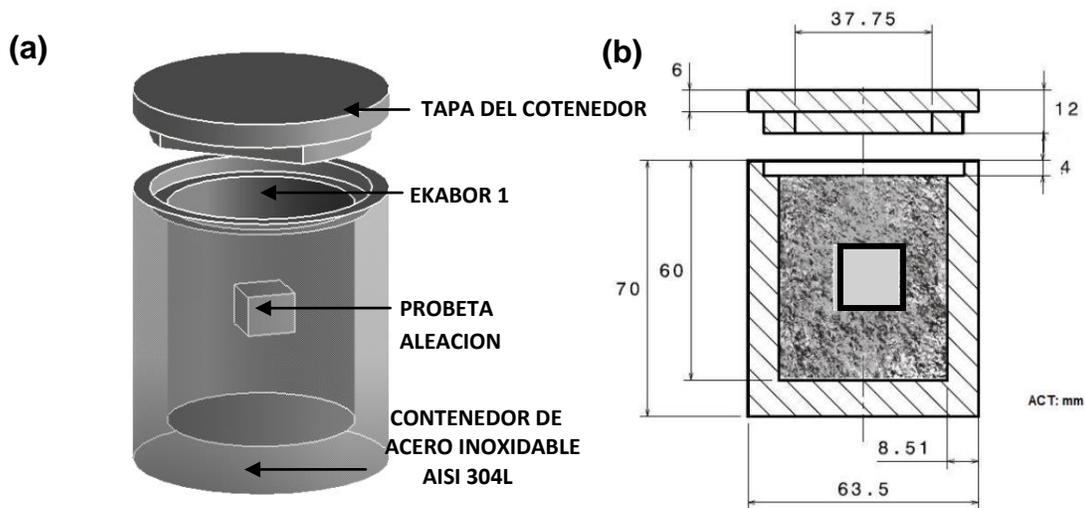


Figura 3.2 Contenedor de acero inoxidable 304 L, a) Posición de la muestra de la aleación Fe-Cr-Ni en el contenedor para efectuar en proceso termoquímico. b) corte transversal del contenedor; aleación Fe-Cr-Ni rodeada del agente borurante Ekabor 1. Acotación en mm.

El contenedor se colocó dentro de una mufla convencional, el cual deberá tener una temperatura estable con una tolerancia de $\pm 10^{\circ}C$, como se muestra en la figura 3.3. Posteriormente, el contenedor junto con las muestras, es retirado de la mufla, y enfriado a temperatura ambiente.



Figura 3.3 Tratamiento de borurización en caja de una aleación base Fe-Cr-Ni, extracción del contenedor de la mufla, para enfriarse a temperatura ambiente.

3.1.2 Preparación metalográfica de los especímenes borurados.

En la figura 3.4 se presenta la caracterización metalográfica, para la observación de las capas boruradas formadas en la superficie de la aleación.

El proceso inicia con la limpieza de la probeta borurada, para efectuar el corte en su sección transversal mediante una cortadora con disco de diamante, seguido del montaje de dichas probetas. Posteriormente, se desbastan con lijas de esmeril a partir del grado 80 hasta 2000. Finalmente, se realiza el pulido con un paño micro-cloth, utilizando pasta de diamante de $0.1\ \mu\text{m}$ y alcohol como diluyente.

El ataque químico de las probetas se estableció con el reactivo vilella, el cual está compuesto por 100 ml etanol, 5ml HCl ácido clorhídrico y 1 gr ácido pícrico, con inmersión durante 45 s.

La observación y determinación del espesor de las capas FeB y Fe₂B 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*.

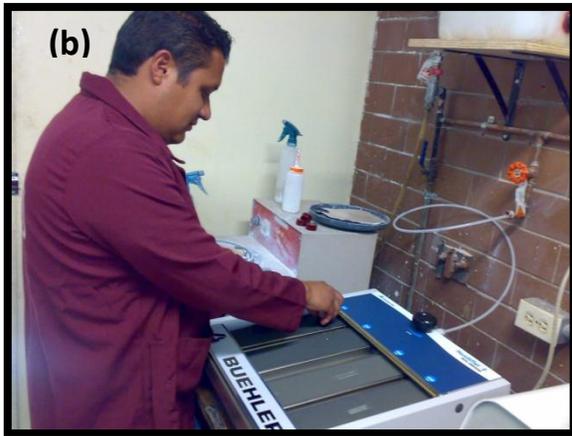


Figura 3.4 *Proceso de preparación metalográfica; a) Encapsulamiento de las muestras por montaje en caliente, b) Proceso de desbaste, c) Proceso de pulido, d) Observación y determinación de espesores de capa.*

La morfología de las capas FeB y Fe₂B es de tipo plana entre la interface FeB/Fe₂B y Fe₂B/substrato. Esto debido a los elementos de aleación presentes en el substrato, por lo tanto, la morfología aserrada de la capa disminuye. Asimismo, se presenta una zona de difusión la cual se presenta por la precipitación masiva de boruros de hierro sin coalescerse y dispersos, esencialmente precipitados finos de la fase Fe₂B, formando una interface de coloración oscura con el núcleo del material [1-5], como se observa en la figura 3.5, para una temperatura de 1123 K con tiempos variables de exposición.

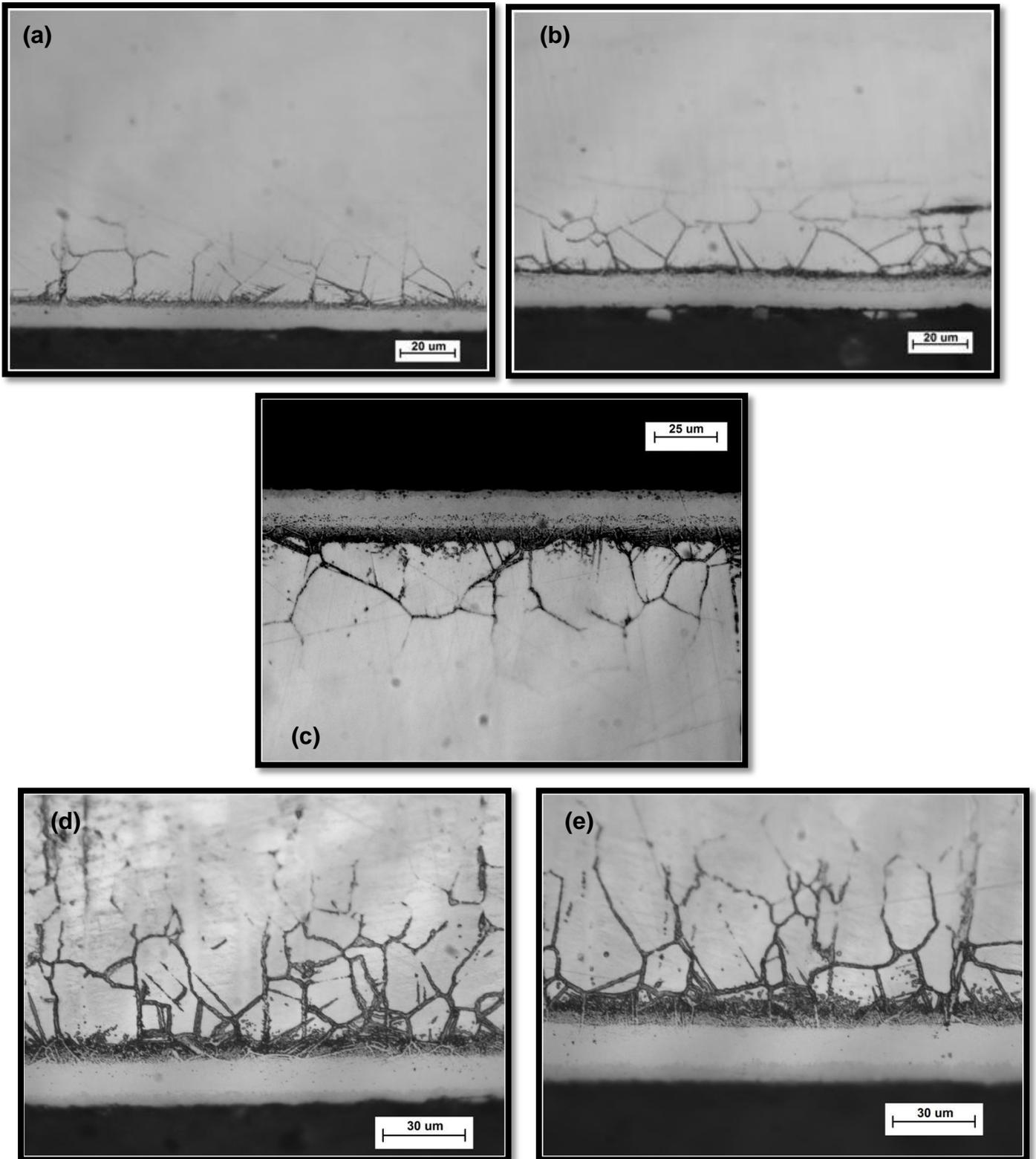


Figura 3.5 Micrografías de las muestras de aleación Fe-Cr-Ni borurizadas con la presencia de la capa FeB y Fe₂B a la temperaturas de 1123 K, con tiempos de tratamiento de: a) 2 h, b) 4 h, c) 6 h, d) 8 h y e) 10 h. Magnificación 100x

La serie de micrografías de las capas boruradas, obtenidas de la aleación base Fe-Cr-Ni se presentan en el anexo A, para las temperaturas de tratamiento de 1173, 1223, y 1273 K con los diferentes tiempo de exposición.

En este estudio, la influencia del medio borurante que suministra el potencial de boro que rodea al sustrato, parece tener influencia en la formación de dos capas alcanzando los límites de concentración en la superficie para la formación de las fases FeB y Fe₂B.

Posteriormente, se estimó el tamaño de las capas boruradas para las temperaturas de tratamiento de 1123, 1173, 1223 y 1273 K, con los tiempos de exposición variables. Las mediciones de las microfotografías se digitalizaron para la medición del perfil del crecimiento de los boruros de hierro de acuerdo a la figura 3.6, y se analizaron con el software *Image plus V 6.0*, obteniendo un promedio de 50 longitudes de columna medidas. La referencia de medición se estimó a partir de la distancia entre dos líneas paralelas, las cuales se colocaron en la superficie y en la interface del borurado [4].

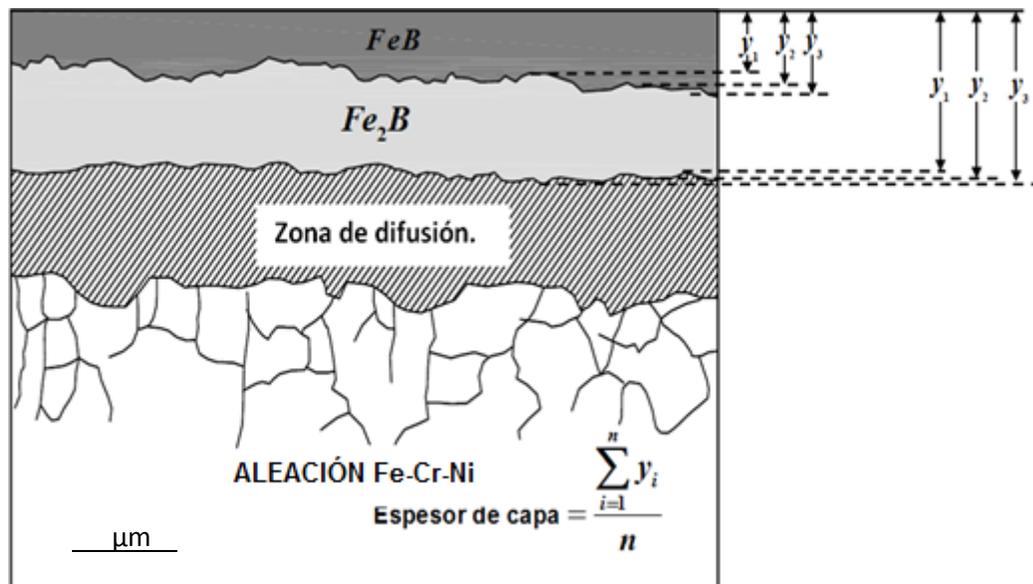


Figura 3.6 Criterio estadístico para la medición de las capas boruradas.

