



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Unidad Azcapotzalco

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

“Formulación numérica de la difusión del boro en capas duras de boruros de hierro formadas en una configuración cilíndrica de acero AISI D2”

**T E S I S PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA DE MANUFACTURA.
PRESENTA: ING.CLAUDIO LÓPEZ GARCÍA.**

DIRECTOR: DR. IVÁN ENRIQUE CAMPOS SILVA
MÉXICO D. F., ENERO DEL 2012





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 11 del mes de Enero del año 2012, el que suscribe Claudio López García alumno del Programa de Maestría en Ingeniería de Manufactura con número de registro B091624, adscrito a la SEPI ESIME UA, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Iván Enrique Campos Silva y cede los derechos del trabajo intitulado “Formulación numérica de la difusión del boro en capas duras de boruros de hierro formadas en una configuración cilíndrica de acero AISI D2”, 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 el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección icampos@ipn.mx y/o claudiodioo@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Claudio López García

DEDICATORIAS

A DIOS por permitirme recorrer este camino, darme la fuerza espiritual y rodearme de gente excelente para culminar este proyecto.

A mis padres, Claudio y María, por su apoyo incondicional, por sus palabras y por su infinito amor.

A mis hermanas; Gaudencia y Eugenia, por siempre estar a mi lado, por sus palabras, por su apoyo, porque sin ustedes jamás habría podido llegar a esta etapa, por su entusiasmo y por todo su infinito cariño.

A ti mi adorada esposa, que regresaste a mi vida, por tu infinito amor, por tu compañía en las noches de trabajo, por tu paciencia y sobre todo por creer en mí e impulsarme cuando pensé que ya no podría.

A mi adorada hija, Claudia por iluminar mi camino y ser una fuente eterna de motivación.

Al mi alma meter IPN por proporcionarme identidad académica

Al Dr. Iván Enrique Campos Silva, por su asesoría, por su guía y dedicación, por siempre predicar con el ejemplo, pero sobre todo por su acompañamiento en este camino. No tengo palabras para agradecerle por todo lo aprendido, por enseñarme que lo bueno es enemigo de lo excelente. GRACIAS...

Al comité evaluador de tesis, integrado por: Dr. Pedro Alejandro Tamayo Meza, Dr. Iván Enrique Campos Silva, Dr. José Martínez Trinidad, Dra. Guadalupe Juliana Gutiérrez Paredes, Dr. German Anibal Rodríguez castro.

A la Dr. Magally Martínez Reyes, por todos sus consejos y por su infinito apoyo.

Muy en especial al grupo de Ingeniería de superficies "mi nueva familia" gracias amigos, A José Luis, Enrique, Abraham, Anibal Jesús, Poncho, Raúl (Rulo), Rafael, Raúl, David, Alfredo, Ivonne, Francisco, Eduardo, Max y Fernando. Y claro a los padres de esto Dc. Iván y Dc. Pepe, GRACIAS.

A Memo, No te imaginas cuanta gratitud guardo en mi corazón gracias por tu apoyo y por hacer tu trabajo con tanto gusto.

A Jube y Carmen, a Joel, Cesar, Carlos mi familia política por todo su apoyo.

AGRADECIMIENTOS.

Al CONACyT por permitirme alcanzar la primera etapa de una vida entregada a la investigación y al desarrollo de mi país.

A la SEPI ESIME UA y al Centro de Micro y Nanotecnología del IPN, por proporcionarme los recursos para realizar la Maestría.

A la UAEM, en particular al Centro Universitario Valle de Chalco, por impulsar a la preparación de sus Maestros.



INDICE.

LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABLAS.....	IX
NOMENCLATURA.....	XI
RESUMEN.....	XIII
ABSTRACT	XIV
INTRODUCCIÓN.....	XV
ANTECEDENTES	XVII
JUSTIFICACIÓN.....	XIX
OBJETIVO GENERAL.....	XXI
Objetivos específicos.....	XXI
METODOLOGÍA.....	XXII
CAPÍTULO 1	1
Borurización.....	1
1.1 Introducción a la borurización.....	1
1.1.1 Proceso termoquímico de borurización.....	2
1.1.2 Espesor de capa.....	3
1.1.3 Medio borurante y tipos de capas boruradas.....	4
1.2 Borurización en polvo	6
1.3 Propiedades físicas, químicas de los boruros de hierro.....	9
1.3.1 Características de las capas FeB y Fe ₂ B	9
1.3.2 Sistema binario Hierro-Boro.....	10
1.3.3 Estructura del boruro de hierro.....	12
1.4 Influencia de los elementos de aleación en las capas de boruros	13
1.5 Influencia de los elementos de aleación en el material AISI D2	16
1.5.1 Influencia del carbono.....	17
1.5.2 Influencia del silicio	17
1.5.3 Influencia del cromo	18
1.5.4 Influencia del Vanadio.....	18



1.6	Ventajas de las capas de boruro.....	19
1.7	Desventajas del proceso de borurización.....	22
1.8	Aplicaciones del tratamiento termoquímico de borurización	23
CAPÍTULO 2		25
Modelación matemática del crecimiento de boruros de hierro sobre la superficie de un acero AISI D2.....		25
2.1	Introducción	25
2.2	Modelo de difusión para la cinética de crecimiento de la capa total (FeB + Fe ₂ B) sobre una geometría cilíndrica	27
2.2.1	Consideraciones del modelo de difusión	28
2.2.2	Condiciones iniciales y a la frontera del problema de difusión	29
2.2.3	Ecuación de balance de masa	29
2.3	Modelo de difusión para la cinética de crecimiento de la capa borurada (FeB + Fe ₂ B) sobre un perfil lineal (unidireccional).....	37
2.3.1	Consideraciones del modelo de difusión	38
2.3.2	Condiciones iniciales y a la frontera del problema de difusión	39
2.3.3	Ecuación de balance de masa	40
CAPÍTULO 3		43
Diseño experimental		43
3.1	Proceso termoquímico de borurización en polvo del acero AISI D2	43
3.2	Preparación de las probetas antes del tratamiento de borurización	44
3.2.1	Preparación de contenedores	45
3.2.2	Preparación del polvo de carburo de boro y colocación de muestras en el contenedor.....	45
3.3	Caracterización de las capas boruradas.....	47
3.4	Caracterización físico-química de las muestras endurecidas por el proceso termoquímico de borurización en polvo	57
3.4.1	Análisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	57
3.4.2	Análisis por difracción de rayos X (XRD).....	59
CAPÍTULO 4.		63
Resultados y conclusiones.		63



4.1 Morfología de la capa total (FeB + Fe ₂ B) producida en una acero AISI D2 endurecido mediante el proceso de borurización	63
4.2 Cinética de crecimiento de la capa total (FeB + Fe ₂ B) para un proceso de difusión controlado en una geometría cilíndrica (real)	65
4.2.1 Simulación del espesor de capa total en una geometría cilíndrica	68
4.3 Cinética de crecimiento de la capa borurada (FeB + Fe ₂ B) para un proceso de difusión controlado en una geometría lineal (unidireccional)	72
4.3.1 Simulación del espesor de capa borurada en una geometría lineal	76
Conclusiones.....	80
Perspectivas de trabajo.....	82
Anexo A.....	83
Micrografías de capa borurada en una configuración cilíndrica de acero AISI D2.....	83
Anexo B.....	90
Micrografías de capa borurada en una configuración lineal de acero AISI D2.....	90
REFERENCIAS	94
TRABAJOS DESARROLLADOS	100
Campos-Silva I, Hernández-Sánchez E, Rodríguez-Castro G, Rodríguez-Pulido A, López-García C and Ortiz-Domínguez M (2011), "Indentation size effect on the Fe ₂ B/substrate interface", Surf Coat Tech, 206, 1816-1823.....	100
Tercer lugar en el Premio de Ingeniería de la ciudad de México 2011, en la categoría: Estudiantes o Egresados de Ingeniería de Nivel Posgrado en el área de Ingeniería Industrial.....	100



LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1. Micrografía de un acero grado herramienta AISI D2 sometido a un tratamiento de borurización en polvo a 1243 K y 5 horas, la cual muestra una capa total, bifásica FeB/Fe ₂ B.	2
Fig. 1.2 Efecto del tiempo y la temperatura, en el proceso de borurización en polvo sobre el espesor de la capa boruro en un acero de bajo contenido de carbono (C 45) (AISI 1045) (Sinha, 1995).	3
Fig. 1.3 Tipos de capas de boruros (Matuschka,1980).	5
Fig. 1.4 Diagrama del empaquetamiento de una pieza para la borurización en polvo (Matuschka,1980).	8
Fig. 1.5 La separación de las dos capas de boruro en un acero con bajo contenido de carbono AISI 1013 (borurización a 1173 K , por 4 h), causada por el trabajo de un disco de corte. 200X (Dearnley y cols,1986) .	9
Fig. 1.6 Diagrama de fases hierro – boro (Fe-B) (ASM International Metals Handbook, 1992).	11
Fig. 1.7 Estructura FeB, proyección en el plano (001) (Matuschka,1980).	12
Fig. 1.8 Estructura Fe ₂ B, proyección en el plano (001) (Matuschka, 1980).	13
Fig. 1.9 Relación entre el espesor de la capa de boruro y la proporción de los elementos de aleación presentes en el sustrato (Matuschka, 1980).	14
Fig. 1.10. Efecto de la composición del acero en la morfología y el espesor de la capa de boruro: a) acero AISI 1018 (Sánchez, 2008), b) acero AISI 1045 (Galibois y cols,1980), c) fundición de hierro gris (Sánchez, 2008), d) acero AISI M2 (Tapia, 2010).	15
Fig. 1.11 Acero AISI M2, proceso de borurización a 1273 K, con un tiempo de exposición de 6 hrs (Tapia, 2010).	17
Fig. 1.12 Efecto de la borurización sobre la resistencia al desgaste (prueba Faville). (a) 0,45% C (C45) (AISI-1045) borurado a 1173 K durante 3 h. (b) titanio borurado a 1273 K durante 24 h. (c) tantalio	21



borurado a 1273 K por 8 h. (Chatterjee y Schaaber, 1976).

Fig. 1.13 Efecto de la corrosión en aceros borurados (a) 0.45% C (AISI-1045) y (b) 18Cr-9Ni (X10CrNiTi18 9) a 329 K (Fichtl, 1974a ,Fichtl, 1983b). 22

Fig. 2.1 (a) Superficie con forma convexa de un acero C45 borurado a1273 K y 15 h de tratamiento, (b) Hoja delgada borurada de acero AISI 1010 a 1173 K y 6 h de tratamiento, (c) Superficie irregular borurada de acero St 37 a 1123 K y 8 h de tratamiento y (d) Superficie cuadrada borurada de acero Ck 45 a 1173 K y 4 h de tratamiento (Matuchska, 1980). 27

Fig. 2.2 Perfil de concentración de boro en la interfase de crecimiento capa total/substrato en una configuración cilíndrica. 28

Fig. 2.3 Perfil de concentración de boro en la interfase de crecimiento capa borurada/substrato en una configuración lineal (unidireccional). 38

Fig. 3.1. a) Torno CNC, marca Mazak modelo Quick turn 6T, b) Redondo macizo después del maquinado en el torno CNC y en la parte inferior, corte transversal de la muestra de 6.37mm de diámetro por 5 mm de alto. 45

Fig. 3.2. a) Contenedores de AISI 304 antes de la saturación de boro, b) Contenedores después de la saturación de boro. 46

Fig. 3.3 Distribución de las probetas dentro del contenedor metálico de acero inoxidable AISI 304 L. 47

Fig. 3.4 a) Distribución de los contenedores de acero inoxidable 304L, con la muestra de acero AISI D2 en su interior, en la mufla convencional, b) Extracción del contenedor de la mufla. 48

Fig. 3.5 a) Seccionamiento de las probetas (Cortadora de precisión con disco diamantado LECO VC-50). b) Detalle del corte en la sección transversal (probeta cilíndrica). 48

Fig. 3.6 a) Encapsulamiento de las probetas, b) Probeta montada en bakelita. c) montaje de las probetas en dispositivos metálicos con placas de Cu. 49

Fig. 3.7 a) Proceso de desbaste. b) Proceso de pulido. 50



Fig. 3.8.a) Matriz de micrografías, generada con el software Image Pro Plus V 6.3. b) Detalle de la construcción de las micrografías. c) En la elipse, se muestran dos puntos, el de color claro tiene que coincidir con el punto oscuro a su izquierda, para que exista precisión en la micrografía general. d) Detalle de la coincidencia de las micrografías observándose el perfil definido.	51
Fig. 3.9. Perfil correspondiente al proceso termoquímico de borurización en una probeta a 1243 K y 5 h, realizando la medición de capa cada 5 grados.	52
Fig. 3.10. Criterio de medición longitudinal para el espesor de la capa de boruro de hierro (Bravo, 2010).	53
Fig. 3.11. Criterio de medición en forma radial para el espesor de la capa del boruro de hierro a) mediciones radio exterior. b) mediciones radio interior. c) ampliación de la capa total ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) sobre la reconstrucción radial considerando la temperatura de tratamiento de 1243 K durante 5 horas de tratamiento.	54
Fig. 3.12. a) Evolución de los frentes de crecimiento de la capa total de boruro de hierro en función de la raíz cuadrada del tiempo para una geometría cilíndrica de acero AISI D2, b) Evolución de los frentes de crecimiento de la capa total de boruro de hierro en función de la raíz cuadrada del tiempo para una geometría unidireccional de acero AISI D2.	57
Fig. 3.13. Microscopio electrónico de barrido (MEB, por sus siglas en inglés) marca FEI modelo Quanta™ 3D FEG.	59
Fig. 3.14. Micrografía por espectroscopia de energía dispersiva de un acero AISI D2 endurecido por borurización sólida a la temperatura de 1223 K con un tiempo de exposición de 8h.	59
Fig. 3.15. Resultados del EDS sobre el acero borurado AISI D2 a una temperatura de 1243 K con tiempo de exposición de 8 h.	60
Fig. 3.16 Difractómetro Marca: PANalytical Modelo X'Pert PRO MRD.	61
Fig. 3.17 a) Característica básica de un experimento típico de XRD (ASM Handbook Committee Metals Handbook, 1992). b) Equipo de difracción de rayos X que consta de un haz de rayos X incidente (a la izquierda de la	62



imagen), porta muestras (al centro de la imagen) y deflector a la derecha de la imagen.