En la tabla 3.1 se presentan los resultados de los espesores y desviación estándar de la capa FeB y Fe₂B. Así mismo, en la figura 3.7 presenta la evolución del espesor de la capa compacta FeB-Fe₂B, para los diferentes tiempos y temperaturas del tratamiento termoquímico.

La pendiente del gráfico representa el valor de la constante de crecimiento parabólico k , presentada en el capítulo I (ver ecuación (1.1)), para ambas fases sobre el sustrato, esto sugiere un comportamiento de difusión controlada. Aunado a esto, se consideraron los tiempos de incubación del boruro, donde estos tiempos de incubación disminuyen conforme se aumenta la temperatura de tratamiento.

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

Temperatura (K)	Tiempo de tratamiento (h)	Fase FeB (μm)	Fase Fe ₂ B (μm)	Espesor Total (μm)
1273	10	48.23±2.96	45.65±0.92	93.89±2.04
	8	42.99±4.27	45.94±2.35	88.94±1.92
	6	35.09±3.22	38.05±1.53	73.15±1.68
	4	27.16±2.22	26.02±1.81	53.19±0.40
	2	16.59±2.47	20.51±1.57	37.10±0.89
1223	10	28.90±0.82	31.90±0.58	60.80±0.23
	8	25.29±0.36	28.13±0.73	53.42±1.09
	6	18.17±0.50	23.24±0.40	41.42±0.90
	4	14.70±0.55	18.06±0.47	32.76±1.02
	2	10.58±0.41	11.80±0.57	22.39±0.99
1173	10	23.92±0.85	21.49±0.93	45.42±1.78
	8	20.97±1.19	18.49±0.66	39.48±1.85
	6	17.28±0.76	15.65±0.49	32.93±1.26
	4	12.26±0.61	12.90±0.60	25.17±1.22
	2	7.17±0.50	7.87±0.45	15.05±0.95
1123	10	10.93±0.58	14.88±0.91	25.82±1.49
	8	8.79±0.32	11.87±0.71	20.69±1.03
	6	6.50±0.60	7.32±0.88	13.83±1.48
	4	3.79±0.42	5.85±0.44	9.65±0.87
	2	1.17±0.67	4.89±0.34	5.07±0.34

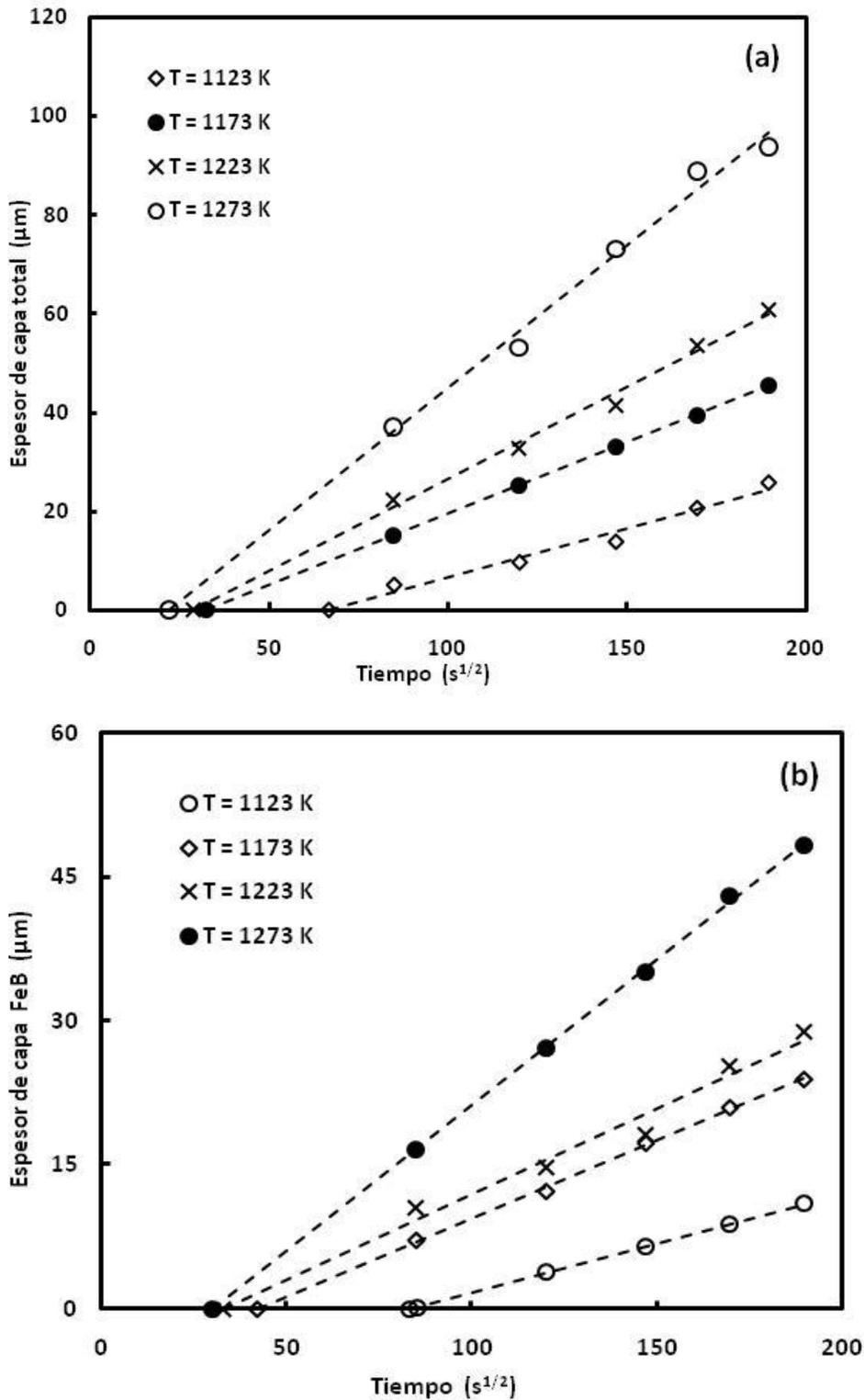


Figura 3.7 Evolución de los frentes de crecimiento de boruros en función de la raíz cuadrada del tiempo para las diferentes temperaturas de tratamiento, a) total de capa FeB+Fe₂B y b) capa FeB.

3.2 Caracterización de las capas boruradas.

La caracterización físico-química de las capas boruradas FeB y Fe₂B sobre la superficie de la aleación base Fe-Cr-Ni se efectuó por difracción de rayos X (XRD) y Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS).

3.2.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD) fue llevado en la muestra borurada obtenida a una temperatura de 1223 K con 8 h de exposición. Para la determinación de la naturaleza de las fases presentes sobre la superficie del acero endurecido, se empleó un equipo D8 FOCUS, haciendo uso de una radiación CuK_{α} con $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$

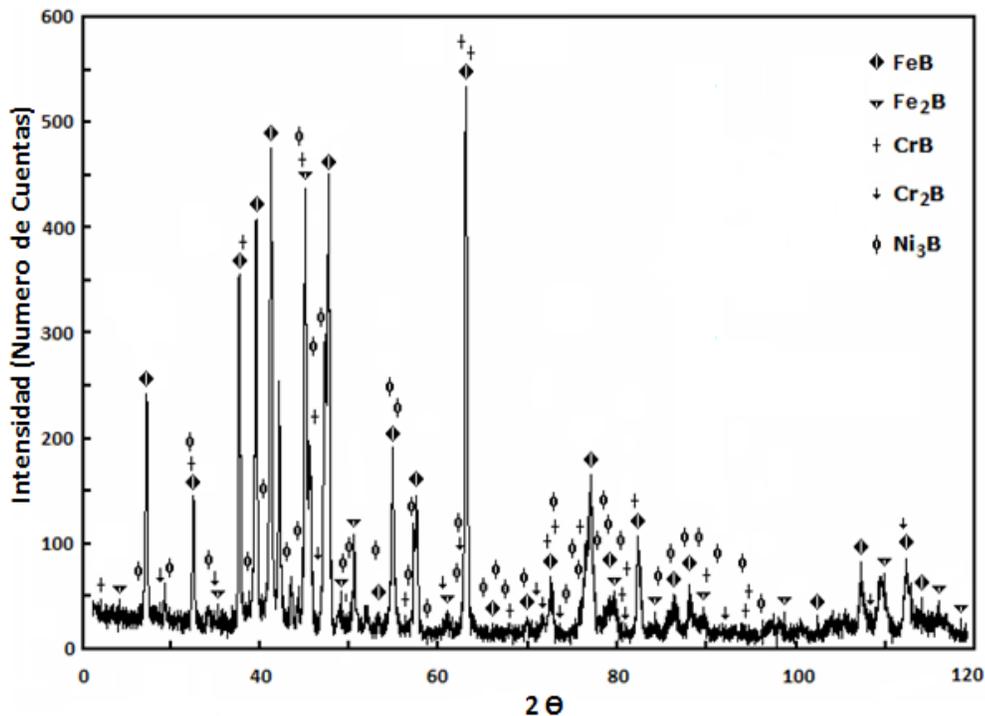


Figura 3.8 Patrón de difracción por rayos X en la superficie de la aleación Fe-Cr-Ni endurecida por borurización a 1223 K durante 8h de tratamiento.

El análisis de la superficie aleación Fe-Cr-Ni borurada revela la presencia de la capa FeB-Fe₂B con una morfología plana en el crecimiento de la interface. El desarrollo de esta morfología puede explicarse debido la alta concentración de elementos aleantes en el substrato. En particular, el cromo (*Cr*) fácilmente se difunde dentro de la capa

borurada, y tiende a formar compuestos con boro, tal como CrB y Cr_2B (ver Figura 3.8), mientras el níquel (Ni), se difunde en menor grado bajo la capa (zona de difusión), y precipita como Ni_3B . Los elementos aleantes se concentran en las puntas de las columnas de los boruros, por un procedimiento sustitucional, disminuyendo el flujo del boro activo en la interface capa/substrato.

Basado en la teoría de crecimiento de capas boruradas en diferentes aceros [38,46], la formación de la fase FeB es consecuencia de la transformación de los cristales de Fe_2B en la parte más externa de la muestra endurecida, debido al alto potencial de boro en la superficie.

Las capas crecen preferencialmente en el plano **(002)**, por esta razón se incrementa el mecanismo de esfuerzos en la interface $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ a causa de las distorsiones de la red cristalina en esta zona [78].

3.2.3 Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS, *por sus siglas en inglés*)

El análisis obtenido por EDS, presenta la distribución de los elementos cualitativamente como el silicio, carbono, molibdeno, cromo y manganeso en la capa de boruro de hierro.

El análisis Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS), se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca OXFORD de alta resolución (ver figura 3.9). Relativamente, la resolución a altas magnificaciones, permite descomponer el espectro de fluorescencia en sus componentes monocromáticos, en función de la diferencia entre sus energías, y obtener cualitativamente los elementos presentes en la muestra. En un Espectrómetro de rayos X de Dispersión de Energía, 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.



Figura 3.9 Equipo de Microscopía electrónica de barrido.

Debido al alto contenido de elementos aleantes, se hizo un barrido en la superficie de la capa borurada hacia el núcleo de la aleación Fe-Ni-Cr (ver figura 3.10).

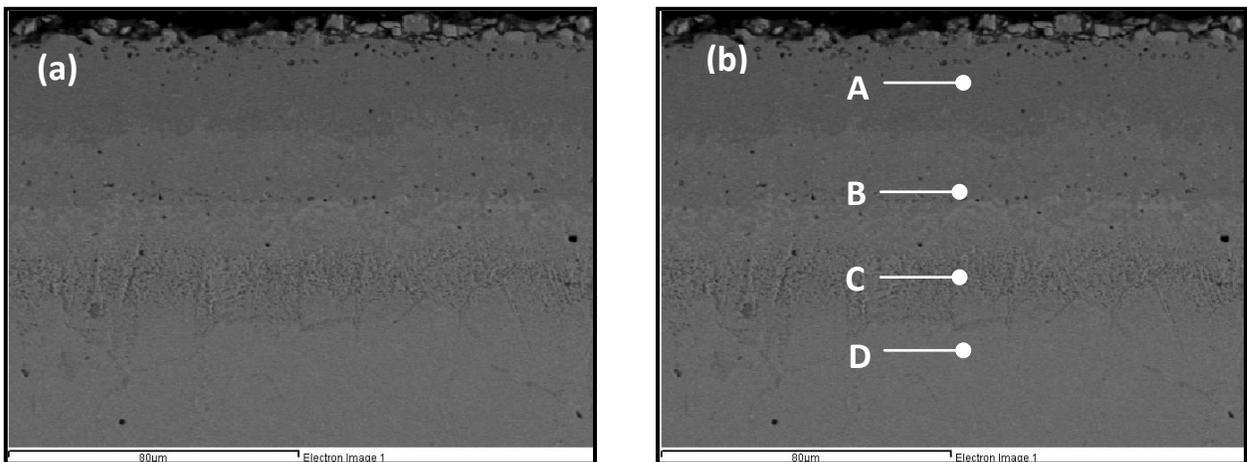


Figura 3.10 a) Sección transversal de una aleación Fe-Ni-Cr endurecida por borurización, b) Análisis por EDS en cada zona desde la superficie al interior del sustrato.

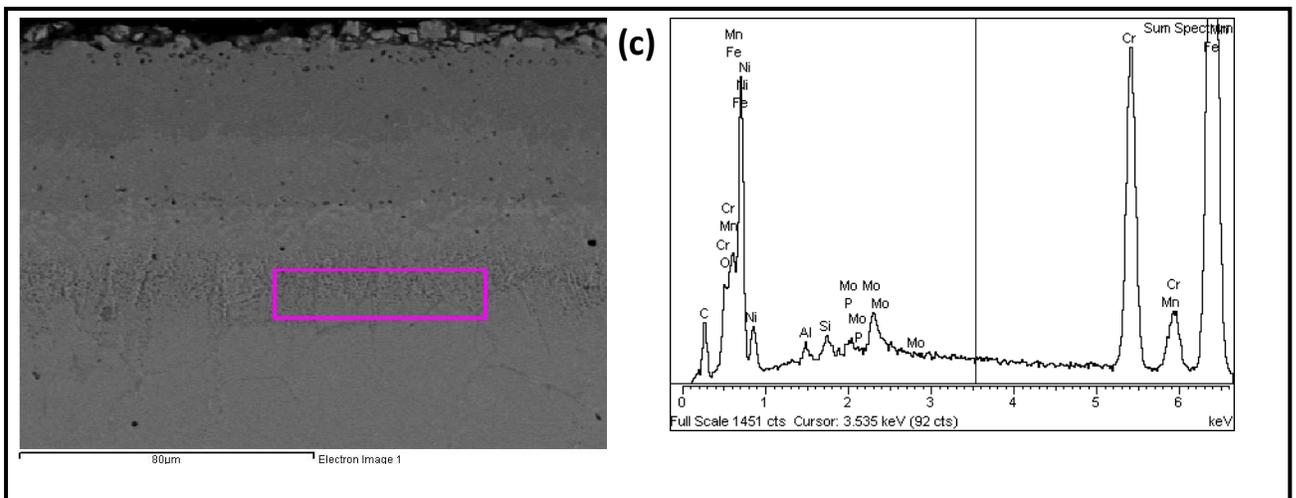
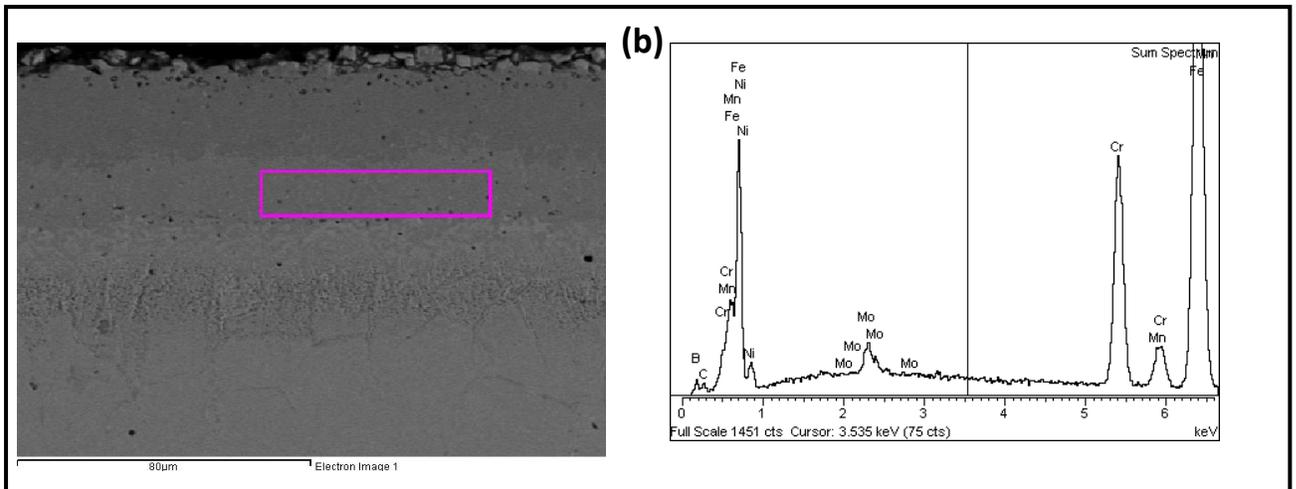
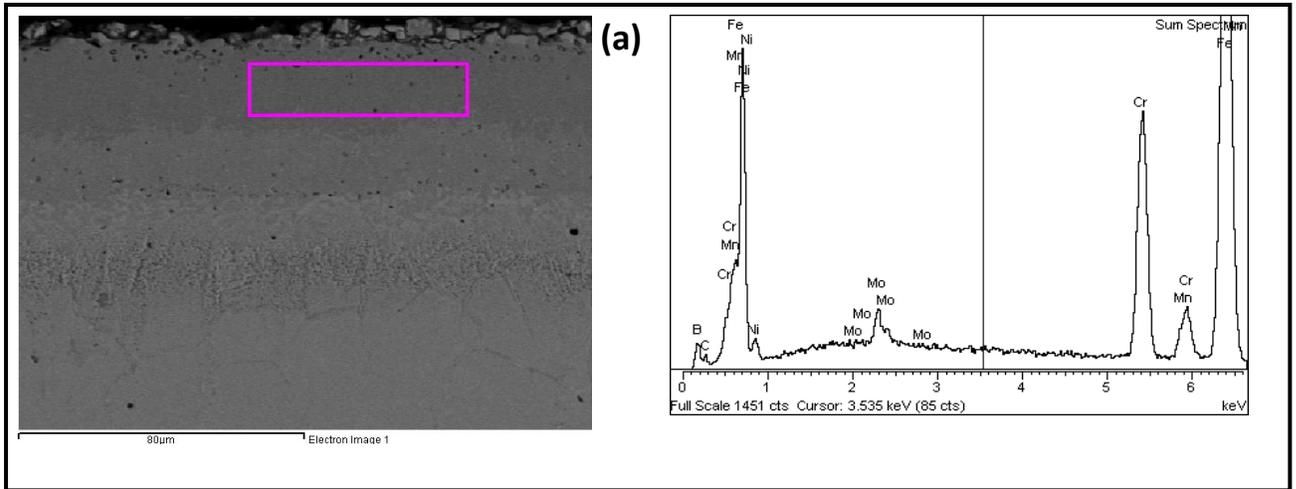
Zona de análisis por EDS en una aleación base Fe-Cr-Ni borurada.

ZONA A: Capa FeB

ZONA B: Capa Fe₂B

ZONA C: Zona de difusión

ZONA D: Substrato AISI 316L



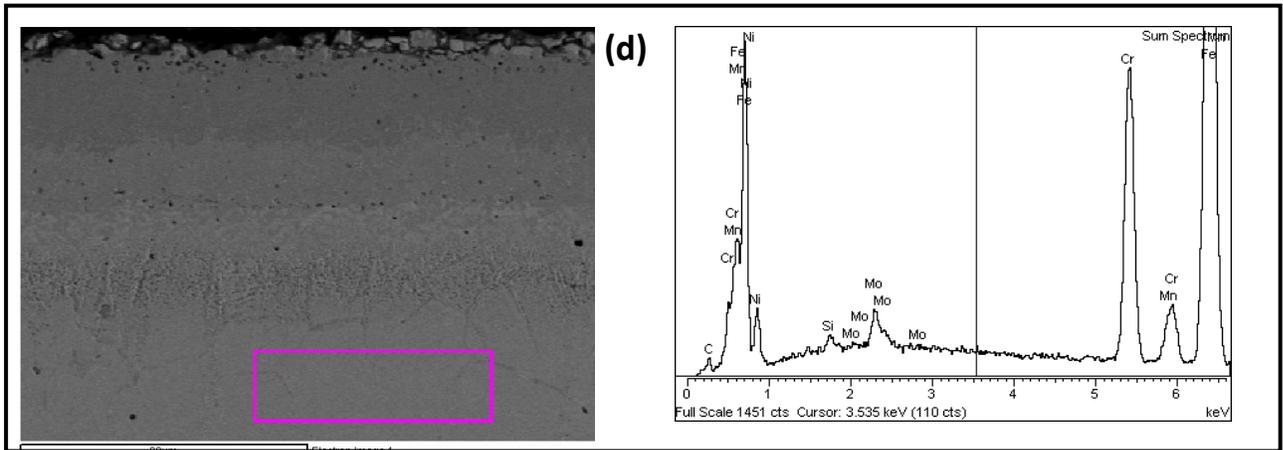


Figura 3.11 Espectro realizado a la muestra de la aleación Fe-Cr-Ni borurada con una temperatura de 1223 K a 10 h de tratamiento, (a) ZONA A capa FeB, (b) Zona B capa Fe₂B, (c) Zona C zona de difusión y (d) Zona D aleación Fe-Cr-Ni.

De acuerdo al análisis de EDS, figura 3.11; se observa alta concentración de níquel (*Ni*) sobre la superficie del sustrato, el cromo (*Cr*) preferentemente entra en las capas sustituyendo al hierro, y el silicio (*Si*) el cual es insoluble en las capas boruradas, es desplazado a la zona de difusión. Por consiguiente, la distribución de los elementos del sustrato como se observa en la figura 3.11 (d), tienden a formar una barrera de difusión, motivo del frente plano de capas boruradas para la aleación Fe-Ni-Cr.

3.3 Ensayo de microindentación Knoop para la determinación del gradiente de dureza (*HK*) y del modulo de elasticidad (*E*) en las fases FeB y Fe₂B formadas en una aleación Fe-Cr-Ni.

Las pruebas de microdureza Knoop se realizaron con un microdurómetro *Digital Display Microhardness Tester* modelo *HVS-1000*, figura 3.12, cumpliendo con las normas establecidas¹ para este ensayo: limpieza previa del indentador, alineación de la muestra perpendicular al indentador, 10 s. de tiempo en aplicación de carga, distancia entre indentaciones de acuerdo a su tamaño de huella.

¹ ASTM C 1326-99.



Figura 3.12 Microdurómetro HVS-1000, laboratorio de Ingeniería de Superficies SEPI-ESIME ZACATENCO.

El procedimiento experimental consistió en obtener el gradiente de dureza Knoop (HK) (figura 3.13) realizando perfiles de indentaciones a lo largo del espesor de las capas FeB y Fe₂B (figura 3.14). Las microindentaciones se realizaron bajo una carga constante de 0.981 N, en función del espesor de las capas y el tamaño de la huella de indentación.