Fig. 3.18. Resultados del ensayo de XRD del acero AISI D2 endurecido por borurización en polvo a una temperatura de 1223 K con tiempo de 8 h.	63
Fig. 4.1. Comportamiento de coeficiente de difusión del boro en la capa total (D_{rtot}) en función de la temperatura de borurización.	68
Fig. 4.2. Comportamiento de la razón $t_0(T)/t$ en función de la temperatura de borurización.	70
Fig. 4.3. Comportamiento del parámetro $\eta(T)$ en función de la temperatura del proceso.	70
Fig. 4.4. Constante de crecimiento parabólico obtenida de la ecuación (4.5) en función de la temperatura de borurización.	72
Fig. 4.5. Comportamiento de (D_{ctot}) en función de la temperatura de borurización.	74
Fig. 4.6. Comportamiento de la constante de crecimiento parabólico k en función de la temperatura del proceso.	77
Fig. 4.7. Comportamiento del parámetro $\eta(T)$ en función de la temperatura del proceso.	78
Fig. A.1 Sección transversal del acero AISI D2 borurizado con la presencia de la capa borurada a las temperatura 1243 K, con tiempos de tratamiento de: (a) 8, (b) 5 y (c) 4h.	83
Fig. A2 Sección transversal del acero AISI D2 borurizado con la presencia de la capa borurada a las temperatura 1223 K, con tiempos de tratamiento de: (a) 8, (b) 5 y (c) 4h.	84
Fig. A3 Sección transversal del acero AISI D2 borurizado con la presencia de la capa borurada a las temperatura 1193 K, con tiempos de tratamiento de: (a) 8, (b) 5 y (c) 4h.	86



Fig. A4 Sección transversal del acero AISI D2 borurizado con la presencia de la capa borurada a las temperatura 1173 K, con tiempos de tratamiento de: (a) 8, (b) 5 y (c) 4h.	87
Fig. A.5 Reconstrucción radial de las probetas cilíndricas AISI D2 boruradas con la presencia de la capa total (FeB + Fe ₂ B) a la temperatura de 1243 K, con tiempos de tratamiento de: (a) 8, (b) 5 y (c) 4 h.	89
Fig. A.6 Reconstrucción radial de las probetas cilíndricas AISI D2 boruradas con la presencia de la capa total (FeB + Fe ₂ B) a la temperatura de 1223 K, con tiempos de tratamiento de: (a) 8, (b) 5 y (c) 4 h.	90
Fig. A.7 Reconstrucción radial de las probetas cilíndricas AISI D2 boruradas con la presencia de la capa total (FeB + Fe ₂ B) a la temperatura de 1193 K, con tiempos de tratamiento de: (a) 8, (b) 5 y (c) 4 h.	92
Fig. A.8 Reconstrucción radial de las probetas cilíndricas AISI D2 boruradas con la presencia de la capa total (FeB + Fe ₂ B) a la temperatura de 1173 K, con tiempos de tratamiento de: (a) 8, (b) 5 y (c) 4 h.	94



LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Características generales de los agentes sólidos borurantes.	7
Tabla 1.2 Punto de fusión y microdureza en diferentes fases de boruro de hierro formadas durante el borurizado en diferentes materiales (Sinha, 1995).	16
Tabla 1.3 Composición química del acero AISI D2 (ASM International Handbook, 1990).	16
Tabla 1.4. Dureza típica en la superficie de los aceros endurecidos mediante el proceso de borurización en comparación con otros tratamientos y materiales duros (Chatterjee y Sudarshan, 1989).	20
Tabla 1.5. Aplicaciones probadas para el proceso de borurización en materiales ferrosos (Fichtl y cols., 1972).	24
Tabla 3.1 Espesores de la capa total de boruro de hierro en función de los tiempos y temperaturas de tratamiento.	56
Tabla 4.1 Comportamiento de la constante de crecimiento parabólico k para una geometría cilíndrica en función de las temperaturas de tratamiento.	67
Tabla 4.2 Valores del coeficiente de difusión del boro en la capa total de boruros de hierro para una geometría cilíndrica.	69
Tabla 4.3 Constantes de crecimiento parabólico para las diferentes temperaturas de tratamiento.	71
Tabla 4.4 Espesores de capa total para el conjunto experimental del tratamiento de borurización.	72
Tabla 4.5 Comportamiento de la constante de crecimiento parabólico k para una geometría lineal (unidireccional) en función de las temperaturas de tratamiento.	73
Tabla 4.6 Comparación de los valores de la energía de activación obtenida para diferentes aceros expuestos al tratamiento de borurización.	75



Tabla 4.7 Valores del coeficiente de difusión del boro en la capa total de boruros de hierro para una geometría lineal.	76
Tabla 4.8 Espesores de capa total para el conjunto experimental del tratamiento de borurización.	79



NOMENCLATURA.

u – Espesor de la capa de boruro de hierro [μm].

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

t – Tiempo [s] en que se lleva a cabo el proceso de borurización.

T – Temperatura de tratamiento [K].

(D_{rtot}) – Coeficiente de difusión del boro en la capa total.

(D_{ctot}) – Coeficiente de difusión del boro en la capa borurada.

C_0 – Concentración inicial de boro en la superficie del material.

$\partial C / \partial x$ – Gradiente de concentración

C_{ads}^B – Concentración de boro adsorbido en la superficie del material.

$C_{\text{max}}^{\text{rtot}}$ – Límite superior de concentración de boro en la capa total.

$C_{\text{min}}^{\text{rtot}}$ – Límite inferior de concentración de boro en la capa total.

$t_0(T)$ – Tiempo de incubación del boruro [s].

$r(t)$ – Variación del radio del espécimen en función del tiempo de tratamiento.

r_{ext} – Radio exterior del espécimen [m].

r_{in} – Radio interior del espécimen [m].

$\nabla^2 C_{\text{rtot}}[r(t), \theta, z]$ – Operador Laplaciano en coordenadas cilíndricas.

β – Razón de los volúmenes específicos por átomo de solvente del substrato y la capa total.

V_0^m – volumen molar del substrato [m^3/mol].

V_{rtot}^m – Volumen molar en la capa total [m^3/mol].



a_1 – Rango de homogeneidad de la capa total de boruro.

a_2 – Rango de solubilidad del soluto intersticial en la superficie de la aleación.



RESUMEN

En el presente trabajo se evalúa la cinética de crecimiento de la capa total de boruro de hierro ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$), formada en la superficie en un acero AISI D2 con geometría cilíndrica y lineal. El endurecimiento superficial del acero se realizó por el proceso de borurización en polvo a las temperaturas de 1173, 1193, 1223 y 1243 K con tiempos de exposición de 4, 5 y 8 h para cada temperatura.

La cinética de crecimiento de la capa total se establece a partir de dos modelos que consideran las ecuaciones de balance de masa en la interfase de crecimiento capa total/substrato. Estos modelos consideran que la evolución de crecimiento de la capa de boruros, se determina a partir de la ley de crecimiento parabólico $r(t) = l = k \left[\sqrt{t} - \sqrt{t_0} \right]$, tomando en consideración los tiempos de incubación del boruro de hierro en la superficie del acero AISI D2. Así mismo, se evaluaron los coeficientes de difusión del boro en la capa total, para la geometría cilíndrica (D_{rtot}) y la geometría lineal (D_{ctot}).

Para validar los modelos de difusión, el espesor de las capas de boruros fue estimado en forma experimental y verificado para los tiempos y temperaturas de proceso antes mencionados, con una aproximación del 2.57 % de error entre los espesores experimentales y los datos teóricos.

Finalmente se establece la energía mínima para producir la difusión de los boruros de hierro, para una geometría cilíndrica $Q = 174 \text{ kJ/mol}$ mientras que para una geometría lineal $Q = 172 \text{ kJ/mol}$. Se analiza la semejanza de los valores infiriendo que la energía de activación será intrínseca e independiente de la geometría de la probeta.



ABSTRACT

In this work, the growth kinetics of borided layer ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) formed at the surface of AISI D2 borided steel (with cylindrical and linear geometry) was evaluated. The powder –pack boriding process was carried out at temperatures of 1173, 1193, 1223 and 1243 K with exposure times of 4, 5 and 8 h for each temperature.

The growth of boride layer was established from two models that consider the mass balance equations at the layer /substrate. The models consider the parabolic law $r(t) = l = k [\sqrt{t} - \sqrt{t_0}(T)]$, taking into account the boride incubation time and the boron concentration profile along the surface layer. Furthermore, the boron diffusion coefficients in the boride layer were estimated for both geometrical configurations (D_{rtot}) for cylindrical geometry and (D_{ctot}) for linear geometry).

To validate the diffusion models, the thickness of boride layer was estimated and verified experimentally for the boriding conditions of AISI D2 steels, obtained an accuracy of 2.57% error between the experimental and the theoretical depth of boride layer.

Finally, it was verified that the activation energy that stimulates the boron diffusion in the boride layers is independent of the geometrical configuration, and is a function of the chemical composition of the substrate.



INTRODUCCIÓN

Este trabajo de investigación se encuentra desarrollado a través de los siguientes Capítulos:

El Capítulo I, del presente trabajo se describen las generalidades del proceso termoquímico de borurización, posteriormente será descrito el tratamiento termoquímico de borurización en polvo, las propiedades de los boruros de hierro, las fases formadas durante la borurización en aceros, el crecimiento, morfología, la influencia de los elementos de aleación en el crecimiento de las capas de boruros, ventajas y desventajas, y por último, las aplicaciones de este proceso en componentes ingenieriles.

El Capítulo II se divide en dos secciones. La primera sección desarrolla el modelo matemático que describe la cinética de crecimiento de la capa total en una geometría cilíndrica. El modelo de difusión emplea la ecuación de balance de masa, en la interfase de crecimiento capa total/substrato, considerando que el crecimiento del boruro sobre la superficie del acero AISI D2 obedece la ley de crecimiento parabólico $r(t) = u = k_{\text{rot}}[t^{1/2} - t_0^{1/2}(T)]$. Asimismo, se establece una expresión para el coeficiente de difusión del boro en la capa total (D_{rot}). En la segunda sección se desarrolla el modelo matemático que describe la cinética de crecimiento de la capa total en una configuración lineal, que considera la ecuación de balance de masa en la interfase capa total/substrato, la cual se genera a partir de un perfil de concentración de boro para una difusión controlada en el crecimiento de la capa total. La concentración de boro en la capa total depende de la posición $x(t)$ y del tiempo t , considerando que el crecimiento del boruro sobre la superficie del acero AISI D2 obedece a ley de crecimiento parabólico. El modelo permite estimar el coeficiente de difusión de boro en la capa borurada (D_{ctot}), que se fue expresado en función de las temperaturas de tratamiento.



Dentro del Capítulo III se explica el diseño experimental, el cual describe el proceso de borurización en polvo de un acero AISI D2, especifica la preparación y caracterización de las muestras, que consistió en el dimensionamiento y la metalografía bajo la norma ASTM E3(2001), para su posterior análisis mediante microscopia óptica para la observación y medición de la capa borurada. Por ultimo se, presenta la caracterización físico-química de las capas boruradas del acero AISI D2 mediante técnicas de Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés).

Los resultados y discusiones del trabajo se presentan en el capítulo IV. Se determina que la morfología de la capa total formada en la superficie de un acero borurado AISI D2, presentadas en el Capítulo III, es de característica aserrada en la interfase de crecimiento, debido al contenido de elementos de aleación y a la alta anisotropía de crecimiento de las capas, donde el crecimiento preferencial se desarrolla sobre la dirección cristalográfica [001] (Martini y cols, 2004). Además, se obtiene las constantes de crecimiento parabólico k , de una configuración cilíndrica y lineal en función del tiempo de tratamiento y la temperatura de tratamiento. Por otro lado se validan los modelos de difusión establecidos en el Capítulo II, confrontando los valores del espesor de capa experimental contra los valores simulados. Finalmente, se establecen los valores de la energía de activación en una geometría radial y lineal, con lo cual se establece que el valor de la energía de activación es intrínseco de la composición química del acero expuesto al tratamiento de borurización, e independiente de la geometría de la probeta.



ANTECEDENTES

El proceso de transformación de la materia prima en máquinas depende de los aceros grado herramienta, de ahí la importancia de éstos en la industria. Las máquinas son las encargadas de manufacturar artículos funcionales que beneficien al ser humano en sus múltiples y diversas actividades de la vida cotidiana. Por lo tanto, las mejoras que se desarrollan en la transformación y utilización de materiales, hacen necesario un estudio de carácter prioritario que origine una visión confiable, fidedigna y neutra.

El proceso de endurecimiento superficial por difusión de boro en aceros ha sido estudiado desde hace más de un siglo (Moissan, 1895 citado en, Hernandez, 2008). El proceso consiste, en difundir átomos de boro en metales ferrosos y no ferrosos. Existen diferentes métodos como: borurización en caja, borurización en pasta, borurización por medio líquido, borurización en gas, borurización por plasma y borurización en lecho fluidizado (Davis, 2002). El caso particular del proceso termoquímico de borurización en polvo, es ofrecer una alternativa tecnológica e innovadora, por su bajo costo, con las notables mejoras de algunas propiedades superficiales siendo resistentes al desgaste, corrosión y obteniendo una alta dureza superficial.

Sista y cols.,(2011), ha dirigido su investigación hacia un método conocido como borurizado ultra rápido ó borurización electroquímica, endureciendo superficialmente un acero AISI D2. El procedimiento consistió en sumergir probetas rectangulares en bórax (NaB_4O_7) fundido a 1123, 1173, 1223 y 1273 K, y una densidad de corriente de 200 mA/cm^2 generando capas de boruros de hierro tipo FeB y Fe_2B con tiempos de tratamiento de 15, 30, 45, 60 min. De forma particular, para una temperatura de 1223 K y tiempos de 15, 30, 45, 60 min se generan espesores promedio de 25, 32, 39 y 60 μm , respectivamente.



En este estudio Sista y cols., (2011), observaron la reducción significativa en el valor de la energía de activación de 137 kJ/mol, al compararlos con los valores obtenidos del proceso de borurización en caja, el cual fue de 176 kJ/mol (Kunst y cols., 1967 citado en Sista y cols., 2011) así como el obtenido mediante el proceso de sales fundidas cuyo valor fue de 170 kJ/mol (Sen, 2005a). La disminución del valor de la energía de activación mediante el proceso electroquímico se puede atribuir a la saturación de la superficie de la muestra con átomos de boro, debido a la corriente aplicada, en comparación con las reacciones químicas del boro en sales fundidas (sin corriente), y la reacción del polvo de carburo de boro en el proceso de borurización en caja.

El endurecimiento superficial por difusión de boro en un acero AISI D2 empleando el método por sales ha sido establecido por Sen y cols., (2005a). La formación de las capas duras FeB y Fe₂B se establecieron a las temperaturas de 1073 y 1273 K durante 2, 4, 6 y 8 h por cada temperatura de tratamiento. La evolución de crecimiento de la capa total (FeB + Fe₂B) fue determinada por la ecuación $d^2 = kt$ donde d^2 es la longitud de la capa al cuadrado, t el tiempo de tratamiento y k es la constante de crecimiento parabólico. La expresión de crecimiento de la capa de boruro de hierro consideró una difusión unidireccional, donde las constantes de crecimiento a las temperaturas de tratamiento fueron establecidas a través de la expresión de Arrhenius. Los resultados indicaron un proceso de difusión controlado, donde la energía necesaria para estimular el crecimiento de la capa FeB + Fe₂B fue de $Q=170$ kJ/mol.

Así mismo, se ha desarrollado el endurecimiento superficial por difusión de boro en un acero AISI D2 empleando el proceso de borurización electroquímica (Oliveira y cols., 2009a, Oliveira y cols., 2006b). Los espesores de capa de boruro de hierro reportados en estos trabajos se encuentran en el rango de 30 μ m aproximadamente, incrementando la dureza superficial del acero borurado en 2372 ± 93 HV, que permiten incrementar las propiedades tribológicas del acero.