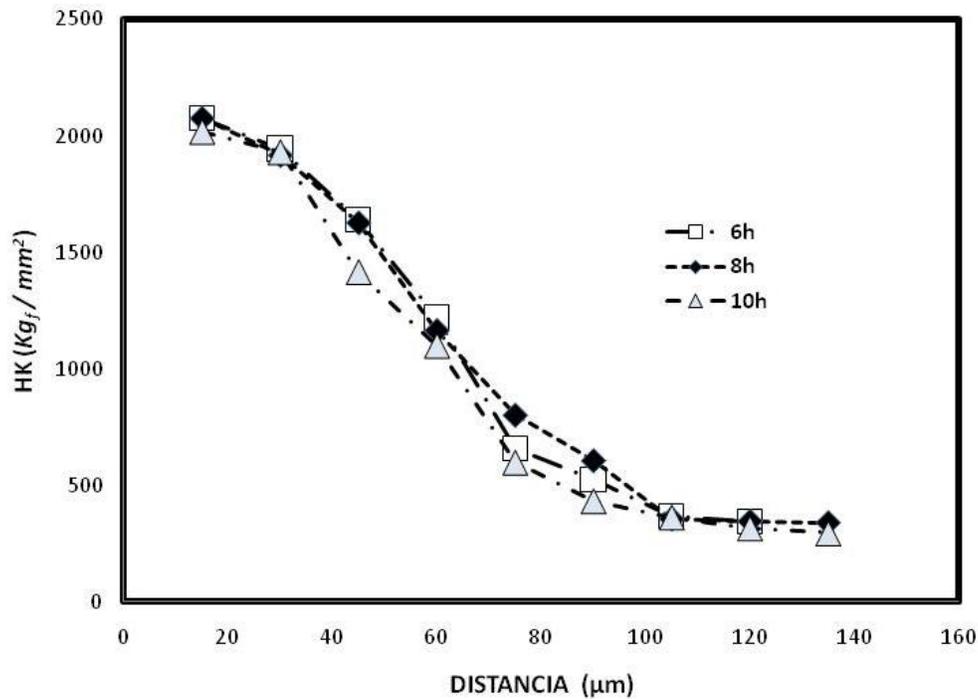


Figura 3.13 Gradientes de dureza en función de la distancia de indentación para la aleación Fe-Ni-Cr borurada a 1223 K con tiempos de 6, 8 y 10 h de exposición.

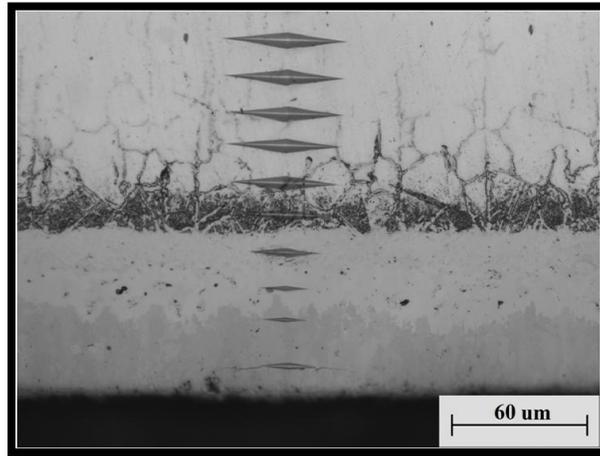


Figura 3.14 Perfil de dureza Knoop realizado sobre la probeta de la aleación Fe-Cr-Ni borurada a 1223 K con 10 h de tratamiento.

Por consiguiente, para la determinación del módulo de elasticidad (E) se consideraron 15 indentaciones en la zona homogénea de las fases FeB y Fe₂B (ver figura 3.15) a una distancia constante, para temperaturas de 1173, 1223 y 1273 K con tiempos de exposición de 6, 8, y 10 h. La observación de las huellas y las mediciones de las diagonales a' y b' , que representan la recuperación elástica del material después de la indentación, se obtuvieron mediante el microscopio óptico *Olimpus GX51* y el software *Image Pro-Plus V 6.0*.

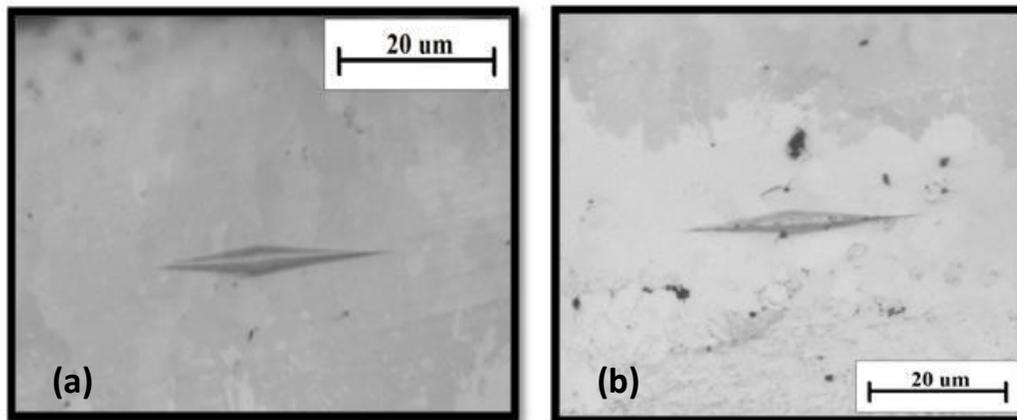




Figura 3.15. Indentación Knoop realizada en la zona homogénea de las fases (a) FeB y (b) Fe₂B obtenidas en la aleación Fe-Ni-Cr borurada a temperatura de 1273 K con 8 h de tratamiento.

Siguiendo las especificaciones de la norma ASTM C1326-99 se obtienen los parámetros experimentales a' y b' para calcular la dureza Knoop

$$HK = 14.229 \left(\frac{P}{a'^2} \right) \text{ y el modulo de elasticidad } E = \frac{\alpha HK}{\left(\frac{b}{a} - \frac{b'}{a'} \right)}, \text{ a una carga constante}$$

de 0.981 N para cada una de las condiciones de tratamiento de borurización, como se presenta en la tabla 3.1. P es la carga de aplicación, a' es la diagonal más corta de la indentación Knoop, HK es la dureza Knoop, $\frac{b}{a} = 1/7.11$, es la relación de las diagonales, $\alpha = 0.45$ es el factor corrección para el análisis de la huella de indentación Knoop, b' es la diagonal más larga de la huella de indentación Knoop y, finalmente, a' es la diagonal más corta de la indentación Knoop.

Tabla 3.1 Parámetros mecánicos obtenidos del ensayo de microindentación Knoop aplicado sobre las fases FeB y Fe₂B en función de los tiempos y temperaturas de tratamiento.

T (K)	Fase	t (h)	a' (μm)	b' (μm)	HK (kg/mm ²)	E (GPa)
1273	FeB	6	2.95	26.16	2079.2	329.0±23.8
		8	2.96	26.17	2077.9	335±24.5
		10	2.97	26.18	2076.1	339.3±25.1
	Fe ₂ B	6	3.44	29.78	1604.6	281±6.7
		8	3.44	29.78	1607	282.5±7.5



		10	3.45	29.77	1608.2	285.5±5.9
1223	FeB	6	2.94	26.29	2058.9	316.2±14.2
		8	2.95	26.30	2057.5	320.7±14.1
		10	2.96	26.31	2055.7	324.5±10.6
	Fe₂B	6	3.40	29.56	1628.7	279.9±6.7
		8	3.41	29.57	1628.7	282.4±7.5
		10	3.41	29.57	1628.7	285.8±5.9
1173	FeB	6	2.93	26.42	2038.9	304.3±12.6
		8	2.95	26.43	2037.9	308.4±13
		10	2.96	26.44	2036.2	312.1±13.2
	Fe₂B	6	3.36	29.34	1653.3	279.2±8
		8	3.37	29.35	1653.3	283±8.1
		10	3.38	29.36	1652	286.3±8.3

Capítulo IV.

Resultados y discusiones

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

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



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

La morfología de la capas FeB y Fe₂B formadas en la superficie de una aleación Fe-Cr-Ni borurada, 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 [36].

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 [35].

El proceso de borurización puede implicar seis procesos físico-químicos de la manera siguiente [38]:

1. B(libre) → B (absorbido)
2. B(absorbido) + Fe → FeB Si $C_{ads}^B > 16.23 \text{ wt. \% B}$
B(absorbido) + 2Fe → 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 → 2FeB en la interfase FeB/Fe₂B



5. $2\text{Fe} + \text{B} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B}$ en $\text{Fe}_2\text{B}/\text{B}$ interfase
6. $2\text{FeB} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B} + \text{B}$ 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.* [39] 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 del tiempo exposición. Por consiguiente, estudios realizados por I. Campos *et al* [40] 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 substrato. 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 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.

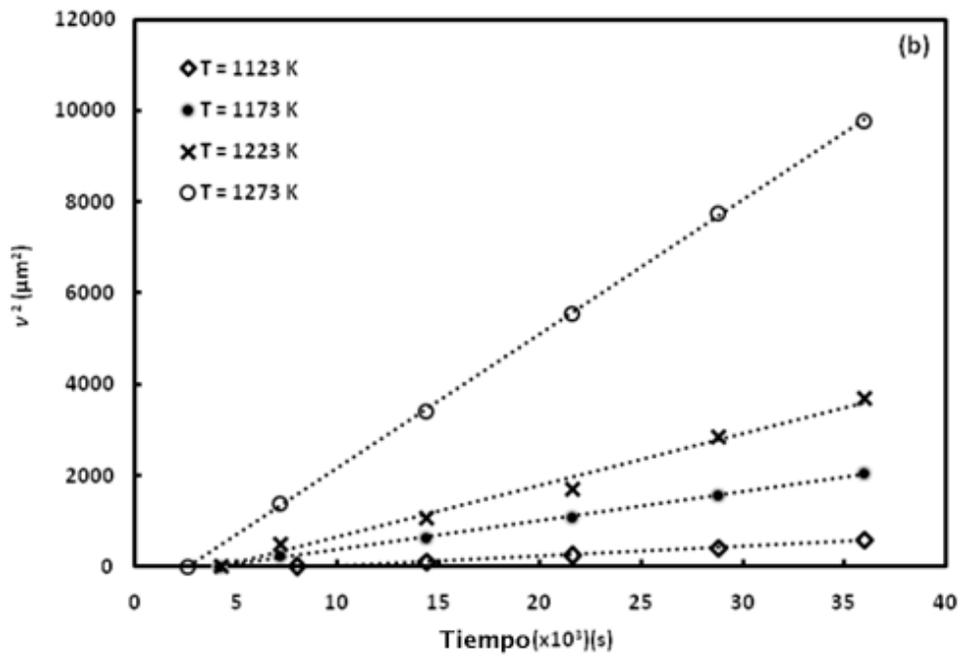
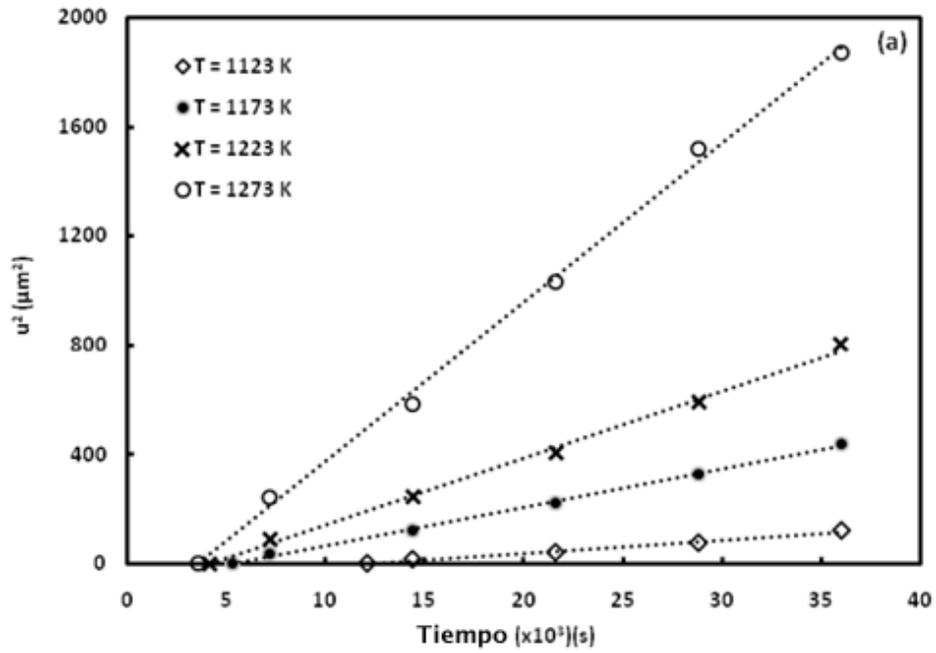


En consecuencia, una matriz metálica con alta concentración de elementos aleantes puede propiciar la formación de una bicapa FeB/Fe₂B. Esta formación es resultado cuando el boruro Fe₂B ha alcanzado un crecimiento continuo, y puede actuar como una barrera de difusión.