JUSTIFICACIÓN

El proceso termoquímico de borurización en polvo, es una opción para el endurecimiento superficial de componentes mecánicos expuestos a desgaste, abrasión, corrosión, cavitación, y fatiga. El material estudiado en el presente trabajo, es un acero grado herramienta AISI D2 empleado comúnmente en matrices y punzones de barrenado, herramientas para troquelado, rodillos, herramientas de roscado y dados de laminación, observando que la geometría típica en estas operaciones es cilíndrica (circulo, una de las siete configuraciones geométricas básicas). Uno de los principales problemas dentro de la ingeniería de manufactura es la pérdida de componentes por su bajo rendimiento, la cual representa el 40% de la producción total. De acuerdo con este porcentaje, es prioritario incrementar la vida útil de estos componentes. Para ello, se propone el proceso termoquímico de borurización en polvo, como una opción para mejorar algunas de las propiedades mecánicas mencionadas. Además, entre otras ventajas se puede mencionar que es un proceso relativamente simple en su aplicación, y que es económico en comparación con otros procesos de endurecimiento superficial. La automatización del proceso termoquímico de borurización, ofrece parámetros controlados para el crecimiento de la capa total ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) sobre la superficie del material base, que permite optimizar las propiedades mecánicas, físicas y químicas en función del espesor total de la capa sobre la superficie cilíndrica del acero AISI D2.

Por tal motivo, es de gran importancia y trascendencia el modelo cinético implementado en el presente trabajo para la formación de la capa total ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) sobre el acero AISI D2 con una geometría cilíndrica endurecido por borurización. El modelo de difusión permite estimar el coeficiente de difusión del boro D_{tot} en la capa borurada, considerando una ecuación de balance de masa en la interfase de crecimiento capa total/sustrato, además de involucrar el tiempo de incubación del boruro. El modelo se extendió para la estimación de la capa total en los rangos de



temperatura 1173, 1193, 1223 y 1243 K, y tiempos de 4, 5 y 8 h para cada temperatura.

Por último se establecen los valores de la energía de activación en una geometría cilíndrica y lineal, con lo cual se establece que el valor de la energía de activación es intrínseco de la composición química del acero expuesto al tratamiento de borurización, e independiente de la geometría de la probeta. Por lo anterior, se afirma que para estimar los parámetros mencionados, basta con realizar un corte en sección transversal de la probeta, y realizar el análisis mediante un modelo cinético que considere una difusión unidireccional del boro sobre las capas boruradas.



OBJETIVO GENERAL.

Establecer el tratamiento termoquímico de borurización en polvo sobre la superficie de un acero AISI D2 considerando temperaturas y tiempos variables de tratamiento para determinar la cinética de crecimiento de la capa total ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) en una configuración cilíndrica y en una configuración lineal.

Objetivos específicos.

- a) Desarrollo del tratamiento termoquímico de borurización en polvo en un acero AISI D2 en una geometría cilíndrica y lineal en un rango de temperaturas de 1173, 1193, 1223 y 1243 K y tiempos de 4, 5 y 8 h por cada temperatura para la formación de boruros de hierro ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$).
- b) Implementar un modelo cinético que considera el crecimiento de la capa total en una geometría cilíndrica mediante la ecuación de balance de masa en la interfase capa total/ sustrato, a partir de los parámetros experimentales de tiempo y temperatura de tratamiento para estimar los coeficientes de difusión del boro en la capa total de boruro formado en una geometría cilíndrica.
- c) Implementar un modelo cinético lineal que considere la ecuación de balance de masa en la interfase capa total/sustrato, a partir de los parámetros experimentales de tiempo y temperatura de tratamiento para estimar los coeficientes de difusión del boro en la capa total de boruro considerando una difusión unidireccional del boro en las capas boruradas.
- d) Estimar la evolución de crecimiento la capa total de boruros de hierro sobre la superficie del acero AISI D2 considerando una geometría cilíndrica, mediante una extensión del modelo cinético el cual contempla temperaturas y tiempos de tratamiento variables para establecer una aproximación entre los rangos teóricos y experimentales de la evolución de crecimiento de la capa borurada.



METODOLOGÍA.

La metodología del presente proyecto consistió de las siguientes etapas:

- a) Evaluación de la cinética de crecimiento, en probetas cilíndricas (con dimensiones de 5 mm de largo y 6.37 mm de diámetro), de la capa borurada total sobre la superficie de aceros grado herramienta AISI D2. El tratamiento termoquímico consistió en modificar los parámetros experimentales tales como tiempo (4, 5 y 8 horas) y temperaturas (1173, 1193, 1223 y 1243 K) del proceso, los cuales inciden drásticamente en la formación de la capa total ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$).
- b) Construcción de los perfiles cilíndricos del acero AISI D2 endurecidos por el tratamiento de borurización a escala real mediante la toma de 48 micrografías a una magnificación 50X, con una calidad de imagen de (1280 x 960) pixeles obtenidas con ayuda de un microscopio óptico metalúrgico marca Olympus GX51.
- c) Realizar un total de 37 mediciones cada 5 grados sobre la circunferencia del perfil generado, para establecer el crecimiento de la capa total de boruros en función de las condiciones de tratamiento.
- d) Caracterización físico-química de la capa borurada total mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en ingles) y Espectroscopia de energía dispersa (EDS, por sus siglas en ingles) para establecer la naturaleza de las capas obtenidas en la superficie del acero AISI D2.
- e) Implementación de un modelo cinético aplicado sobre una geometría cilíndrica de un acero AISI D2 de 6.37mm de diámetro endurecido por borurización, a partir de la ecuación de balance de masa en la interfase de crecimiento capa total/sustrato para estimar el coeficiente de difusión de boro en la capa total, donde el modelo matemático es extendido para determinar el espesor de capa total.



-
- f) Desarrollo de un modelo cinético unidireccional (lineal), aplicado a un corte transversal de la probeta cilíndrica endurecida por el tratamiento de borurización, utilizando la ecuación de balance de masa en la interfase de crecimiento capa total/sustrato para estimar el coeficiente de difusión de boro en la capa total, donde el modelo matemático es extendido para determinar el espesor de capa total.



CAPÍTULO 1

Borurización

En el presente Capítulo, se describen las generalidades del proceso termoquímico de borurización, posteriormente será descrito el tratamiento termoquímico de borurización en polvo, las propiedades de los boruros de hierro, las fases formadas durante la borurización en aceros, el crecimiento, morfología, la influencia de los elementos de aleación en el crecimiento de las capas de boruros, ventajas y desventajas, y por último, las aplicaciones de este proceso en componentes ingenieriles.

1.1 Introducción a la borurización

La borurización es un tratamiento termoquímico que sirve para incrementar la dureza superficial, la resistencia al desgaste, a la abrasión, a la corrosión y la cavitación, siendo aplicado a una amplia variedad de materiales ferrosos, no ferrosos y cerámicos. El proceso consiste en calentar el material, previamente preparado, en un rango de 700 a 1000 °C (973 K a 1273 K) y, preferentemente, de 1 a 12 horas en contacto con polvos sólidos de carburo de boro, pasta, medios líquidos o gaseosos.

Durante la borurización, la difusión y posterior absorción de los átomos de boro en la red metálica de la superficie del componente, se forman compuestos intersticiales de boruros. La capa resultante puede estar compuesta por una sola fase de boruro o puede ser una capa polifásica de boruro (Fig. 1.1) (Sinha, 1995).

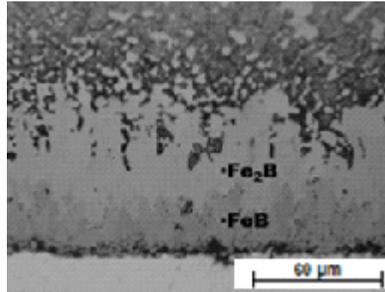


Fig. 1.1. Micrografía de un acero grado herramienta AISI D2 sometido a un tratamiento de borurización en polvo a 1243 K y 5 horas, la cual muestra una capa total, bifásica FeB/Fe₂B.

1.1.1 Proceso termoquímico de borurización

El proceso consiste en dos tipos de reacciones: la primera reacción tiene lugar entre medio borurante y la superficie del componente. La tasa de nucleación de las partículas en la superficie, es función del tiempo y la temperatura del borurización. Esto da como resultado la formación de una capa fina y compacta de boruro.

La segunda reacción es la difusión controlada, en la que el espesor total del crecimiento de las capas de boruro de hierro, a una temperatura específica, puede ser calculado con la siguiente ecuación:

$$d^2 = kt \quad (1.1)$$

donde d es el espesor de la capa boruro de hierro, en micrometros; k es una constante de crecimiento parabólico, que depende de la temperatura; t es el tiempo en segundos a una temperatura dada.

Los espesores de capa están aproximadamente en el rango de 0.13 mm para las aleaciones ferrosas, dependiendo de la composición de la aleación. Una penetración menor es obtenida para aceros de alto contenido de carbono y/o aceros de alta aleación, grado herramienta. Mientras una mayor profundidad de capa puede conseguirse en aceros de bajo y medio contenido de carbono.

1.1.2 Espesor de capa

El espesor de la capa de boruro de hierro producido como resultado del proceso borurización depende del substrato, del potencial del agente borurante, de la temperatura y el tiempo del tratamiento (Fig. 1.2).

Se ha establecido que con potenciales de boro bajos - intermedios, hay un crecimiento preferencial de la fase Fe_2B (Campos-Silva, 1994). La formación de la fase FeB requiere de un alto potencial de boro, así como de la influencia de los elementos de aleación que contiene el acero, especialmente con cantidades altas de cromo, níquel, vanadio, tungsteno y molibdeno (Campos y cols., 2007).

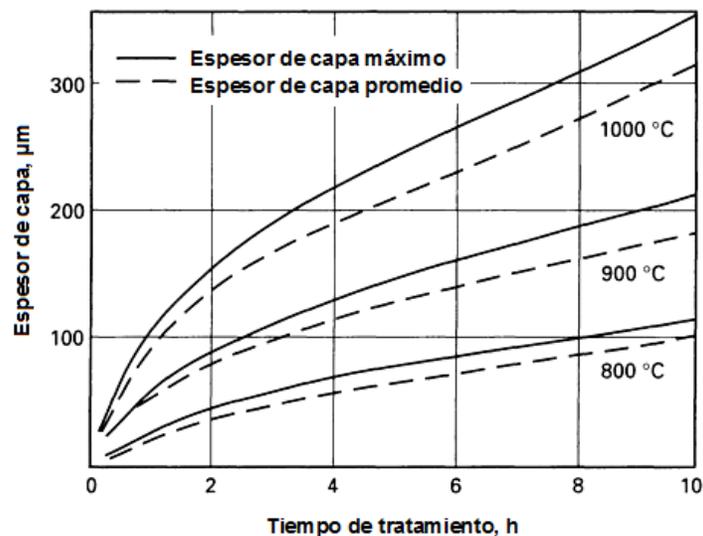


Fig. 1.2 Efecto del tiempo y la temperatura, en el proceso de borurización en polvo sobre el espesor de la capa boruro en un acero de bajo contenido de carbono (C 45) (AISI 1045) (Sinha, 1995).

En materiales ferrosos, la tasa de calentamiento, especialmente entre 700 °C (973 K) y la temperatura de borurización, 800 °C a 1000 °C (1073 K a 1273 K), deben ser altas con el fin de minimizar la formación de la fase FeB (Fisher y Sudarshan, 1989).



Por regla general, las capas delgadas (por ejemplo, de entre 15 y 20 micras), se utilizan para la protección contra el desgaste adhesivo como lo son: desprendimiento de virutas de metal moldeado, troqueles y herramientas, mientras que las capas gruesas son recomendadas para combatir el desgaste erosivo, por ejemplo: herramientas para extrusión de plásticos con llenadores abrasivos y herramientas de prensado para la industria cerámica. Los casos más comunes de espesores producidos, son de 0.05 a 0.25 mm para aceros con bajo contenido de elementos aleantes y aceros de bajo contenido de carbono; y un espesor de 0.025 a 0.076 mm para los aceros con un alto contenido de elementos de aleación.

Sin embargo, los casos de profundidad de capa mayores a 0.089 mm no son rentables para los materiales con un alto contenido de elementos de aleación, tales como aceros inoxidable y algunos aceros grado herramienta (Tapia, 2010).

1.1.3 Medio borurante y tipos de capas boruradas

Para determinar cuál agente borurante es el más adecuado para la borurización, es necesario realizar una prueba metalográfica. La muestra metálica requiere de una superficie perfectamente pulida para la observación de la capa(s) formada(s) en el sustrato, por ejemplo, en el caso del acero, ver si las fases Fe_2B o FeB están presentes, y así proceder a evaluar la porosidad de la estructura dendrítica, así como la calidad de la capa de boruro obtenida.

Según el sistema desarrollado por (Kunst y Schaaber, 1967, citados en Matuschka, 1980), (Fig. 1.3), es posible diferenciar distintos tipos de capas de acuerdo con su composición, y asignar una identificación a cada tipo de capa de acuerdo con su morfología.

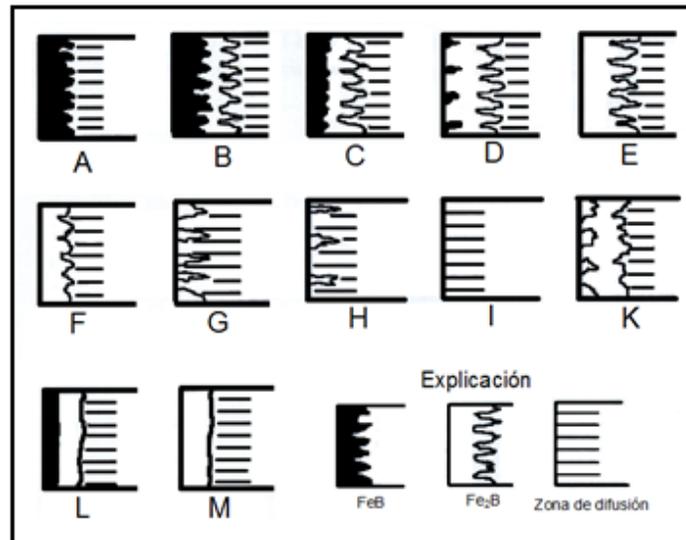


Fig. 1.3 Tipos de capas de boruros (Matuschka, 1980).

Para validar la existencia de una capa de boruro, será prioritario que la formación dendrítica se establezca en la superficie del material (Matuschka, 1980).

Los tipos de capas son clasificados de la siguiente manera:

Capa A: Capa con una sola fase, exclusivamente FeB

Capa B: Capa con dos fases, FeB y Fe₂B (capa completa)

Capa C: Capa con dos fases, capa FeB disuelta en una capa tipo B

Capa D: Capa con dos fases, pero únicamente con una formación de FeB dentada aislada

Capa E: Capa con una sola fase, exclusivamente Fe₂B, claramente dentada

Capa F: Capa con una sola fase, exclusivamente Fe₂B con una formación dendrítica menos marcada

Capa G: Capa con dendritas individuales de Fe₂B

Capa H: Capa con una formación dendrítica de Fe₂B muy aislada

Capa I: Zona de difusión

Capa K: Capa degenerada

Capa L: Capa con dos fases de FeB y Fe₂B, con una distribución uniforme o lineal,



no dendrítica

Capa M: Capa de una sola fase de FeB y Fe₂B con una distribución uniforme o lineal, no dendrítica.