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, Fe₂B y zona de difusión 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, espesor total de capa y zona de difusión, en función del tiempo de tratamiento, presentadas en la figura 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, 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) y este mayor al del sistema (FeB + Fe₂B+zona de difusión).



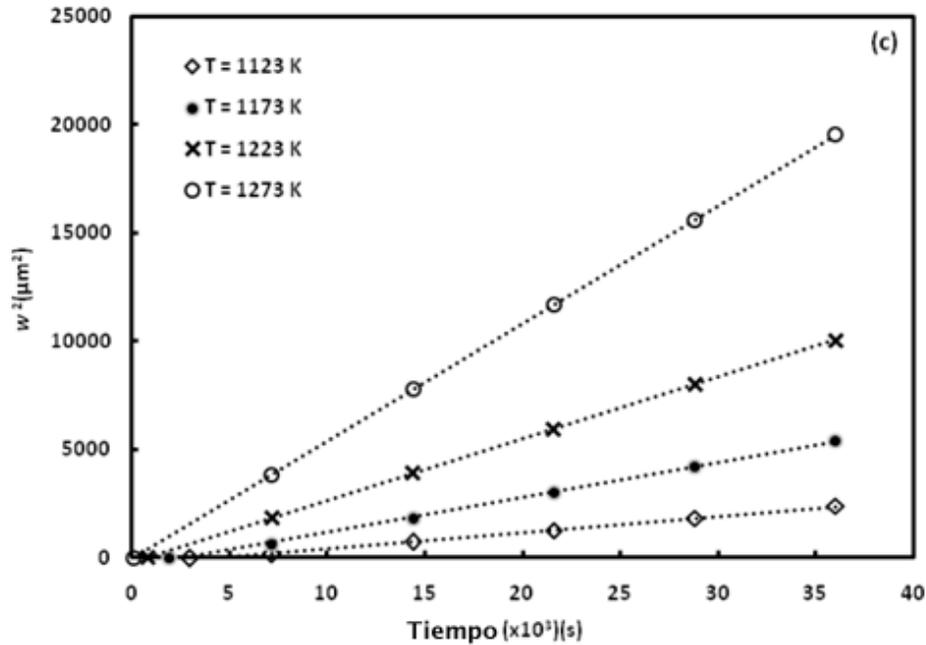
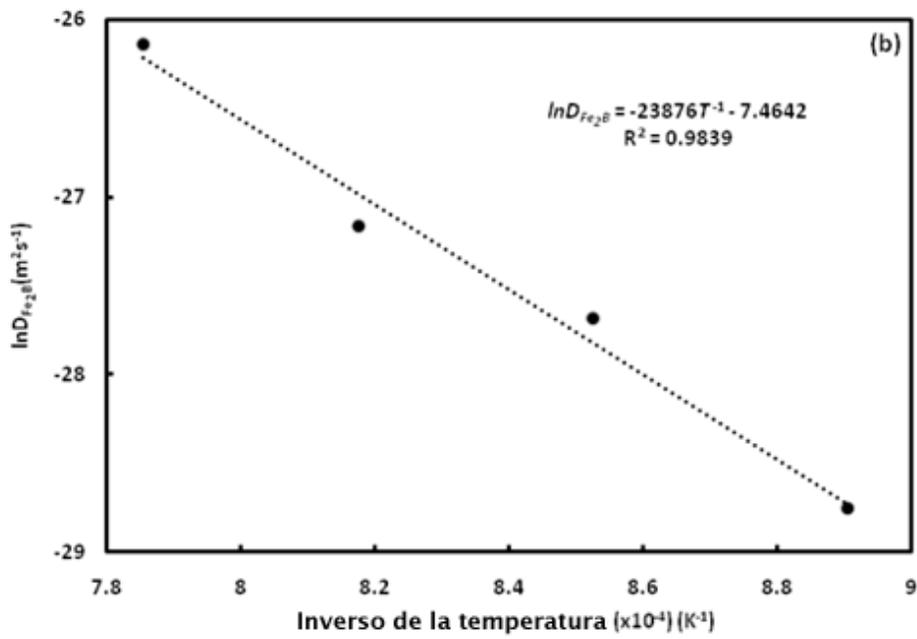
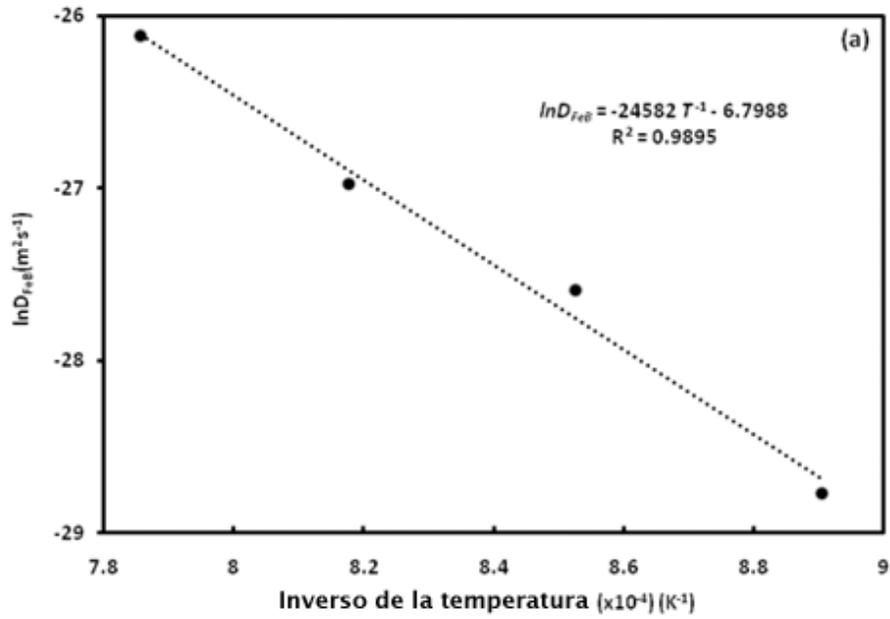


Figura 4.1 Evolución de los frentes de crecimiento de las capas boruradas en función del tiempo de tratamiento: (a) FeB, (b) FeB+Fe₂B, (c) FeB+Fe₂B+zona de difusión.

Conforme a las constantes de crecimiento parabólico y los tiempos de incubación, el coeficiente de difusión del boro en las capas FeB, Fe₂B y zona de difusión formadas en la superficie de una aleación Fe-Cr-Ni, son obtenidos a partir de las ecuaciones (2.38), (2.39) y (2.40) (ver tabla 4.1) para cada temperatura del proceso. Los datos obtenidos, son expresados a partir de la ecuación de Arrhenius (figura 4.2), y presentados en la tabla 4.1.



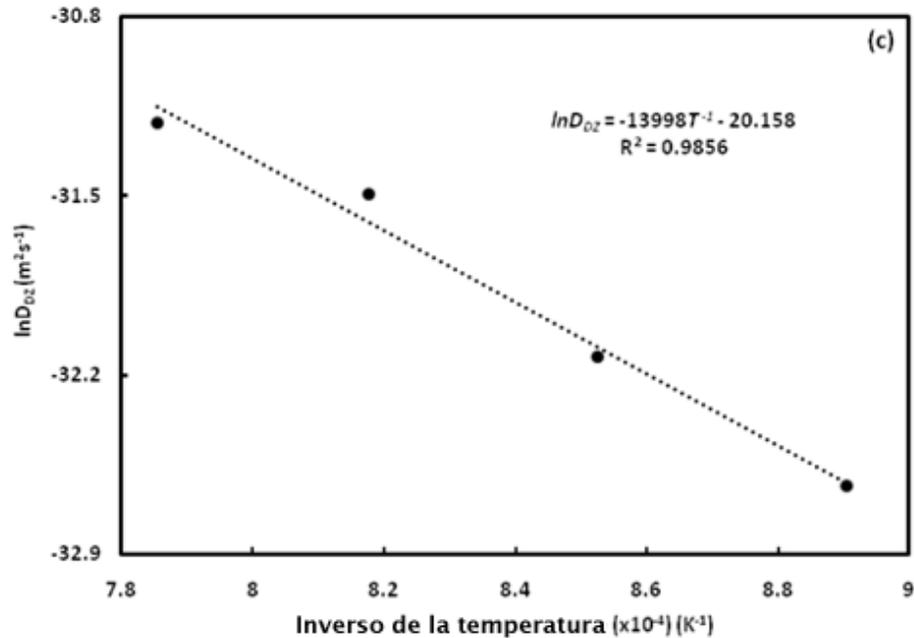


Figura 4.2 Comportamiento de los coeficientes de difusión del boro en las capas FeB, Fe₂B y zona de difusión en función de las temperaturas de borurización.

Tabla 4.1 Coeficientes de difusión para las fases FeB, Fe₂B y zona de difusión obtenidos a diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	Capa FeB. D_{FeB} ($m^2 s^{-1}$)		Capa Fe ₂ B. D_{Fe_2B} ($m^2 s^{-1}$)		Zona de difusión. D_{DZ} ($m^2 s^{-1}$)	
	Ecuación (2.38)	Relación de Arrhenius	Ecuación (2.39)	Relación de Arrhenius	Ecuación (2.40)	Relación de Arrhenius
1123	3.20×10^{-23}	3.47×10^{-23}	3.25×10^{-23}	3.34×10^{-23}	6.72×10^{-15}	6.79×10^{-15}
1173	1.04×10^{-12}	8.83×10^{-13}	9.45×10^{-23}	8.28×10^{-13}	1.11×10^{-14}	1.15×10^{-14}
1223	1.92×10^{-12}	2.08×10^{-12}	1.58×10^{-12}	1.90×10^{-12}	2.10×10^{-14}	1.88×10^{-14}
1273	4.55×10^{-12}	4.58×10^{-12}	4.43×10^{-12}	4.10×10^{-12}	2.77×10^{-14}	2.95×10^{-14}

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, Fe₂B y la zona de difusión para

la aleación borurada Fe-Cr-Ni, en el rango de temperaturas de 1123-1273 K, se establece como:

$$D_{FeB} = 1.1 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{204 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (\text{m}^2\text{s}^{-1}) \quad (4.1)$$

$$D_{Fe_2B} = 5.7 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{198 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (\text{m}^2\text{s}^{-1}) \quad (4.2)$$

$$D_{DZ} = 1.7 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{116 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (\text{m}^2\text{s}^{-1}) \quad (4.2)$$

Donde R es la constante universal de los gases ($8.314472 \text{ [J/mol}\cdot\text{K]}$), donde la energía de activación establece una difusión homogénea del boro en ambas capas. Así mismo, los resultados indican que se necesita mayor energía para estimular la difusión del boro en la capa FeB. Esto significa, que la capa Fe_2B 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 4.1.