Este sistema de evaluación hace posible juzgar la apariencia de las capas de boruro y la forma idónea de un proceso de borurización. La industria se enfoca en conseguir capas tipo E y F con agentes borurantes disponibles en el mercado. Cuando el desgaste es causado por minerales, la capa tipo D también puede ser usada. Una capa con una sola fase (Fe₂B) tiene muchas ventajas, por ejemplo, menor grado de fragilidad, y la posibilidad de realizar un tratamiento térmico posterior en el material base sin perjudicar la resistencia y propiedades de la capa en general (Matuschka, 1980).

1.2 Borurización en polvo

Es el proceso de borurización más utilizado debido a su relativa facilidad de manejo y seguridad, además brinda la posibilidad de modificar la composición de la mezcla en polvo, requiere de equipo simple, y permite un ahorro económico en la aplicación del proceso. El proceso implica: limpieza de las piezas, piezas con superficies pulidas y un polvo borurizante (como agente borurante), un recipiente (o una caja de acero inoxidable AISI 304) resistente al calor; y una superficie cubierta con una capa de polvo borurante entre 10 a 20 mm de espesor.

Muchos tipos de agentes borurantes se han utilizado para el proceso de borurización en polvo, pero los compuestos más comunes son: el carburo de boro (B₄C), Ferroboro y el boro amorfo; los dos últimos tienen mayor potencial de boro, los cuales promueven la formación de una capa más gruesa, pero son más caros que el carburo de boro (B₄C) (Komutzu, 1974).

En la composición típica de mezclas comerciales de agentes sólidos para la borurización, se establecen los siguientes:



- 5% B₄C, 90% SiC, 5% KBF₄.
- 50% B₄C, 45% SiC, 5% KBF₄.
- 85% B₄C, 15% Na₂CO₃.
- 95% B₄C, 5% Na₂B₄O₇.
- 84% B₄C, 16% Na₂B₄O₇.
- Boro amorfo (contenido 95 a 97% B).
- 95% Boro Amorfo, 5% KBF₄.

El carburo de silicio actúa como diluyente, el cual controla el flujo de boro activo, los otros compuestos actúan como activadores (sustancias que introducen la reacción de boro en el sustrato ferroso para la formación de una capa borurada) (Sinha, 1995). Los agentes borurantes de mayor importancia industrial son basados en carburo de boro activo. Se pueden adquirir en forma de polvo fino, con una granulometría variable, así como en pasta. Los agentes borurantes Ekabor TM se enumeran en la tabla 1.1 (Borotec, 2011).

Tabla 1.1

Características generales de los agentes sólidos borurantes

Agente Borurante	Tamaño de grano	Características
EKABOR TM 1	<150µm	Alta calidad de capa en la superficie.
EKABOR TM 2	<850µm	Muy buena capa superficial; el sustrato es fácil de desempacar.
EKABOR TM 3	<1400µm	Buena capa superficial; el polvo aun tiene buenas propiedades después del tratamiento.
EKABOR TM HM	<150µm	Para metales muy aleados, ofrece capas muy gruesas en barrenos muy pequeños
EKABOR TM Pasta	---	Aplicaciones universales: inmersión, cepillado y aspersion.
EKABOR TM Ni	<150µm	Para borurización en metales base níquel

Las partes que forman el recipiente se ensamblan (Fig. 1.4), cubriendo con una tapa la parte superior del recipiente, que descansa parcialmente en el interior del contenedor, y el cual se carga con un lingote de hierro o piedra para, asegurar un nivel uniforme del agente borurante, durante el tratamiento de borurización. A continuación, se calienta a la temperatura de borurización en un horno eléctrico u horno fosa, por un tiempo determinado. El recipiente no debe exceder el 60% del volumen de la cámara del horno.

En principio, la borurización debe llevarse a cabo de tal manera que las altas tensiones internas generadas en las capas de boruros se alivien y, que a su vez, se eliminen grietas o desprendimientos de las mismas.

En el proceso de borurización por medios sólidos, el polvo puede ser reutilizado mediante una mezcla que contenga de un 20 a un 50% en peso de polvo fresco. En este caso, el polvo debe ser desechado después de 5 o 6 ciclos.

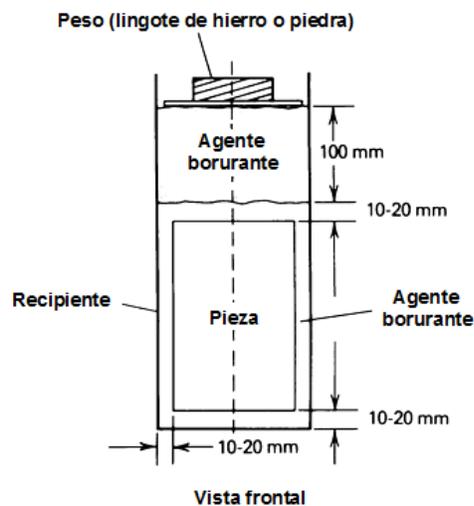


Fig. 1.4 Diagrama del empaquetamiento de una pieza para la borurización en polvo (Matuschka, 1980).

1.3 Propiedades físicas, químicas de los boruros de hierro

1.3.1 Características de las capas FeB y Fe₂B

La formación de una sola capa Fe₂B (con morfología aserrada, debido principalmente a la dirección de difusión), es más deseable que una capa doble con presencia de la fase FeB. La fase FeB, que es rica en boro se considera indeseable, en parte, porque es más frágil que la capa de boruro Fe₂B. También, porque se forman entre las capas de boruro FeB y Fe₂B, esfuerzos residuales de tensión y compresión respectivamente, por lo que es frecuente observar grietas en o cerca de la interface entre ambas capas (FeB-Fe₂B).

Estas grietas pueden dar lugar a una delaminación o desprendimiento cuando una presión mecánica es aplicada; o igualmente, hay separación de la(s) capa(s) (Fig. 1.5) cuando un componente está recibiendo choques mecánicos y/o térmicos. Por lo tanto la fase de FeB, rica en boro, debería ser evitada o minimizada en la capa de boruro (Sinha, 1995, Fichtl, 1972).

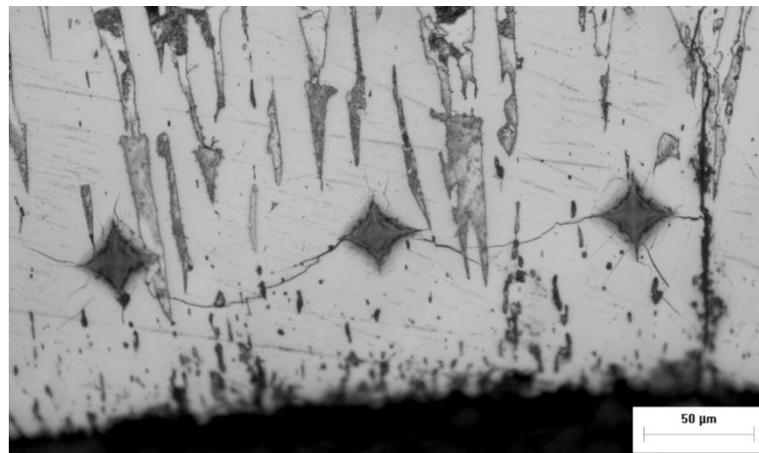


Fig. 1.5 Agrietamiento de la capa de boruro en un acero con bajo contenido de carbono AISI 1018 (borurización a 1243 K, por 6h), causada por microindentación Vickers. (Hernández, 2008).



Las propiedades generales de una capa FeB son:

- Microdureza de 19 a 21 GPa (2.7×10^6 a 3.0×10^6 psi).
- Módulo de elasticidad de 590 GPa (85×10^6 psi).
- Densidad de 6.75 g/cm^3 (0.244 lb/pulg^3).
- Coeficiente de dilatación térmica de $8.4 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ entre (473 y 873 K).

La formación de capas Fe_2B monofásicas con una morfología aserrada, es conveniente dentro de la borurización de materiales ferrosos. Una sola fase Fe_2B se puede obtener de una fase doble ($\text{FeB-Fe}_2\text{B}$), mediante un tratamiento posterior en baño de sales o al vacío por varias horas, por encima de 1073 K que puede ser seguido por temple en aceite para aumentar propiedades en el sustrato (Badini y Mazza, 1988).

Las propiedades generales de una capa Fe_2B son:

- Microdureza de 18 a 20 GPa (2.6×10^6 a 2.9×10^6 psi).
- Módulo de elasticidad de 285 a 295 GPa (41×10^6 a 43×10^6 psi).
- Coeficiente de expansión térmica de $2.9 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ entre (473 y 873 K).
- Densidad de 7.43 g/cm^3 (0.268 lb/pulg^3).

Ambos compuestos intermetálicos tienen una dirección cristalográfica preferencial de crecimiento en el plano [001], debido a que la densidad atómica es mayor en esta dirección. El recubrimiento formado depende del potencial de boro que rodea a la muestra, con lo cual se ha establecido que con potenciales de boro bajos a intermedios, se da un crecimiento preferencial de la fase Fe_2B (Hernández, 2008).

1.3.2 Sistema binario Hierro-Boro

De acuerdo al sistema binario mencionado por Hansen, existe una composición singular para los boruros (Matuschka, 1980):



- Fe_2B con 8.83 % de peso en boro
- FeB con 16.00 - 16.23 % de peso en boro

y un 3.8 % de peso en boro en el punto eutéctico, con un punto de fusión de 1422 K. Los elementos de aleación como el carbono, por ejemplo, desplazan el punto eutéctico de la fase FeB ; en este caso con un decremento de temperatura. Por ejemplo, 1% de carbono provoca un descenso de aproximadamente 323 K (Matuschka,1980).

A continuación se observa el diagrama de fases Fe-B, donde se muestran las diferentes transformaciones del hierro (Fe) con el boro (B).

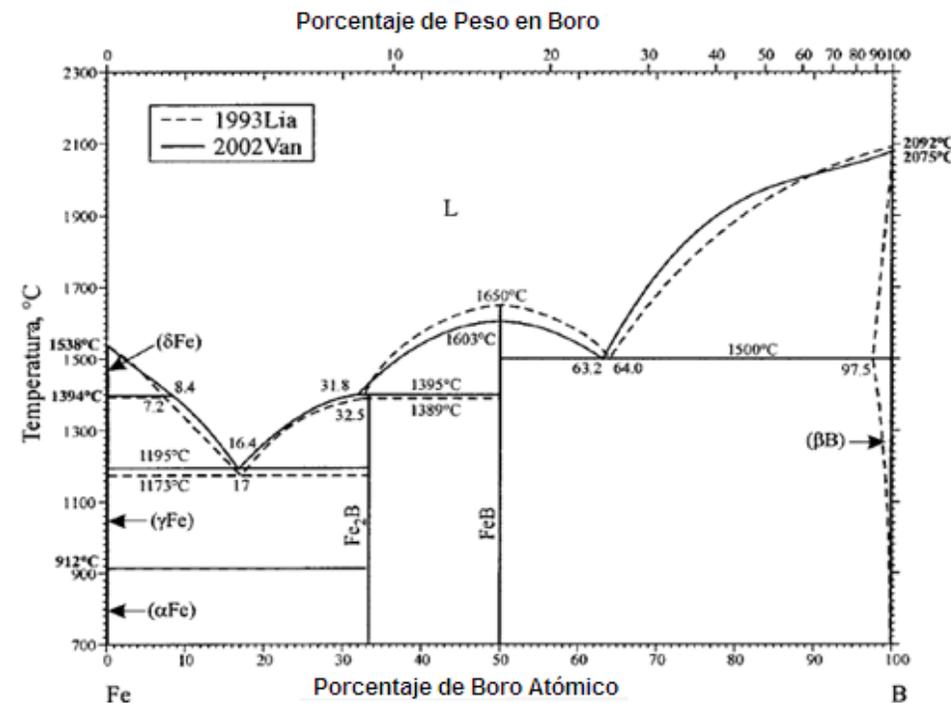


Fig. 1.6 Diagrama de fases hierro – boro (Fe-B) (ASM International Metals Handbook, 1992).

1.3.3 Estructura del boruro de hierro

La estructura del boruro de hierro fue estudiada minuciosamente por (Bjurström y Arnefelt, 1929, Bjurström, 1933, citados en Matuschka, 1980), así como por (Kießling, 1950, citado en Matuschka, 1980).

De acuerdo con ellos, en la capa FeB se forma una estructura ortorrómbica, con los siguientes parámetros de red:

- $a = 0.4053 \text{ nm}$
- $b = 0.5495 \text{ nm}$
- $c = 0.2946 \text{ nm}$

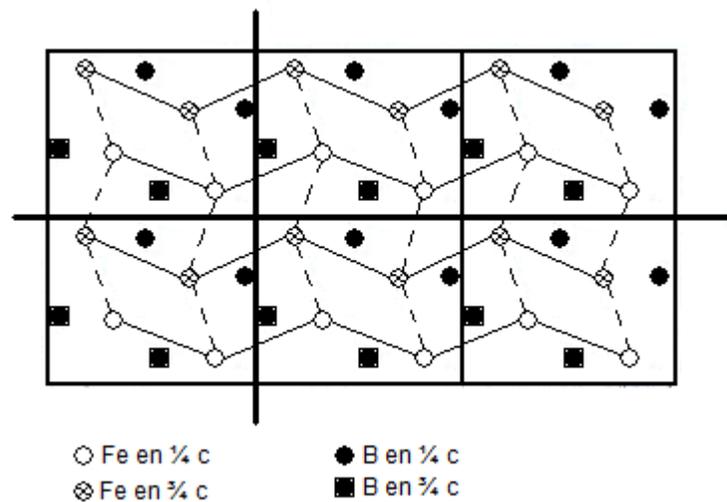


Fig. 1.7 Estructura FeB, proyección en el plano (001) (Matuschka, 1980).

La celda unitaria está compuesta por 4 átomos de hierro y 4 átomos de boro, su arreglo se muestra en la Fig. 1.7. Los átomos de boro forman una cadena en zig-zag con dirección al eje transversal, por lo cual, la distancia interatómica es solamente de 0.177 nm.

La capa Fe_2B se puede interpretar como una estructura tetragonal, con un par de sustituciones (de cuerpo centrado), cuyos parámetros de red son los siguientes:

- $a = 0.5078 \text{ nm}$
- $b = 0.4249 \text{ nm}$

Dicha estructura está compuesta de 12 átomos, los cuales se muestran en la Fig. 1.8 (Matuschka, 1980).

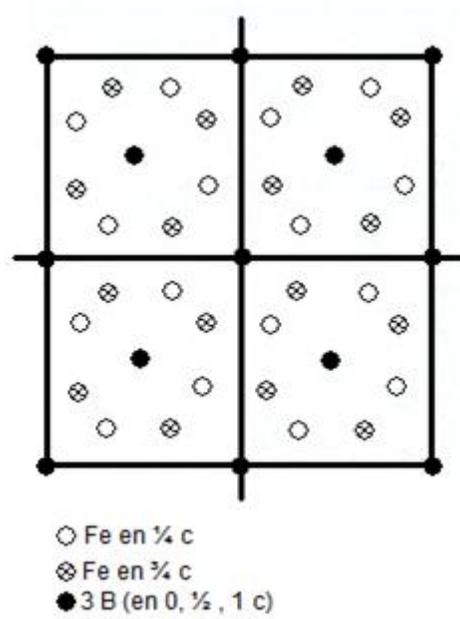


Fig. 1.8 Estructura Fe_2B , proyección en el plano (001) (Matuschka, 1980).

1.4 Influencia de los elementos de aleación en las capas de boruros

Las propiedades mecánicas de las capas de boruros de hierro, están en función de la composición y estructura cristalográfica. La configuración dendrítica o aserrada, es característica de las capas de boruro y es dominante en hierro puro, aceros de bajo contenido de carbono y aceros de baja aleación. Como el elemento de aleación y/o el contenido de carbono del acero es incrementado, el desarrollo del dentado es

suprimido en la interfase boruro/substrato, y para los aceros altamente aleados se forma una interfase semi-plana.

Los elementos de aleación retardan el crecimiento de la capa boruro, causado por la difusión restringida de boro en el acero, debido a la formación de una barrera de difusión. (Blander y Besedin, 1955, Samsonov y Epik, 1966).

Para estudiar la influencia de elementos de aleación en el espesor de la capa, Blanter y Besedin (1955) utilizaron aceros fundidos con el mismo contenido de carbono variando los elementos de aleación para cada tiempo.

La fig. 1.9 muestra los resultados. El proceso de borurización se llevó a cabo en una mezcla de 60% de bórax y el 40% de carburo de boro durante 5 horas a una temperatura de 1373 K. La reducción del espesor de la capa se determinó con todos los elementos de aleación (Matuschka, 1980).

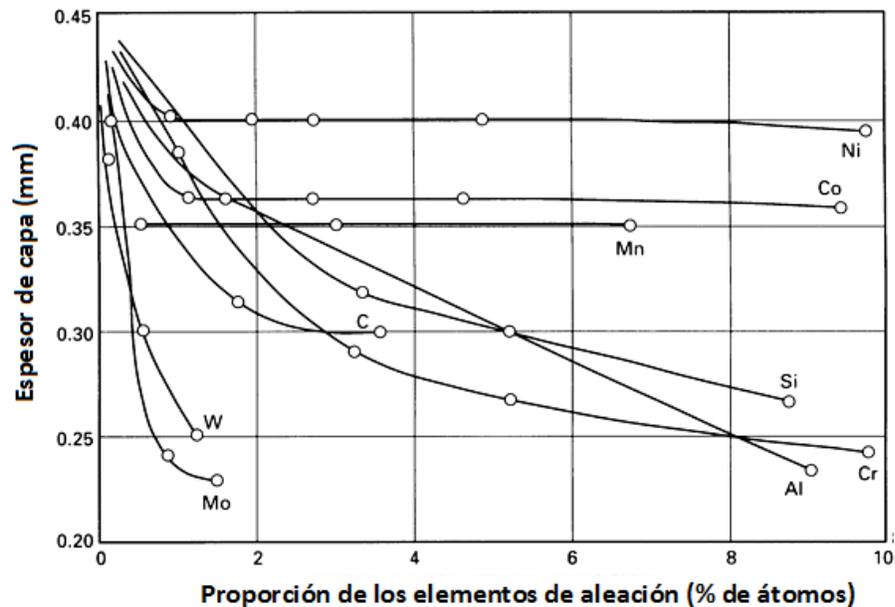


Fig. 1.9 Relación entre el espesor de la capa de boruro y la proporción de los elementos de aleación presentes en el sustrato (Matuschka, 1980).

La morfología, el crecimiento y la composición de la capa de boruro son influenciadas por los elementos de aleación en la base material (Fig. 1.10).

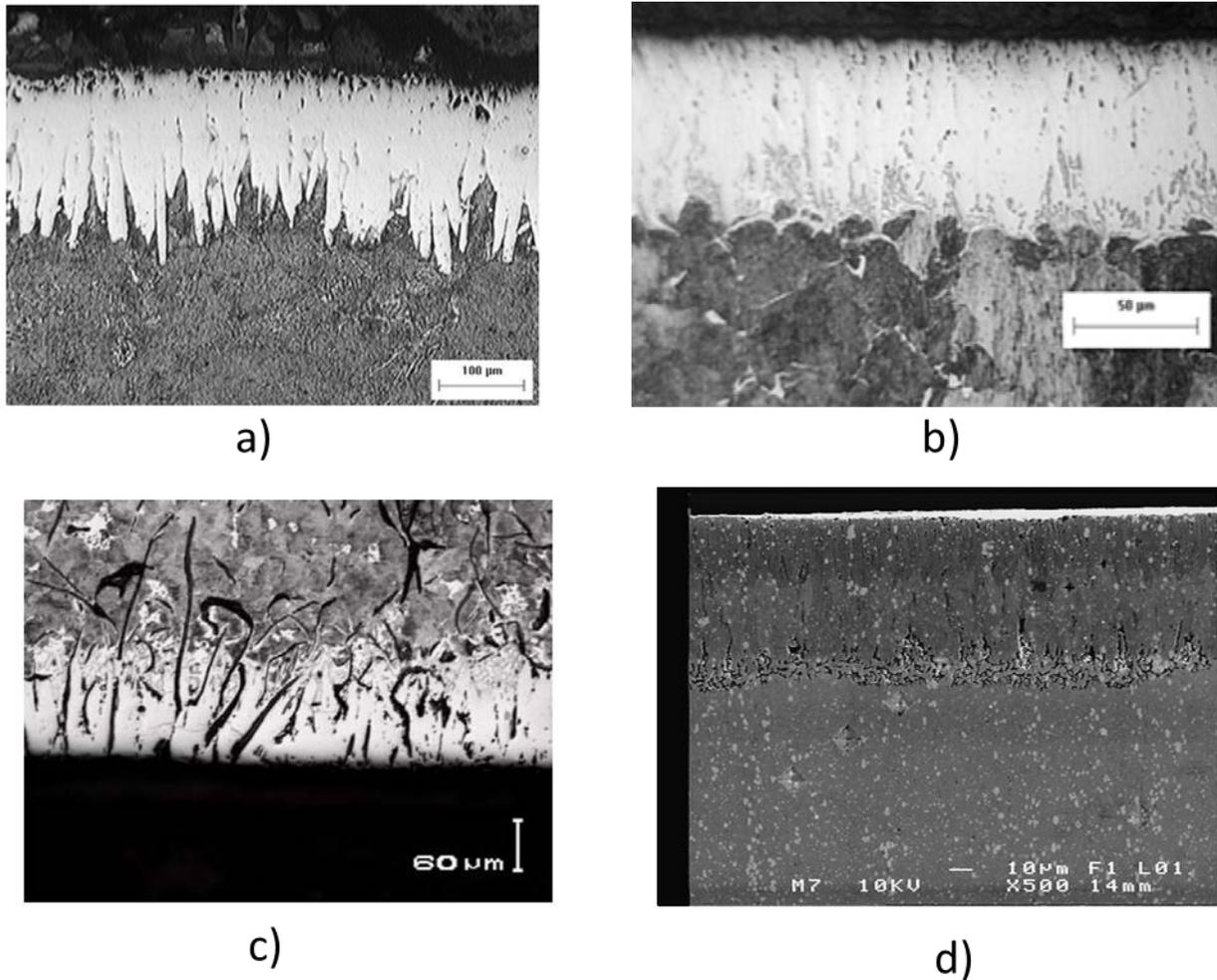


Fig. 1.10. Efecto de la composición del acero en la morfología y el espesor de la capa de boruro: a) acero AISI 1018 (Hernández, 2008), b) acero AISI 1045 (Bravo, 2010), c) fundición de hierro gris (Hernández, 2008), d) acero AISI M2 (Tapia, 2010).

La microdureza en la capa de boruro de hierro, también depende en gran medida de la composición y la estructura de la capa de boruro, así como de la composición del material base o sustrato (tabla 1.2) (Sinha, 1995).



Tabla 1.2 Punto de fusión y microdureza en diferentes fases de boruro de hierro formadas durante el borurizado en diferentes materiales (Sinha, 1995).

Sustrato del material base	Fases formadas en las capas de boruro de hierro	Microdureza de las capas HV (Kg/mm ²)	Punto de fusión
			K
Fe	FeB	1900-2100	1663
	Fe ₂ B	1800-2000
Co	CoB	1850
	Co ₂ B	1500-1600
	Co ₃ B	700-800
Ni	Ni ₄ B ₃	1600
	Ni ₂ B	1500
	Ni ₃ B	900
Mo	Mo ₂ B	1660	2273
	MoB ₂	2330	~2373
	Mo ₂ B ₅	2400-2700	2373
W	W ₂ B ₅	2600	2573
Ti	TiB	2500	~2173
	TiB ₂	3370	3253

1.5 Influencia de los elementos de aleación en el material AISI D2

La composición química para el acero AISI D2 se presenta en la tabla 1.3

Tabla 1.3 Composición química del acero AISI D2 (ASM International Handbook, 1990)

Composición química (% en peso).					
C	Si	Mn	Cr	Mo	V
1.40-1.69	0.40-0.60	0.40-0.60	10.0-13.0	0.70-1.20	0.80-1.10

1.5.1 Influencia del carbono

El carbono no se disuelve de manera significativa en la capa de boruro, y no difunde a través de la capa de boruro. Durante el tratamiento de borurización, el carbono es conducido (o difundido) desde la capa boruro a la matriz (substrato) (Sinha, 1995).

Si el contenido de carbono del substrato aumenta, habrá una disminución en el espesor de la capa formada. En la fig. 1.11, la zona de difusión se aprecia claramente bajo la capa de boruro de hierro, y es resultado del enriquecimiento de carbono, debido a que el carbono no es soluble en boruros (Tapia, 2010)

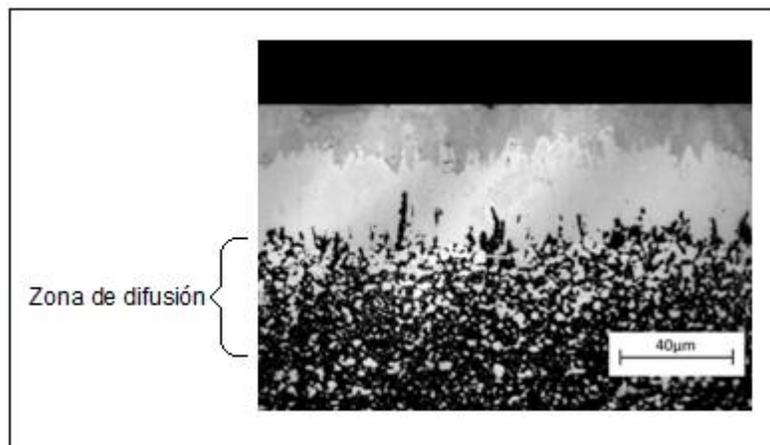


Fig. 1.11 Acero AISI M2, proceso de borurización a 1273 K, con un tiempo de exposición de 6 hrs (Tapia, 2010).

1.5.2 Influencia del silicio

Al igual que el carbono, el silicio y el aluminio no son solubles en la capa de boruro y estos elementos son trasladados desde la superficie por el boro, desplazándose hacia la zona de difusión (Dukarevich, 1973).

Los aceros con un alto contenido de estos elementos, de formación ferrítica, no deben ser utilizados para la borurización, ya que reducen la resistencia al desgaste de la capa de boruro (Matuschka, 1980); se produce una zona de ferrita



considerablemente más suave por debajo de la capa boruro, diferente a la del núcleo.

Al tener un sustrato más tenaz con respecto a una capa de boruros extremadamente dura, se producirá una fractura o delaminación en la capa borurada debido a un alto gradiente de durezas (Sinha, 1995).

1.5.3 Influencia del cromo

El cromo modifica apreciablemente la estructura y propiedades de los compuestos de boro y hierro. El cromo sustituye al hierro para formar $(Fe, Cr)B$ y $(Fe,Cr)_2B$. Su solubilidad máxima en el Fe_2B tetragonal es del 15%. Si el contenido de cromo en la matriz es mayor, los boruros Cr_2B precipitan en la capa borurada con fase $(Fe,Cr)_2B$. A mayor contenido de cromo, decrece el espesor máximo posible de la capa.

La adición del Cr a las fases $(Fe, M)B$ y $(Fe, M)_2B$ sirve para incrementar la dureza de forma considerable. A mayor contenido de cromo, más se difunde el boro por los bordes de grano. En general, a medida que el contenido de cromo aumenta en el material base, se observa una mejora progresiva de los siguientes efectos: formación de reacciones ricas en boro, disminución de la profundidad de la capa de boruro, favoreciendo la formación de una interfase de frente plano, en la interfase capa-substrato. (Carbucicchio y Sambogna, 1985).

1.5.4 Influencia del Vanadio

Un estudio sobre la influencia del vanadio sobre las reacciones durante la borurización, mostró que el contenido de vanadio en un acero que será sometido al proceso de borurización no debe exceder de 0,15%; si se supera este porcentaje, indudablemente se producirá una reducción en el espesor de la capa así como una variación en la morfología de diente.



Finalmente, en los aceros al carbono el manganeso, tungsteno, molibdeno y vanadio favorecen la formación de una interface de frente plano reduciendo así el espesor de la capa de boruro y reduciendo la morfología con forma aserrada (o dendrítica).

1.6 Ventajas de las capas de boruro

Las capas de boruro poseen una serie de características especiales, con ventajas sobre las capas convencionales de cementado. Una ventaja fundamental es que las capas boruro tienen valores de dureza muy altos (entre 1450 y 2500 HV) y altos puntos de fusión de las fases constituyentes (ver *Tabla 1.2*). Los valores típicos de dureza superficial de los aceros endurecidos por el proceso borurización en comparación con otros tratamientos y otros materiales duros se muestran en la *Tabla 1.4*. Se ilustra que la dureza de las capas de boruro producidas en aceros al carbono, es mucho mayor que la producida por cualquier otro tratamiento superficial convencional; es superior a la del acero grado herramienta endurecido, y es equivalente a la del carburo de tungsteno.



Tabla 1.4. Dureza típica en la superficie de los aceros endurecidos mediante el proceso de borurización en comparación con otros tratamientos y materiales duros (Chatterjee y Sudarshan, 1989).