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, Cr B, Cr ₂ B	Aserrada	223	[42]
AISI 4340			Aserrada	234	
AISI D2			Plana	170	
AISI H13	Polvo	FeB, Fe ₂ B, Cr B, 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 y ZD	Plana	204, 198 y 116	Presente estudio

4.2.1 Simulación de los espesores de capa FeB y Fe₂B

El comportamiento de los espesores de capa FeB, Fe₂B y zona de difusión 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, $u^2 = K_j(t - t_0^{FeB})$, $v^2 = K_i(t - t_0^{Fe_2B})$ y $w^2 = K_k(t - t_0^{DZ})$ donde $K_j = k_{FeB}^2$, $K_i = k_1^2$ y $K_k = k_2^2$ respectivamente, las ecuaciones (2.35), (2.36) y (2.37) pueden ser reescritas de la siguiente manera:

$$u = 2t^{1/2} a_1 D_{FeB} / \left\{ (-a_5/2 + a_3/2 + a_2 + a_1/2) k_{FeB} / [1 - t_0^{FeB}(T)/t]^{1/2} + (a_4 + a_3/2) k_1 / [1 - t_0^{Fe_2B}(T)/t]^{1/2} + (a_5/2) k_2 / [1 - t_0^{DZ}(T)/t]^{1/2} \right\} \quad (m) \quad (4.3)$$

$$l = 2t^{1/2} a_3 D_{Fe_2B} / \left\{ (-a_5/2 + a_3/2) k_{FeB} / [1 - t_0^{FeB}(T)/t]^{1/2} + (a_4 + a_3/2) k_1 / [1 - t_0^{Fe_2B}(T)/t]^{1/2} + (a_5/2) k_2 / [1 - t_0^{DZ}(T)/t]^{1/2} \right\} \quad (m) \quad (4.4)$$

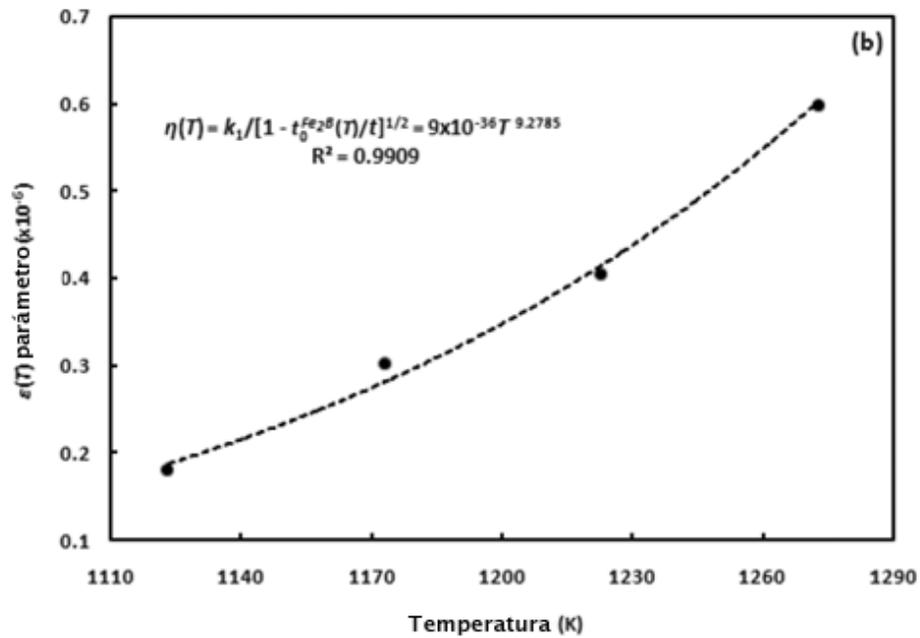
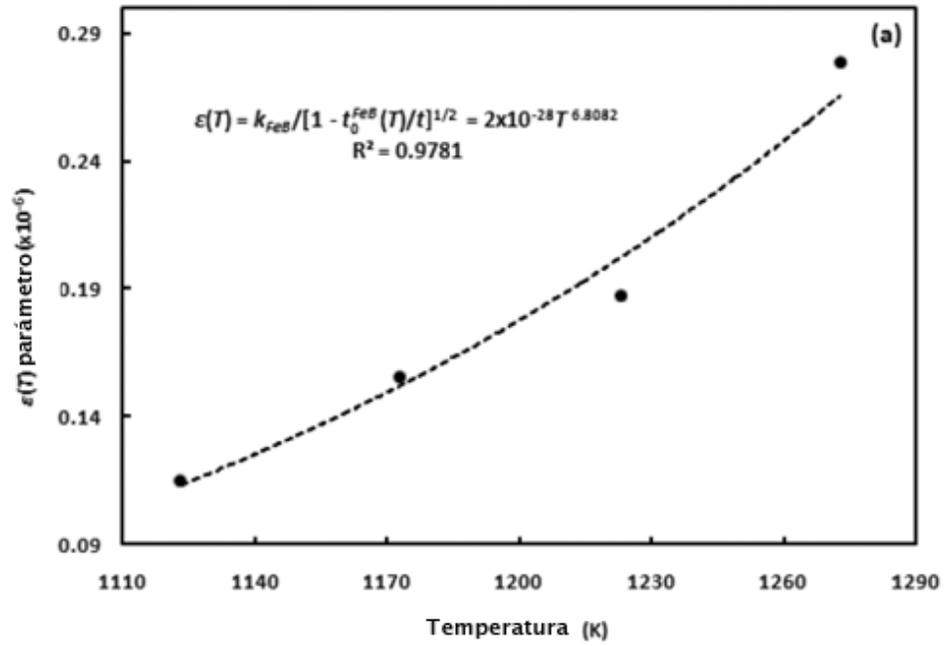
$$z = 4D_{DZ} t^{1/2} / \left\{ k_2 / [1 - t_0^{DZ}(T)/t]^{1/2} - k_{FeB} / [1 - t_0^{FeB}(T)/t]^{1/2} \right\} \quad (m) \quad (4.5)$$

donde la razón $k_{FeB} / [1 - t_0^{FeB}(T)/t]^{1/2}$, $k_1 / [1 - t_0^{Fe_2B}(T)/t]^{1/2}$ y $k_2 / [1 - t_0^{DZ}(T)/t]^{1/2}$ en ambas ecuaciones, puede ser expresada en función de la temperatura, tal y como se presenta en la figura 4.3, resultando en :

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

$$\eta(T) = k_1 / [1 - t_0^{Fe_2B}(T)/t]^{1/2} = 1 \times 10^{-29} T^{9.210} \quad (ms^{-1/2}) \quad (4.7)$$

$$\delta(T) = k_2 / [1 - t_0^{DZ}(T)/t]^{1/2} = 5 \times 10^{-24} T^{5.5291} \quad (ms^{-1/2}) \quad (4.8)$$



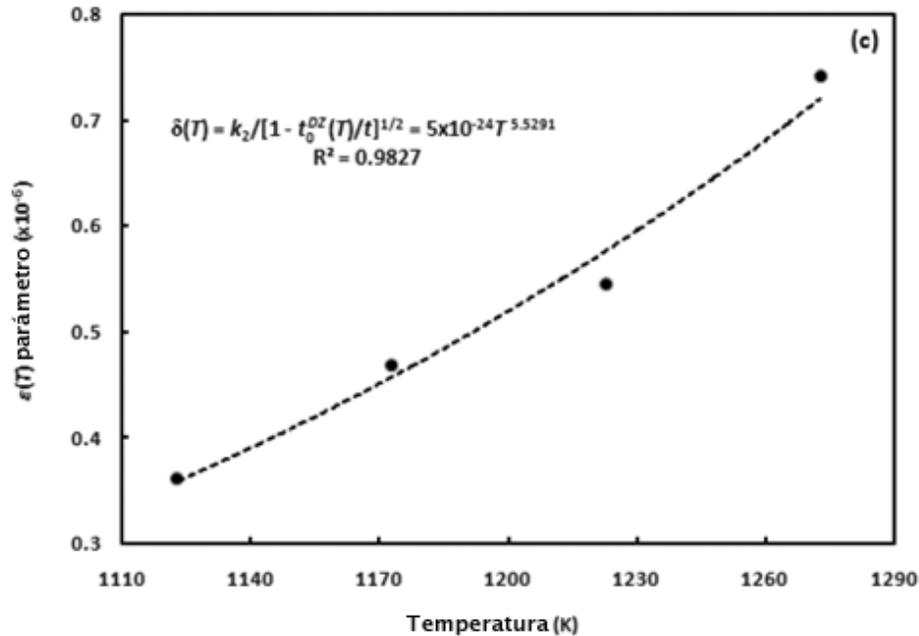


Figura 4.3 Comportamiento de la razón $k_{FeB} / [1 - t_0^{FeB}(T)/t]^{1/2}$, $k_1 / [1 - t_0^{Fe_2B}(T)/t]^{1/2}$ y $k_2 / [1 - t_0^{DZ}(T)/t]^{1/2}$ en función de la temperatura de borurización.

Sustituyendo las ecuaciones (4.6), (4.7) y (4.8) en las ecuaciones (4.3), (4.4) y (4.5) los espesores de capa FeB, Fe₂B y zona de difusión se expresan como:

$$u = 2t^{1/2} a_1 D_{FeB} / \{ (-a_5 / 2 + a_3 / 2 + a_2 + a_1 / 2) \varepsilon(T) + (a_4 + a_3 / 2) \eta(T) + (a_5 / 2) \delta(T) \} \quad (\text{m}) \quad (4.9)$$

$$l = 2t^{1/2} a_3 D_{Fe_2B} / \{ (-a_5 / 2 + a_3 / 2) \varepsilon(T) + (a_4 + a_3 / 2) \eta(T) + (a_5 / 2) \delta(T) \} \quad (\text{m}) \quad (4.10)$$

$$z = 4D_{DZ} t^{1/2} / [\delta(T) - \varepsilon(T)] \quad (\text{m}) \quad (4.11)$$

Consecuentemente, las ecuaciones (4.9), (4.10) y (4.11) pueden ser utilizadas como una herramienta simple para estimar las capas FeB, Fe₂B y la zona de difusión en aceros borurados conforme a su aplicación práctica.

Para validar el modelo de difusión, la aleación Fe-Cr-Ni fue borurado mediante el proceso termoquímico de borurización en caja a una temperatura de 1243 K a 3 y



5 h de tratamiento. Los valores estimados por las ecuaciones (4.9), (4.10) y (4.11), muestran una buena correlación con los resultados experimentales resumidos en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 validacion del modelo matematico de los espesores de capa generados a 1273 K a 3 y 5 h de tiempo de exposicion

Tiempo de exposicion (h)	Experimental capa FeB (μm)	Estimado capa FeB Ec. (4.9) (μm)	Experimental capa Fe ₂ B (μm)	Estimado capa Fe ₂ B Ec. (4.10) (μm)	Experimental Zona de difusion (μm)	Estimado Zona de difusion Ec. (4.11) (μm)
3	20.3±1.0	17.3	22.2±1.3	22.19	23.1±1.5	22.9
5	28.7±1.7	22.4	29.67±1.1	28.69	30.45±2.1	29.63

4.3 Velocidad de las interfaces FeB/Fe₂B, Fe₂B/Zona de difusion y Zona de difusion/substrato y la ganancia de masa producida en la aleacion base Fe-Cr-Ni endurecida por borurizacion.

Conforme a las ecuaciones (4.9), (4.10) y (4.11) las velocidades en la interfaces FeB/Fe₂B, Fe₂B/Zona de difusion y Zona de difusion/substrato se establecen como:

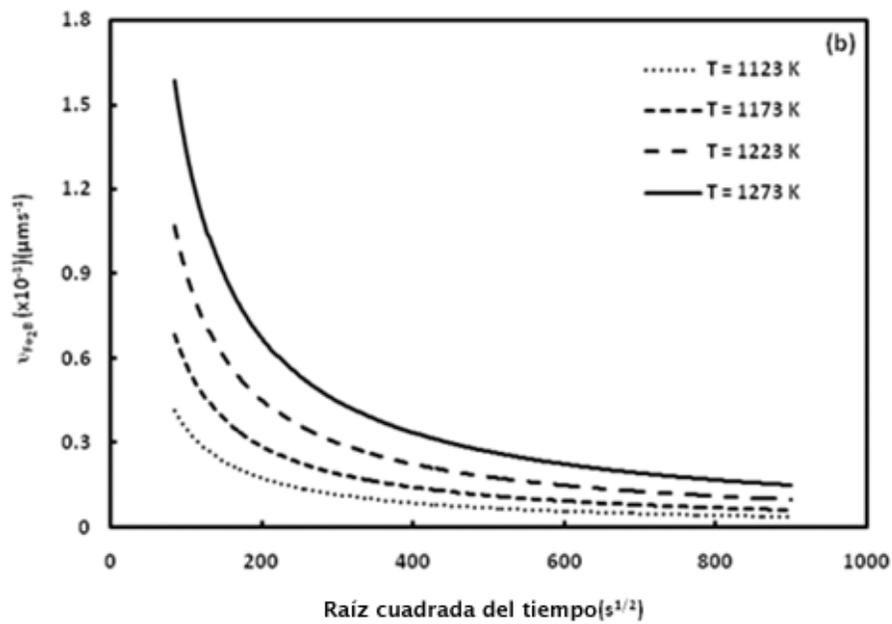
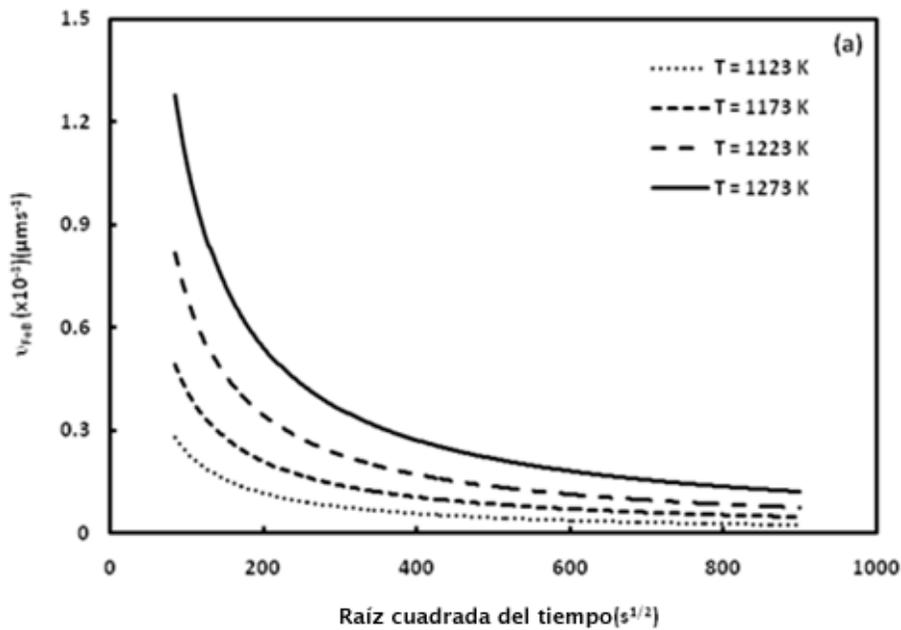
$$v_{FeB} = \frac{du}{dt} = a_1 D_{FeB} / t^{1/2} \{ (-a_5 / 2 + a_3 / 2 + a_2 + a_1 / 2) \varepsilon(T) + (a_4 + a_3 / 2) \eta(T) + (a_5 / 2) \delta(T) \} \quad (\text{ms}^{-1}) \quad (4.12)$$