Material	Microdureza HV o Kg/mm ²
Acero suave borurizado	1600
AISI H13 borurizado	1800
AISI A2 borurizado	1900
Acero templado	900
Templado y revenido H13	540-600
Templado y revenido A2	630-700
acero de alta velocidad BM42	900-910
Aceros nitrurados	650-1700
Aceros de baja aleación cementados	650-950
carburos cementados, WC + Co	1160-1820 (30 kg)
Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ , cerámico	1483(30 kg)
Al ₂ O ₃ + TiC + ZrO ₂ , cerámico	1738 (30 kg)
Sialon cerámico	1569 (30 kg)
TiN	2000
TiC	3500
SiC	4000
B ₄ C	5000
Diamante	>10,000

La combinación de una alta dureza superficial y una superficie de bajo coeficiente de fricción de la capa de boruro, también hace una importante contribución en la lucha contra los principales mecanismos de desgaste: adhesión, tribo-oxidación (reacción triboquímica), abrasión y fatiga en la superficie. Este hecho, ha permitido a los fabricantes de moldes sustituir el material base de sus productos con aceros que contengan un menor porcentaje de elementos de aleación, y por consiguiente, fáciles de maquinar; además de obtener una resistencia al desgaste superior a la del material original (aceros altamente aleados).

La fig. 1.12, muestra el efecto del borurado sobre la resistencia al desgaste por abrasión, en función del número de revoluciones (período de estrés), en base a la prueba Faville. El inciso (a) compara el acero C45 (AISI-1045) cementado y

borurado, en (b) Titanio borurado y sin borurar y (c) Titanio; borurado y templado. En todas ellas se observa un excelente desempeño de los materiales borurados.

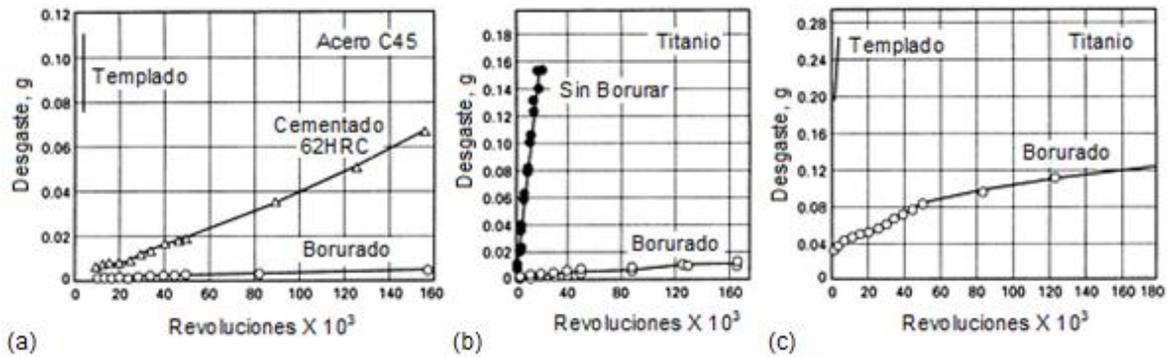


Fig. 1.12 Efecto de la borurización sobre la resistencia al desgaste (prueba Faville). (a) 0,45% C (C45) (AISI-1045) borurado a 1173 K durante 3 h. (b) titanio borurado a 1273 K durante 24 h. (c) titanio borurado a 1273 K por 8 h. (Chatterjee y Schaaber, 1976).

Otras ventajas del borurizado son:

- La dureza de la capa de boruro pueden conservarse a temperaturas más elevadas que, por ejemplo, en casos de nitrurado.
- Una gran variedad de aceros, incluidos aceros endurecidos, son compatibles con el proceso.
- El proceso de borurización puede aumentar considerablemente la resistencia a la erosión - corrosión de los materiales ferrosos dentro de ácidos diluidos no oxidantes (Fig. 1.13) y los medios alcalinos; esta ventaja se utiliza cada vez más en diferentes aplicaciones industriales.

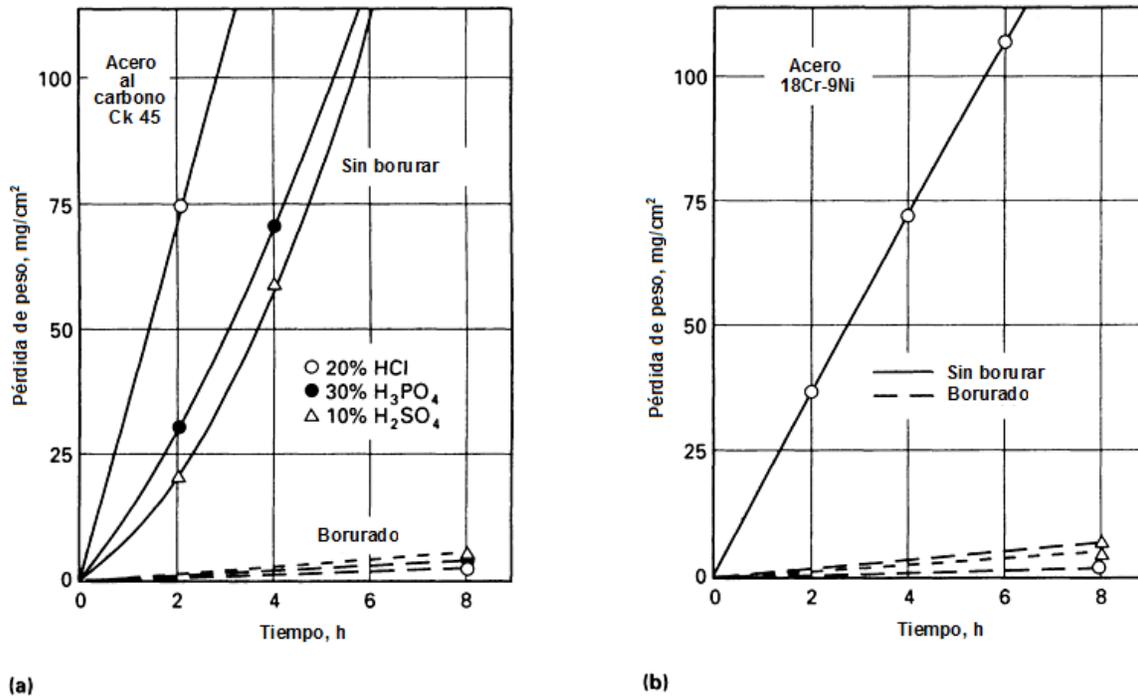


Fig. 1.13 Efecto de la corrosión en aceros borurados (a) 0.45% C (AISI-1045) y (b) 18Cr-9Ni (X10CrNiTi18 9) a 329 K (Fichtl, 1972 ,Fichtl, 1981).

- Las superficies borurizadas tienen resistencia moderada a la oxidación (hasta 1123 K), y son bastante resistentes a los ataques de los metales fundidos.
- Las piezas borurizadas tienen un incremento en la resistencia a la fatiga y rendimiento de servicio (Sinha,1995).

1.7 Desventajas del proceso de borurización

- El crecimiento dimensional de piezas sometidas al proceso de borurización es del 5 a 15 % del espesor de la capa (por ejemplo, una capa de 25 μm podría tener un incremento 1.25 a 6.25 μm). Este incremento depende de la composición del material base, pero se considera constante dada la combinación del material y el ciclo de tratamiento. Sin embargo, este incremento puede ser estimado para el acabado de la pieza a borurar (Sinha,1995). Esto permite ajustar las tolerancias de la pieza , por lo que sólo



se debe considerar este incremento para el diseño de las piezas previo a la borurización.

- La mayoría de los aceros borurados proporcionan un incremento insignificante en la resistencia a la fatiga, aunque se ha publicado que hay una mejora en la resistencia a la fatiga en ambientes corrosivos (Sinha, 1995).
- En general, las propiedades de piezas de aceros aleados borurados sometidas a fatiga son muy pobres en comparación con aceros nitrurados o carburizados, con aplicación de cargas elevadas (Sinha, 1995).

1.8 Aplicaciones del tratamiento termoquímico de borurización

Actualmente, se han utilizado piezas endurecidas mediante el proceso de borurización en una amplia variedad de productos, en aplicaciones industriales (Tabla 1.5), debido a las numerosas ventajas de las propiedades de las capas de boruro de hierro.

Tabla 1.5. Aplicaciones para el proceso de borurización en materiales ferrosos (Fichtl y cols., 1972).

Material		Aplicaciones
Denominación		
AISI	DIN	
1020	C15 (Ck15)	Engranajes, ejes de la bomba
1043	C 45	Anillos de guía, discos abrasivos, pernos
	St50-1	Boquillas , manejillas
1042	Ck45	Elementos de remolino, boquillas (para bumers de petróleo), rodillos, pernos
	C15W3	Platos de compuerta
W1	C60W3	Mandriles de sujeción, barras guías
D3	X210Cr12	Herramientas de prensa, platos, mandriles, punzones, matrices
H11	X38CrMoV51	Émbolos, cilindros de inyección
H13	X40CrMoV51	Orificios, moldes de lingotes, superior e inferior matrices para la formación en caliente, discos
D2	X155CrMoV121	Rosca de rodillos, rodillos para dar forma y presionado, matrices



Los aceros inoxidables borurados se utilizan en tornillos y bujes, rodillos, componentes de válvulas, conexiones, guías, ejes.

Otras aplicaciones dentro de esta categoría son:

- Inyectores de equipo de relleno.
- Tornillos de extrusión, cilindros, boquillas y los bloques de la corriente de retorno en maquinaria de producción de plástico (extrusora y maquinaria de moldeo por inyección) (Matuschka, 1980).
- Troqueles de prensa para realizar perforaciones en los accesorios para automóviles y las matrices.
- Tornillo y engranajes de ruedas, engranajes cónicos (AISI 4317).
- Moldes de acero (para la fabricación de ladrillos de cerámica y crisoles de la industria cerámica), pistones y los anillos de acero AISI 4140.

También se encuentra una interesante variedad de piezas boruradas en aplicaciones como: moldes de fundición a presión, bloques de flexión, bloques de cable retráctil, abrazaderas de tubos, presionado y configuración de rodillos, rodillos de enderezado, rodillos para molinos en frío, mandriles, herramientas de prensa, bujes, barras de la guía; así como discos, placas de fundición, distintos tipos de moldes incluyendo la partida en frío, doblado, extrusión, estampado, embutido, troquelado, laminado de roscas, moldeado en caliente, inyección, forja en caliente y en este orden, respectivamente, en aceros AISI A2, A6, D2, D6, H10, H11 y otros aceros grado herramientas (Komutzu y cols, 1974).



CAPÍTULO 2

Modelación matemática del crecimiento de boruros de hierro sobre la superficie de un acero AISI D2

Este Capítulo se divide en dos secciones. La primera sección desarrolla el modelo matemático que describe la cinética de crecimiento de la capa total en una geometría cilíndrica. El modelo de difusión emplea la ecuación de balance de masa en la interfase de crecimiento capa total/substrato, considerando que el crecimiento del boruro sobre la superficie del acero AISI D2 obedece la ley de crecimiento parabólico $r(t) = u = k_{\text{rot}} [t^{1/2} - t_0^{1/2}(T)]$. Asimismo, se establece una expresión para el coeficiente de difusión del boro en la capa total (D_{rot}). En la segunda sección se desarrolla el modelo matemático que describe la cinética de crecimiento de la capa total en una configuración lineal, que considera la ecuación de balance de masa en la interfase capa total/substrato, la cual se genera a partir de un perfil de concentración de boro para una difusión controlada en el crecimiento de la capa total. La concentración de boro en la capa total depende de la posición $x(t)$ y del tiempo t , considerando que el crecimiento del boruro sobre la superficie del acero AISI D2 obedece a ley de crecimiento parabólico. El modelo permite estimar el coeficiente de difusión de boro en la capa borurada (D_{ctot}), que se fue expresado en función de las temperaturas de tratamiento.

2.1 Introducción

Desde que se conoce el proceso de borurización, varios aceros con diferentes geometrías han sido tratados con este proceso (Matuschka, 1980), pero en ningún caso se ha intentado estudiar la cinética de crecimiento de la capa total ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) en la superficie de una geometría cilíndrica de un acero AISI D2 (ver Fig. 2.1). En ésta sección se presenta un modelo matemático para determinar la cinética de crecimiento de la capa borurada formada en la superficie del acero AISI D2 con

geometría cilíndrica. Se considera la solución exacta de la Ecuación (2.1) conocida como la Segunda ley de Fick en coordenadas cilíndricas.

$$\frac{\partial C_{\text{rtot}}}{\partial t} = D_{\text{rtot}} \frac{\partial^2 C_{\text{rtot}}}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

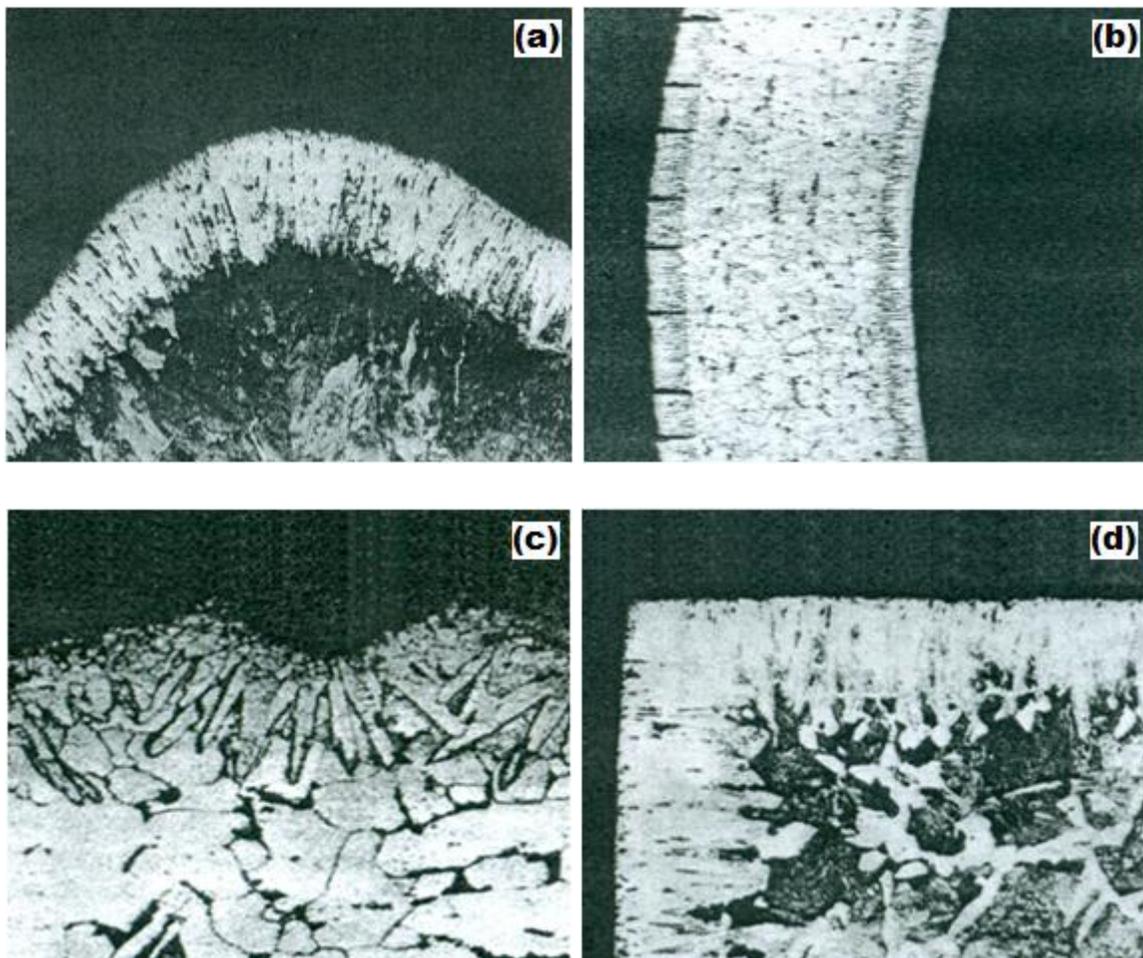


Fig. 2.1 (a) Superficie con forma convexa de un acero C45 borurado a 1273 K y 15 h de tratamiento, (b) Hoja delgada borurada de acero AISI 1010 a 1173 K y 6 h de tratamiento, (c) Superficie irregular borurada de acero St 37 a 1123 K y 8 h de tratamiento y (d) Superficie cuadrada borurada de acero Ck 45 a 1173 K y 4 h de tratamiento (Matuchska, 1980).