$$v_{Fe_2B} = \frac{dl}{dt} = a_3 D_{Fe_2B} / t^{1/2} \{ (-a_5 / 2 + a_3 / 2) \varepsilon(T) + (a_4 + a_3 / 2) \eta(T) + (a_5 / 2) \delta(T) \} \quad (\text{ms}^{-1}) \quad (4.13)$$

$$v_{DZ} = \frac{dz}{dt} = 4D_{DZ} / t^{1/2} \{ \delta(T) - \varepsilon(T) \} \quad (\text{ms}^{-1}) \quad (4.14)$$

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 difusion al substrato. Las velocidades interfaciales, en ambas capas y zona de difusion, muestran un comportamiento asintótico con respecto al tiempo

de tratamiento (ver figura 4.4). Cuando el tiempo de tratamiento es incrementado, 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.



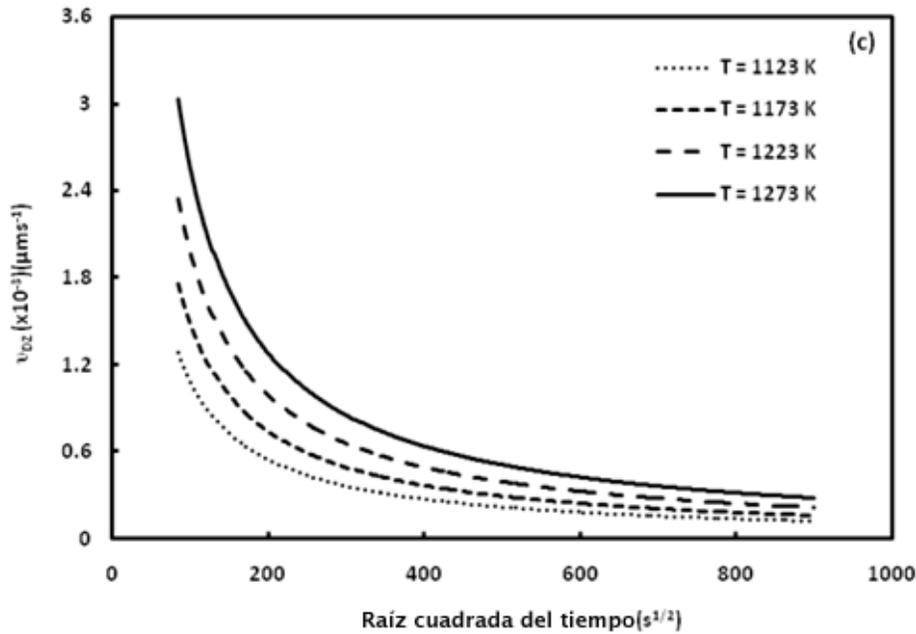


Figura 4.4 Velocidad de la interface de crecimiento para diferentes tiempos de tratamiento: (a) FeB/Fe₂B, (b) Fe₂B/Zona de difusión y (c) Zona de difusión/substrato.

Por otro lado, la ganancia de masa en la aleación base Fe-Cr-Ni borurada puede ser obtenida de las ecuaciones (2.20), (2.21) y (2.22) (ver Capítulo II) como sigue:

$$G_{FeB}(t) = \rho_{Fe_2B} (a_2 + a_1 / 2) v_{FeB} t \quad (4.15)$$

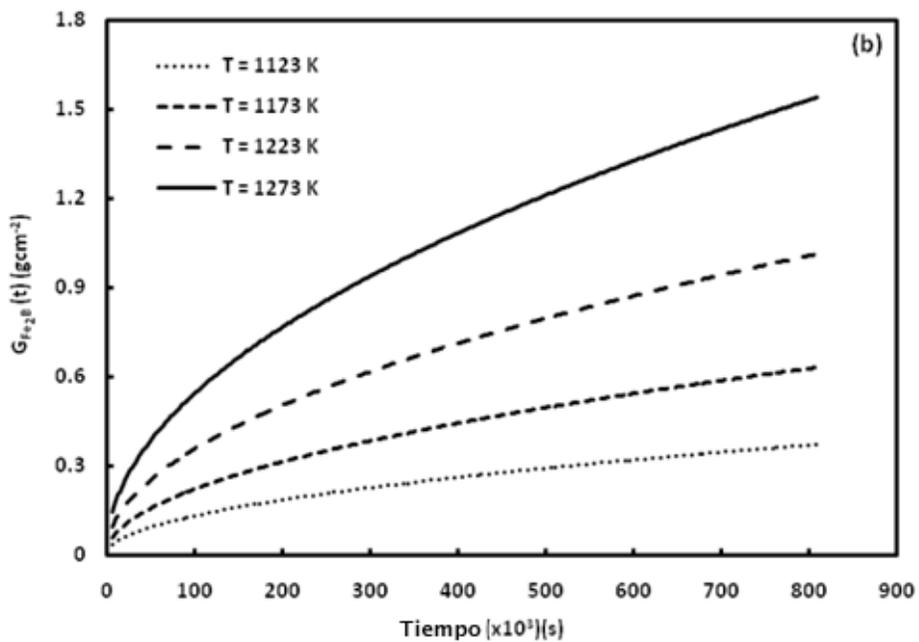
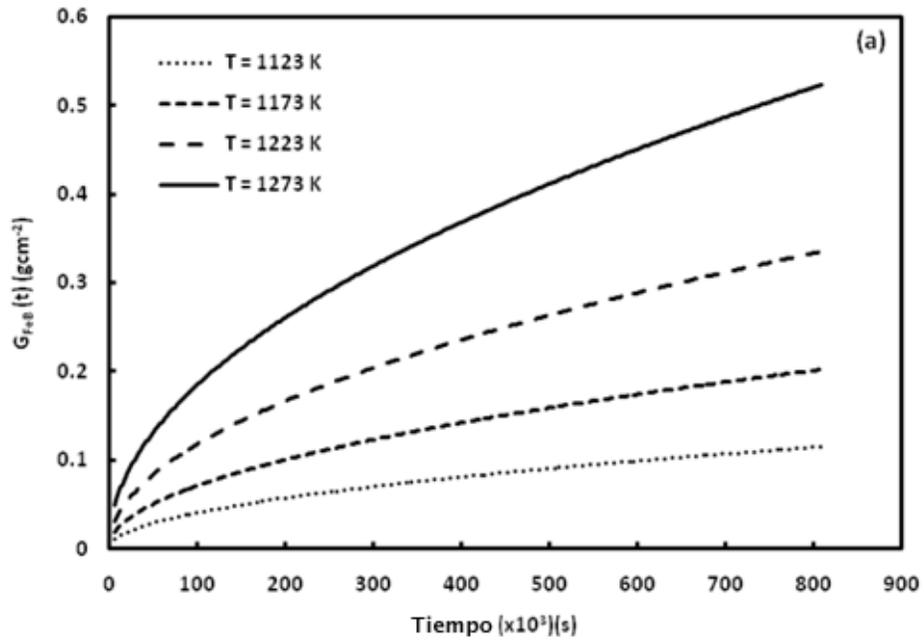
$$G_{Fe_2B}(t) = \rho_{hierro} [(a_4 + a_3) v_{FeB} + (a_4 + a_3 / 2) v_{Fe_2B}] t \quad (4.16)$$

$$G_{DZ}(t) = \rho_{Hierro} [(a_5 / 2) (v_{Fe_2B} + v_{DZ})] t \quad (4.17)$$

$G(t)$ está relacionado con la evolución de la ganancia de masa por unidad de superficie ($g\ cm^{-2}$) asociado con la formación de la capa boruradas 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 Fe₂B ($7.43\ g\ /\ cm^3$). La figura 4.6 demuestra que la ganancia de masa se incrementa en forma parabólica, para las



capas FeB, Fe₂B y en la zona de difusión, en función de los tiempos de tratamiento de borurización.



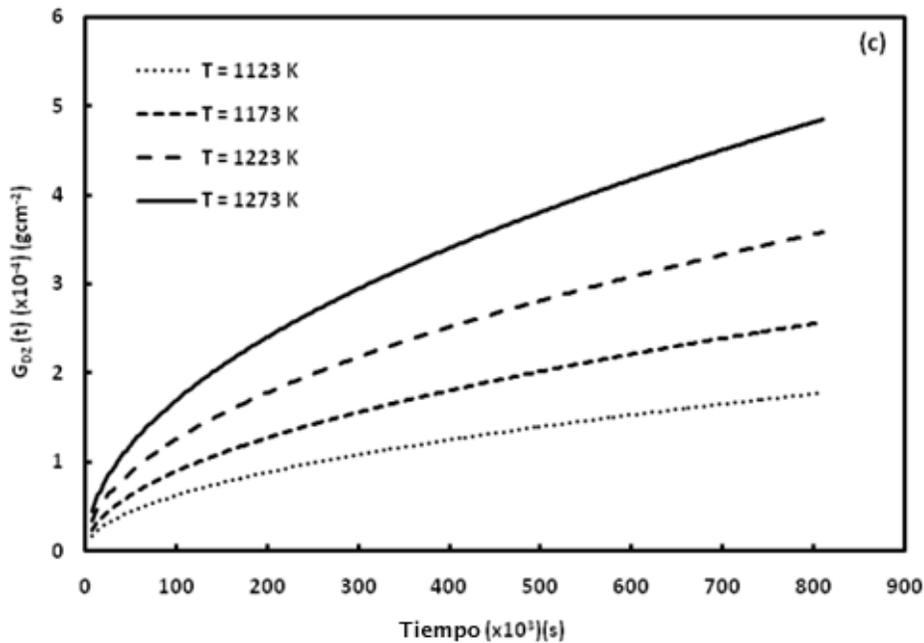


Figura 4.5 Ganancia de masa en la aleación base Fe-Cr-Ni producida por la formación de las capas: (a) FeB, (b) Fe₂B y, (c) zona de difusión, sobre la superficie del material para diferentes tiempos de tratamiento.

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 Fe_2B 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

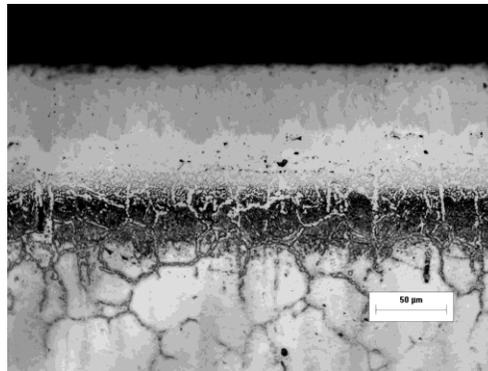
1. Se sugiere el estudio de modelos matemáticos alternativos para la determinación del coeficiente de difusión del boro en fases monofásicas Fe_2B y polifásicas FeB/Fe_2B para diferentes aceros de alta aleación empleados en la industria metal-mecánica. La finalidad de esto es poder automatizar y optimizar 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.

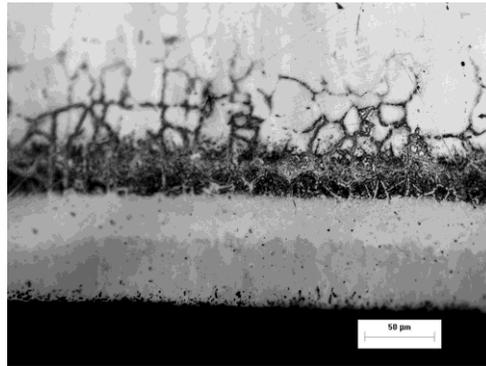
3. Aquí es importante preguntarse si realmente la técnica de fractura por microindentación es un método efectivo en la evaluación de la tenacidad a la fractura en capas monofásicas Fe_2B o polifásicas $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$. Será necesario establecer pruebas experimentales estandarizadas (los 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

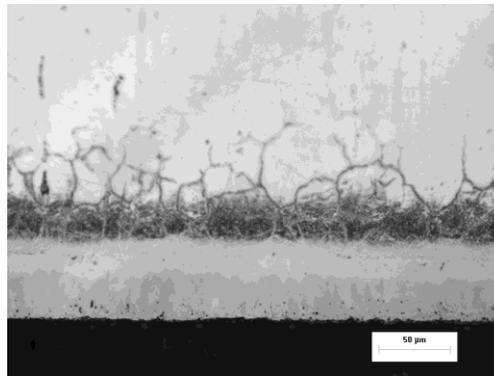
Microfotografías de capas boruradas en la aleación base Fe-Cr-Ni.



(a)

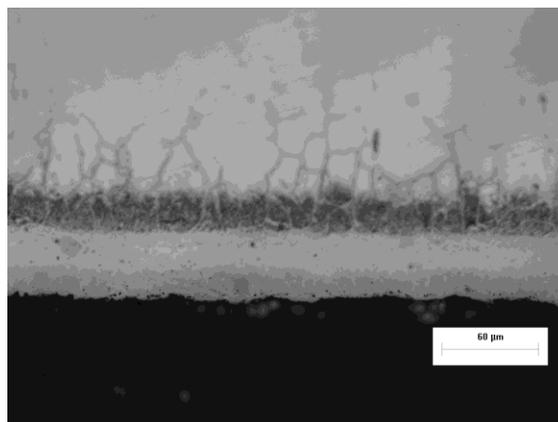


(b)

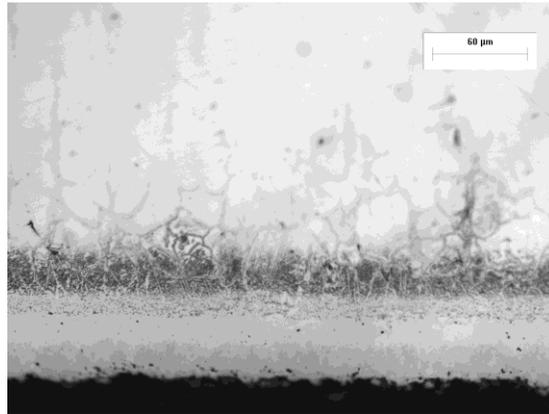


(c)

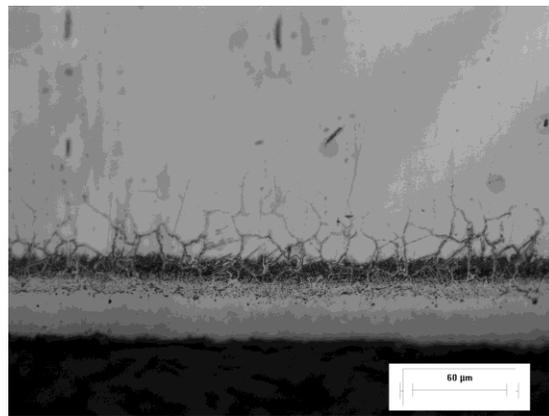
Figura A.1 Sección transversal de la aleación base Fe-Cr-Ni borurizada con la presencia de las capas FeB y Fe₂B a la temperatura de 1000 °C, con tiempos de tratamiento de: (a) 8, (b) 6 y (c) 4h.



(a)



(b)

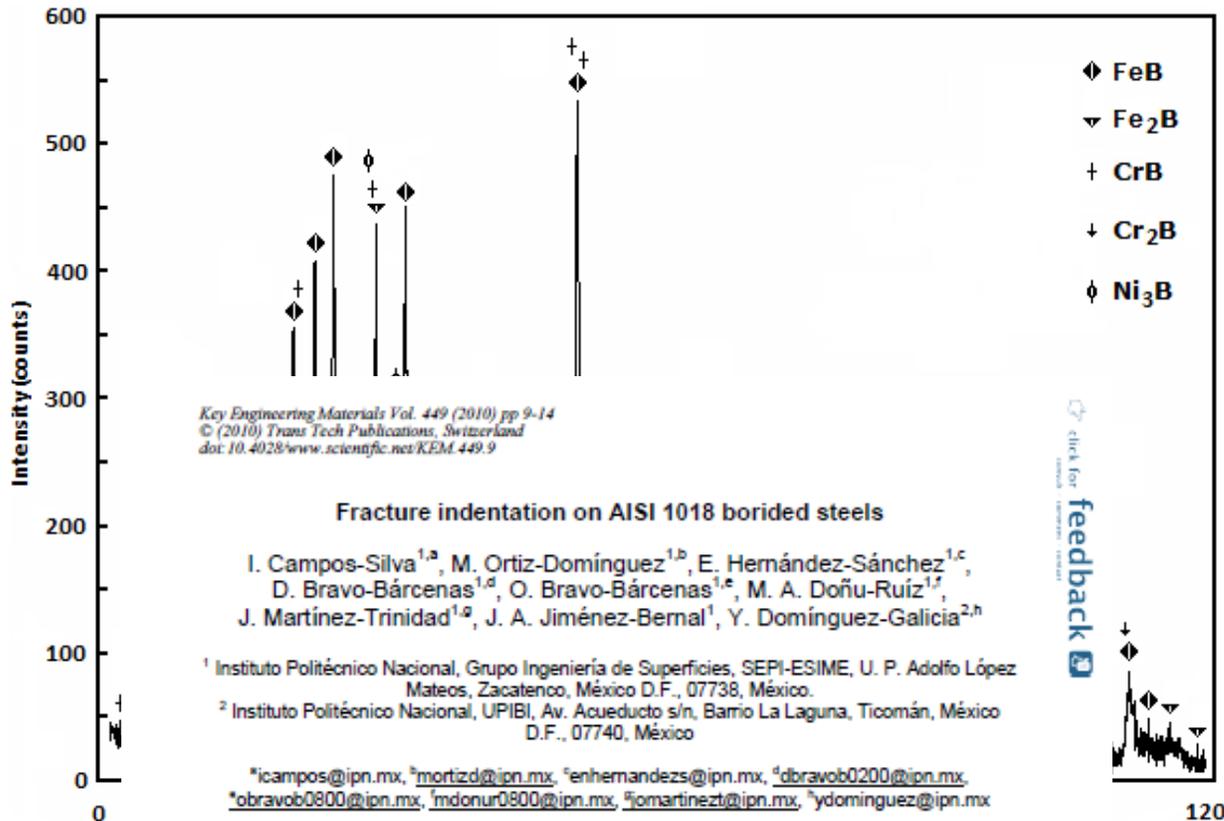


(c)

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 Fe₂B y FeB en la capa borurada a una temperatura de 1000 °C, durante 8 h. La mayor intensidad de los picos se registra en un ángulo aproximado de 45°



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

ANE
XO
C



REFRERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] Ibrahim Ozbek, Cuma Bindal, Surf. Coat. Technol. 154 (2002) 14-20.
- [2] A. Calik, O. Sahin, N. Ucar, Physica Polonica A, Vol. 115 (2009).
- [3] Mikell P. Groover. Editorial McGraw-Hill, México, Tercera Edición (2007).
- [4] William D. Callister, Jr. Ed. Reverté, S. A. Barcelona, España, 1995.



- [5] Donald R. Askeland. Internacional Thomson Editores, México, Tercera Edición (1998).
- [6] American Society for Testing and Materials. Annual book of ASTM standards. E384. Standard test method for microindentation hardness of materials. ASTM. Philadelphia, Pa, 2003.
- [7]. Campos-Silva, et al, Appl. Surf. Sci. (2009), doi:10.1016/j.apsusc.2009.10.070
- [8] I. Campos, J. Oseguera, U. Figueroa, J. A. García, O. Bautista, Mater. Sci. Technol. A 352 (2003) 261-265.
- [9] I. Campos, O. Bautista, G. Ramírez, M. Islas, J. de la Parra, L. Zuñiga, Appl. Surf. Sci. 243 (2005) 429–436.
- [10] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Dominguez, M. Keddam, N. Lopez-Perrusquia, A. Carmona-Vargas, M. Elias-Espinosa, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 9290–9295.
- [11] M. Keddam, M. Ortiz-Dominguez, I. Campos-Silva, J. Martinez-Trinidad, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 3128–3132.
- [12] I. Campos, M. Islas, G. Ramírez, C. Villa Velázquez, C. Mota, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 6226-6231.
- [13] I. Campos, M. Islas, E. González, P. Ponce. Surf. Coat. Technol 201 (2006) 2717-2723.
- [14] I. Campos, R. Torres, O. Bautista, G. Ramírez, L. Zuñiga, App. Surf. Sci. 252 (2006) 2396-2403.
- [15] I. Campos, G. Ramírez, U. Figueroa, J. Martínez, O. Morales. Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 3469-3475.
- [16] D. B. Marshall, Tatsuo Noma, A. G. Evans. American Ceramic Society, 65 (1982) C-175.
- [17] I. Campos, J. Oseguera; U. Figueroa, J.A. Garcia, O. Bautista, G. Kelemenis, Mater. Sci. Technol: A, Volume 352, Issues 1-2, 15 July 2003, pages 261-265
- [18] H. Moissan, Séances Acad. Sci. 120 (1895) 174.
- [19] E. Meléndez, I. Campos, E. Rocha, M. A. Barrón. Mater. Sci. Technol. A 234-236 (1997) 900-903.
- [20] <http://www.bortec.de/boronizing.htm>



- [21] D. Chicot, P. Démréciaux, J. Lesage, Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests, *Thin Solid Films* 283 (1996) 151-157
- [22] 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
- [23] ASTM A247-06 Standard Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings.
- [24] A. Graf von Matuschka. *Boronizing*. Carl Hanser Verlag. Munich, FRG 1980.
- [25] L.G. Yu, X.J. Chen, K.A. Khor, G.Sundararajan *Acta Mater.* 53 (2005), 2361-2368.
- [26] I. Campos Silva, *Tratamientos térmicos de la A a la Z*. Ed. Trillas Pag 204 – 209
- [27] C. Fischer, R. Schaaber, *Proceedings of Heat Treatment '76*. The Metals Society. 1976. p 27 – 30.
- [28] Walter Fichtl, *Boronizing and its Practical Applications*, *Mater. Eng*, vol. 2, december 1981
- [29] Sharon Alwart; Claus-Peter Ulrich, *Industrial Heating*; Oct 1998; 65, 10; Career and Technical Education pg. 47
- [30] Ozdemir O, Omar MA, Usta M, Zeytin S, Bindal C, A.H. Ucisik. *Vacuum* (2008), doi: 10.1016/j.vacuum.2008.03.026
- [31] L.G. Yu, X.J. Chen, K.A. Khor, G. Sundararajan, *Acta Mater.* 53 (2005) 2361-2368.
- [32] U. Roy, *Acta Metall.* 16 (1968) 243-253.
- [33] T. B. Massalski, 2nd edn., USA, ASM International, 1990.
- [34] T. Van Rompaey, K.C. Hari Kumar, P. Wollants, *J. Alloys Compd.* 334 (2002) 173–181.