2.2 Modelo de difusión para la cinética de crecimiento de la capa total (FeB + Fe₂B) sobre una geometría cilíndrica

Se considera una geometría cilíndrica para estudiar la cinética de crecimiento durante el proceso de borurización en polvo. Se resuelve la segunda ley de Fick (Ecuación 2.1) en coordenadas cilíndricas para determinar el perfil de concentración del boro en la capa total/substrato. El modelo considera un sistema en el cual el soluto (átomos de boro) es puesto en contacto con la superficie de una aleación de dos fases con una composición inicial C_0 . Debido a que los átomos de boro son colocados en la superficie del substrato, todos son usados para convertir el substrato en una fase (FeB+Fe₂B). Se considera que hay flujo de átomos de boro en el exterior de la superficie de la capa total hacia la aleación de dos fases (capa total + substrato). El término C_{ads}^B representa la concentración de boro adsorbido en la superficie del material (Yu, 2005).

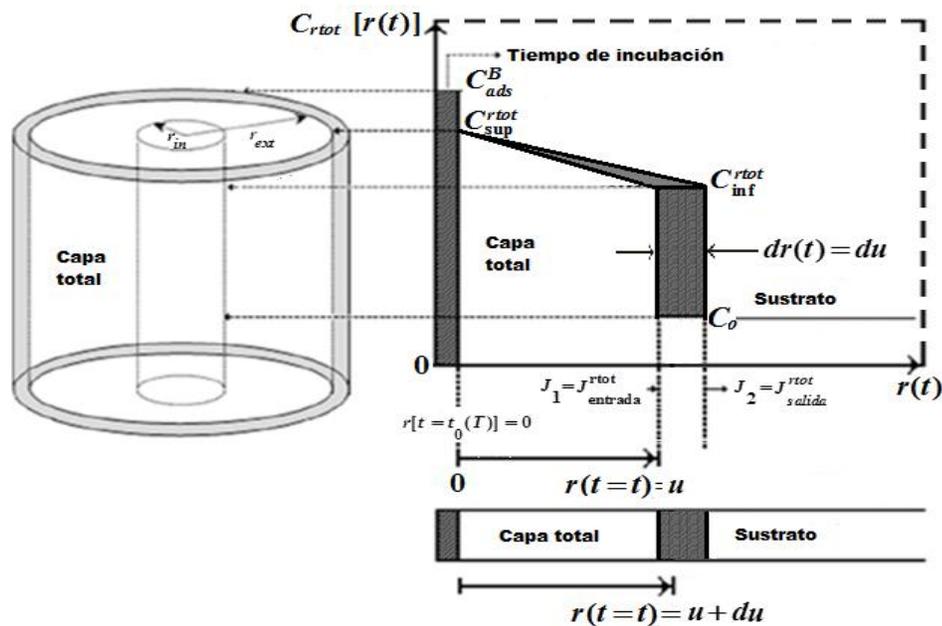


Fig. 2.2 Perfil de concentración de boro en la interfase de crecimiento capa total/substrato en una configuración cilíndrica.



2.2.1 Consideraciones del modelo de difusión

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

- (i) La cinética de crecimiento es controlada por la difusión de átomos de boro en la capa total (FeB +Fe₂B).
- (ii) El perfil de concentración de boro es sólo función del radio $r(t)$.
- (iii) El crecimiento de la capa total de boruros ocurre como consecuencia de la difusión radial de boro hacia la superficie del material.
- (iv) El coeficiente de difusión (D_{rot}) es una constante del material que no depende de la concentración de boro existente en el medio.
- (v) La capa de boruros crece como consecuencia de la difusión radial de boro en la superficie del material.
- (vi) Las concentraciones de boro en la superficie e interfase de crecimiento permanecen constantes durante el tratamiento.
- (vii) La influencia de los elementos de aleación en la cinética de crecimiento de la capa no son tomados en cuenta.
- (viii) Una vez alcanzado el valor umbral de la concentración de boro en la superficie, comienza la formación de capas con frentes planos de crecimiento.
- (ix) La capa de boruro es delgada en comparación con el espesor de la muestra.
- (x) La formación de la capa total ocurre bajo equilibrio termodinámico.
- (xi) La temperatura en cada punto de la muestra es idéntica durante todo el proceso.
- (xiii) El medio borurante no varía con el tiempo.
- (xiv) El coeficiente de difusión del boro en la capa total es independiente de la concentración y es función de la temperatura de tratamiento.



2.2.2 Condiciones iniciales y a la frontera del problema de difusión

Siendo que únicamente el substrato se encuentra presente antes del tratamiento de borurización, la condición del problema es descrito como:

$$C_{\text{rtot}}[r(t > 0) = 0, \theta, z] = 0 \quad (2.2)$$

Las condiciones de frontera para $C_{\text{rtot}}[r(t), \theta, z]$ en la capa total son establecidas conforme a la Fig. 2.2:

$$C_{\text{rtot}} \{r[t = t_0(T)] = r_{\text{ext}}, \theta, z\} = C_{\text{max}}^{\text{rtot}}, \text{ para } C_{\text{ads}}^B > 16.2 \text{ wt.}\%B, \quad (2.3)$$

$$C_{\text{rtot}} \{r[(t = t)] = r_{\text{in}}, \theta, z\} = C_{\text{min}}^{\text{rtot}}, \text{ para } C_{\text{ads}}^B < 8.83 \text{ wt.}\%B, \quad (2.4)$$

donde r_{ext} es el radio exterior ($r_{\text{ext}} = \text{cte.}$) (m), r_{in} representa el radio interior ($r_{\text{in}} = r_{\text{ext}} - r(t)$) (m); donde $r_{\text{ext}} > r(t) > r_{\text{in}}$ (ver Figura 2.2), $C_{\text{max}}^{\text{rtot}}$ representa el límite superior de concentración de boro en la capa total, $C_{\text{min}}^{\text{rtot}}$ es el límite inferior de concentración de boro en la capa total, t se refiere al tiempo de tratamiento del proceso (s), $t_0(T)$ es el tiempo de incubación del boruro como función de la temperatura (s) y T representa la temperatura de tratamiento (K).

2.2.3 Ecuación de balance de masa

Debido a que se está considerando una geometría cilíndrica, la Ecuación de continuidad (2.1) (ecuación de continuidad para la difusión) se expresa como:

$$\frac{\partial C_{\text{rtot}}[r(t), \theta, z]}{\partial t} = D_{\text{rtot}} \nabla^2 C_{\text{rtot}}[r(t), \theta, z] \quad (2.5)$$



donde el operador Laplaciano sobre $C_{\text{rtot}}[r(t), \theta, z]$ en coordenadas cilíndricas es:

$$\nabla^2 C_{\text{rtot}}[r(t), \theta, z] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{\partial C_{\text{rtot}}[r(t), \theta, z]}{\partial r} \right\} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_{\text{rtot}}[r(t), \theta, z]}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_{\text{rtot}}[r(t), \theta, z]}{\partial z^2} \quad (2.6)$$

Si el perfil de concentración de boro es independiente del tiempo t (caso del estado estacionario), la Ecuación (2.5) es reescrita como:

$$D_{\text{rtot}} \nabla^2 C_{\text{rtot}}[r(t), \theta, z] = 0 \quad (2.7)$$

Debido a que las condiciones de frontera son independientes de θ y z , la solución también será independiente de estas variables, es decir:

$$\frac{d}{dr} \left\{ r \frac{dC_{\text{ctot}}[r(t)]}{dr} \right\} = 0 \quad (2.8)$$

La Ecuación (2.8) describe la condición de estado estacionario. Integrando dos veces la Ecuación (2.8), se produce

$$C_{\text{rtot}}[r(t)] = c_1 \ln[r(t)] + c_2 \quad (2.9)$$

La Ecuación (2.9) es la solución general de difusión en un cilindro. El perfil de concentración $C_{\text{rtot}}[r(t)]$ de boro en la capa total (Fig. 2.2) depende sólo de la posición $r(t)$. Aplicando la condición de frontera de la Ecuación (2.3) a (2.9) se obtiene:

$$C_{\text{max}}^{\text{rtot}} = c_1 \ln(r_{\text{ext}}) + c_2 \quad (2.10)$$



Combinando la Ecuación (2.9) y (2.4), se obtiene

$$C_{\min}^{\text{rtot}} = c_1 \ln(r_{\text{in}}) + c_2 \quad (2.11)$$

A la Ecuación (2.10) se le resta (2.11), y con ello la expresión para obtener la constante c_1 es:

$$c_1 = \frac{C_{\max}^{\text{rtot}} - C_{\min}^{\text{rtot}}}{\ln(r_{\text{ext}}/r_{\text{in}})} \quad (2.12)$$

Una vez conocida la constante c_1 , el valor de la constante c_2 debe ser establecido a partir de la Ecuación (2.10), debido a que se debe reproducir las condiciones de frontera presentadas en las Ecuaciones (2.3) y (2.4), por lo que se obtiene:

$$c_2 = C_{\max}^{\text{rtot}} - \frac{C_{\max}^{\text{rtot}} - C_{\min}^{\text{rtot}}}{\ln(r_{\text{ext}}/r_{\text{in}})} \ln(r_{\text{ext}}) \quad (2.13)$$

Finalmente, sustituyendo las Ecuaciones (2.12) y (2.13) en (2.9) se encuentra el perfil de concentración de boro en la interfase de crecimiento capa total/substrato para una geometría cilíndrica:

$$C_{\text{rtot}}[r(t)] = C_{\max}^{\text{rtot}} - \frac{C_{\max}^{\text{rtot}} - C_{\min}^{\text{rtot}}}{\ln(r_{\text{in}}/r_{\text{ext}})} \ln \left[\frac{r(t)}{r_{\text{ext}}} \right] \quad (2.14)$$



Una cantidad muy útil en la difusión acoplada es la tasa a la cual la interfase de las dos fases (capa total/substrato) se mueve bajo la influencia de la difusión de átomos de boro. Es usual asumir que existe equilibrio termodinámico a través de la interfase capa total/substrato. De tal manera que las concentraciones de boro en la superficie e interfase permanecen constantes, y están dadas por el diagrama de fases Fe-B (Massalski,1990, Okamoto,2004).

Bajo estas condiciones una ecuación puede ser implementada a partir de la conservación de materia en la interfase de crecimiento (capa total/substrato).

Considerando la difusión acoplada presentada en la Fig. 2.2, la tasa de avance de la interfase entre la capa total y el substrato es proporcional a la diferencia en el flujo entrante a la interfase de crecimiento (J_1) y flujo saliente (J_2), durante el intervalo de tiempo dt . El cambio en el área de la capa total (causado por el desplazamiento de líneas definiendo el rango de homogeneidad y solubilidad) es:

$$2\pi \left(a_2 + \frac{1}{2} a_1 \right) du = 2\pi (J_1 dt - J_2 dt) \quad (2.15)$$

y

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= C_{\max}^{rtot} - C_{\min}^{rtot} \\ a_2 &= C_{\min}^{rtot} - \beta C_0 \end{aligned} \right\} \quad (2.16)$$

donde; el cambio en la posición de la interfase es en pequeños intervalos de tiempo “ dt ” como se presenta en la Figura 2.2. Además se puede apreciar en la misma Figura 2.2 que $a_1 = C_{\max}^{rtot} - C_{\min}^{rtot} \approx 0$ define el rango de homogeneidad de la capa total de acuerdo con (Brakman y cols,1989) y $a_2 = C_{\min}^{rtot} - \beta C_0$ es el rango de solubilidad o



la brecha de miscibilidad térmica del soluto intersticial (Roy, 1968). La variable β representa la razón de los volúmenes específicos por átomo de solvente del substrato y la capa total, $\beta = V_0^m / 2V_{rtot}^m$ (V_0^m define el volumen molar del substrato (Fe) y V_{rtot}^m representa el volumen molar en la capa total (m^3/mol)). Las concentraciones C_{max}^{rtot} , C_{min}^{rtot} y C_0 son expresadas en porcentaje en peso (wt. %B). $C_0 = 35 \times 10^{-4} \text{ wt. \%B}$, $C_{max}^{rtot} = 16.2 \text{ wt. \%B}$ y $C_{min}^{rtot} = 8.83 \text{ wt. \%B}$ (Massalski, 1990, Okamoto, 2004).

La Ecuación (2.15) representa el movimiento de la frontera de la capa total. En años recientes, ha sido usada para determinar la tasa de difusión del carbono, nitrógeno, silicio y boro en diferentes materiales refractarios como son: carburos, nitruros, siliciuros y boruros con mucho éxito (Yu, 2005, Campos y cols., 2005, Brakman y cols., 1989, Campos y cols., 2006, Somers y Mittemeijer, 1997, Campos y cols., 2011, Campos y cols., 2009b, Campos y cols., 2010a, Keddam y cols., 2010, Campos y cols., 2010b). El estudio de la migración de átomos intersticiales en estos compuestos es de interés científico en el desarrollo de capas protectoras sometidas a altas temperaturas y al medio ambiente (Fichtl, 1981).

Debido a la simetría cilíndrica el factor 2π se cancela de ambos lados, de la Ecuación de continuidad (2.15)

$$(a_2 dr + \frac{1}{2} a_1 dr) \Big|_{r(t)=u} = (J_1 dt - J_2 dt) \Big|_{r(t)=u} \quad (2.17)$$

La relación usual entre el flujo y el gradiente de concentración están dados por la primera ley de Fick en una dimensión



$$\vec{J}[r(t)] = - D_{\text{rtot}} \frac{\partial C_{\text{rtot}}[r(t)]}{\partial r} \hat{r} \quad (2.18)$$

Sustituyendo la Ecuación (2.14) en (2.18), conduce a:

$$J_1 = D_{\text{rtot}} \frac{a_1}{\ln(r_{\text{ext}} / r_{\text{in}})} \frac{1}{r}; \quad J_2 = 0 \quad (2.19)$$

La suposición de que $J_2 = 0$, tiene que ver con que la capa total llega a saturarse en un tiempo corto. D_{rtot} representa el coeficiente de difusión del boro a través de la capa total. El tiempo de incubación para alcanzar el valor umbral de concentración de boro en la superficie, debe ser determinado por separado como función de la temperatura ($t_0(T)$).

Combinando las Ecuaciones (2.17) y (2.19) se produce lo siguiente:

$$\left(a_2 + \frac{1}{2} a_1 \right) \frac{dr}{dt} \Big|_{r(t)=u} = D_{\text{rtot}} \frac{a_1}{\ln(r_{\text{ext}} / r_{\text{in}})} \frac{1}{r} \Big|_{r(t)=u} \quad (2.20)$$

Evaluando la Ecuación (2.20) en $r(t) = u$, conduce a:

$$\frac{du}{dt} = D_{\text{rtot}} \frac{a_1}{(a_2 + a_1 / 2) \ln(r_{\text{ext}} / r_{\text{in}})} \frac{1}{u} \quad (2.21)$$

La Ecuación (2.21) representa una ecuación diferencial ordinaria lineal de primer orden. Suponiendo que la solución es del tipo:

$$u = k_{\text{rtot}} t^n \quad (2.22)$$



donde k_{rtot} es una constante, y n es una potencia finita de t . La sustitución de la Ecuación (2.22) en (2.21) resulta en:

$$k_{\text{rtot}} n t^{n-1} = D_{\text{rtot}} \frac{a_1}{(a_2 + a_1 / 2) \ln(r_{\text{ext}} / r_{\text{in}})} t^{-n} \quad (2.23)$$

de la Ecuación (2.23) se debe cumplir la siguiente condición:

$$n - 1 = -n \quad (2.24)$$

En la Ecuación (2.24), se cumple directamente que $n = 1/2$. Lo cual implica, que la ley de crecimiento parabólico ha sido deducida puramente de consideraciones matemáticas, es decir:

$$r(t) = u = k_{\text{rtot}} [t^{1/2} - t_0^{1/2}(T)] \quad (2.25)$$

donde, $t_0^{1/2}(T)$ representa un punto adicional justamente en la intersección sobre el eje de las abscisas cuando se gráfica u vs $t^{1/2}$. El término $t^{1/2} - t_0^{1/2}(T)$ en la Ecuación (2.25), representa el tiempo efectivo de crecimiento de la capa total.

Sustituyendo la Ecuación (2.25) en (2.21) produce la siguiente relación para el coeficiente de difusión (D_{rtot}):

$$D_{\text{rtot}} = (a_2 / a_1 + 1/2) k_{\text{rtot}}^2 \ln(r_{\text{ext}} / r_{\text{in}}) \{1 - [t_0(T) / t]^{1/2}\} \quad (2.26)$$

A partir de la Ecuación (2.26), es posible expresar las constantes de crecimiento parabólico (k_{rtot}) de la forma



$$k_{\text{rtot}} = \{a_1 D_{\text{rtot}} / a_2 \eta(T) \{1 - [\varepsilon(T)]^{1/2}\}\}^{1/2} \quad (\text{ms}^{-1/2}) \quad (2.27)$$

Donde, $\varepsilon(T) = t_0(T) / t$ no tiene dimensiones físicas (Ortiz-Domínguez, 2011), sólo depende de la temperatura del proceso (T) y puede aproximarse a una relación potencial (ver Ecuación (2.28)).

$$\varepsilon(T) = t_0(T) / t = 5 \times 10^{32} T^{-10.81} \quad (2.28)$$

y

$$\eta(T) = \ln(r_{\text{ext}} / r_{\text{in}}) = 3 \times 10^{-30} T^{9.6252} \quad (2.29)$$

De la misma manera que $\varepsilon(T)$, $\eta(T) = \ln(r_{\text{ext}} / r_{\text{in}})$, no tiene dimensiones físicas. Sólo depende de la temperatura del proceso (T) y puede aproximarse a una relación potencial (ver Ecuación (2.29)).

Combinando las Ecuaciones (2.25) con las Ecuaciones (2.27), (2.28) y (2.29), es posible estimar los espesores de la capa total (u) con la siguiente ecuación:

$$u = \{a_1 D_{\text{rtot}} t / a_2 \eta(T) \{1 - [\varepsilon(T)]^{1/2}\}\}^{1/2} \{1 - [\varepsilon(T)]^{1/2}\} \quad (\text{ms}^{-1/2}) \quad (2.30)$$

2.3 Modelo de difusión para la cinética de crecimiento de la capa borurada (FeB + Fe₂B) sobre un perfil lineal (unidireccional)

El modelo considera un sistema en el que se agrega soluto (átomos de boro) a la superficie de una aleación de dos fases con una composición de C_0 , conforme el boro es añadido a la superficie, éste es utilizado para convertir el sustrato en capa borurada (FeB + Fe₂B), debido a que el boro penetra en la superficie de la muestra sin flujo hacia el exterior. La distribución de la concentración de boro a lo largo de la profundidad de la superficie de la muestra se ilustra en la fig. 2.3. El término C_{ads}^B es la concentración de boro efectiva o la concentración de boro adsorbida en la superficie del material.

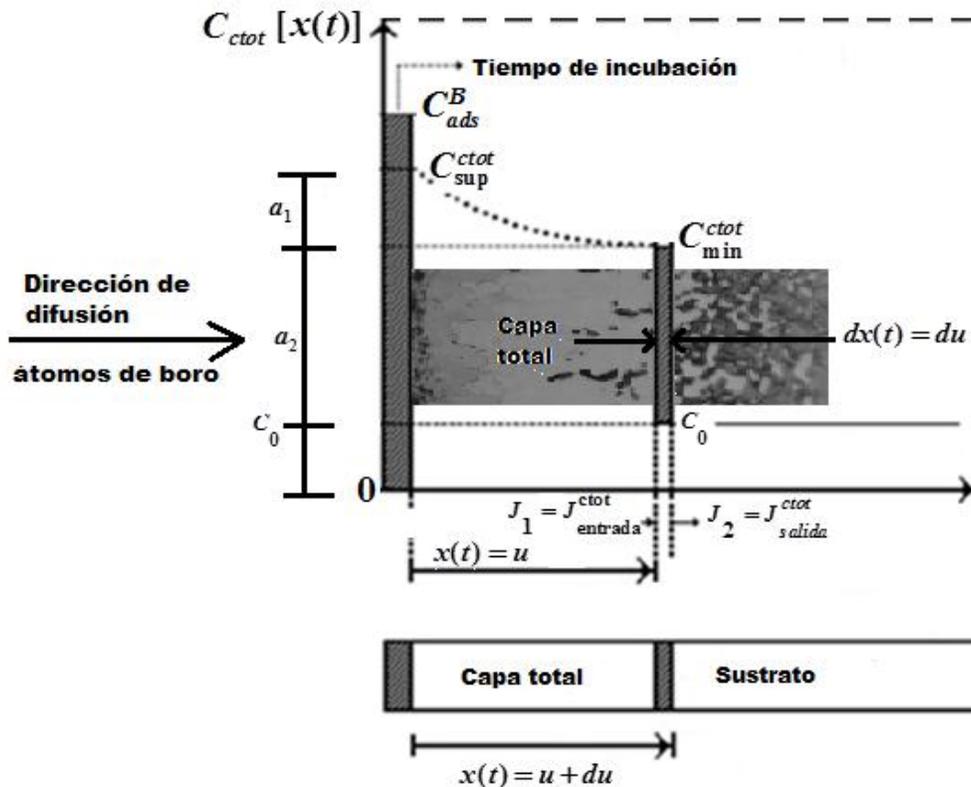


Fig. 2.3 Perfil de concentración de boro en la interfase de crecimiento capa borurada/sustrato en una configuración lineal.



2.3.1 Consideraciones del modelo de difusión

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

- (i) La profundidad del perfil de la concentración de boro $C_{\text{tot}}[x(t),t]$ en la capa borurada (Fig. 2.3) depende de la posición $x(t)$, donde x es la distancia y t es el tiempo de exposición.
- (ii) La cinética de crecimiento es controlada por la difusión de boro en la capa borurada ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$).
- (iii) El crecimiento de la capa de boruro se produce como consecuencia de la difusión de boro perpendicular a la superficie de la muestra.
- (iv) Las concentraciones de boro en la superficie e interfaces de crecimiento permanecen constantes en la capa borurada durante el tratamiento.
- (v) Las diferencias en el volumen específico por átomo disuelto para la capa borurada es acomodada en la dirección de difusión.
- (vi) La influencia de los elementos aleantes en la cinética de crecimiento de las capas no son considerados.
- (vii) La nucleación del boruro de hierro se genera después de un cierto tiempo de incubación.
- (viii) La capa borurada es delgada en comparación con el espesor de la muestra.
- (ix) Se asume una morfología plana para la interface de la capa borurada.
- (x) El cambio de volumen durante la transformación de la capa borurada no es considerado.



(xi) Las concentraciones de boro en la capa de boruro no varían con el tiempo de exposición del tratamiento.

(xii) Una temperatura uniforme es asumida a través de la muestra.

2.3.2 Condiciones iniciales y a la frontera del problema de difusión

Siendo que únicamente el sustrato se encuentra presente antes del tratamiento de borurización, la condición inicial del problema es descrito como:

$$t = 0, \text{ para, } x, [C_{ctot}(x,0) = C_o, C_{ctot}(x,0)] = 0 \quad (2.31)$$

Las condiciones de frontera para $C_{ctot}[(x(t),t)]$ en la capa total son establecidas conforme a la Fig. 2.3:

$$C_{ctot} \{x[t = t_0(T)] = 0, t_0(T)\} = C_{max}^{ctot}, \text{ para } C_{ads}^B > 16.2 \text{ wt.\%B}, \quad (2.32)$$

$$C_{ctot} \{x[(t=t)] = u, t\} = C_{min}^{ctot}, \text{ para } C_{ads}^B < 8.83 \text{ wt.\%B}, \quad (2.33)$$

donde C_{max}^{ctot} representa el límite superior de la concentración de boro en la capa borurada **16.2 wt%B**, C_{min}^{ctot} es el límite mínimo de la concentración de boro en la capa borurada **8.83 wt%B**, t se refiere al tiempo de tratamiento del proceso en (s) y $t_0(T)$ es el tiempo de incubación del boruro como función de la temperatura (s) y T representa la temperatura de tratamiento (K).



2.3.3 Ecuación de balance de masa

La difusión en estado sólido del boro atómico en el sustrato, se asume que obedece a la Segunda ley de Fick, dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C_{\text{ctot}}[x(t),t]}{\partial t} = D_{\text{ctot}} \frac{\partial^2 C_{\text{ctot}}[x(t),t]}{\partial x^2}, \quad (2.34)$$

en el que (D_{ctot}) denota el coeficiente de difusión del boro en la capa borurada, y $C_{\text{ctot}}[x(t),t]$ es el perfil de la concentración del boro en la capa borurada en una posición x , después de un tiempo de exposición t , a una temperatura de tratamiento

Una solución general de la ecuación (2.34) es dada por la ecuación (2.35) propuesta por (Kirkaldy,1973):

$$C_{\text{ctot}}[x(t),t] = A + B \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_{\text{ctot}}t}} \right) \quad (2.35)$$

donde $\operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_{\text{ctot}}t}} \right)$ es el error de la función de Gauss, **A** y **B** son constantes

que dependen de las condiciones iniciales y de frontera del proceso de borurización.

La ecuación (2.35) se somete a las condiciones iniciales y de frontera (ecuaciones (2.32) y (2.33)).

Teniendo en cuenta lo anterior, la profundidad del perfil de concentración de boro para la capa total se expresa de la siguiente forma:



$$C_{\text{ctot}} [x(t), t] = C_{\text{max}}^{\text{ctot}} + \frac{C_{\text{min}}^{\text{ctot}} - C_{\text{max}}^{\text{ctot}}}{\text{erf}\left\{\frac{k_{\text{ctot}}\{1 - [t_0(\mathbf{T})/t]^{1/2}\}}{\sqrt{4D_{\text{ctot}}}}\right\}} \text{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_{\text{ctot}}t}}\right) \quad (2.36)$$

El crecimiento de la capa borurada se rige por la Ley de crecimiento parabólico $u = k_{\text{ctot}} [t^{1/2} - t_0^{1/2}(\mathbf{T})]$, donde u es el espesor de la capa total de boruros, k_{ctot} es la constante de crecimiento parabólico, t es el tiempo de exposición y $t_0(\mathbf{T})$ es el tiempo de incubación de la capa total boruro de hierro.

La ecuación de balance de masa en la interfase de crecimiento capa total/substrato se establece como:

$$\left(C_{\text{min}}^{\text{ctot}} - \beta C_0\right) \Big|_{x(t)=u} = -D_{\text{ctot}} \frac{C_{\text{min}}^{\text{ctot}} - C_{\text{max}}^{\text{ctot}}}{\text{erf}\left\{\frac{k_{\text{ctot}}\{1 - [t_0(\mathbf{T})/t]^{1/2}\}}{\sqrt{4D_{\text{ctot}}}}\right\}} \frac{\partial \text{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_{\text{ctot}}t}}\right)}{\partial x} \Big|_{x(t)=u} \quad (2.37)$$

donde: C_0 es la concentración inicial de boro en el substrato y β es el volumen específico entre el substrato y la capa borurada $\beta = V_0^{\text{m}} / 2V_{\text{ctot}}^{\text{m}}$ (V_0^{m} es el volumen molar del substrato (Fe) y $2V_{\text{ctot}}^{\text{m}}$ es el volumen molar de la capa total (m^3/mol), $\beta = 0.2151$).

Sustituyendo la ecuación (2.36) en la ecuación (2.37) se establece:



$$\left(C_{\min}^{\text{ctot}} - \beta C_0\right) k_{\text{ctot}} = -2\sqrt{\frac{D_{\text{ctot}}}{\pi}} \frac{C_{\min}^{\text{ctot}} - C_{\max}^{\text{ctot}}}{\text{erf}\left\{\frac{k_{\text{ctot}}\{1 - [t_0(T)/t]^{1/2}\}}{\sqrt{4D_{\text{ctot}}}}\right\}} \exp\left(-\frac{k_{\text{ctot}}\{1 - [t_0(T)/t]^{1/2}\}^2}{4D_{\text{ctot}}}\right) \quad (2.38)$$

El coeficiente de difusión D_{ctot} es desconocido pero se puede determinar de la solución de la ecuación (2.38), resolviendo numéricamente por el método de Newton–Rhapson. Asimismo, la ecuación para estimar el espesor de la capa total de boruro de hierro queda de la siguiente forma:

$$u(t, T) = 2\sqrt{\frac{D_{\text{ctot}}}{\pi}} \left(\frac{C_{\max}^{\text{ctot}} - C_{\min}^{\text{ctot}}}{C_{\min}^{\text{ctot}} - \beta C_0}\right) \frac{t^{1/2}\{1 - [\eta(T)]^{1/2}\}}{\text{erf}\left\{\frac{\varepsilon(T)\{1 - [\eta(T)]^{1/2}\}}{\sqrt{4D_{\text{Fe}_2\text{B}}}}\right\}} \exp\left(-\frac{[\varepsilon(T)]^2\{1 - [\eta(T)]^{1/2}\}^2}{4D_{\text{ctot}}}\right) \quad (2.39)$$

donde $\varepsilon(T)$ es el comportamiento de la constante de crecimiento parabólico como función de la temperatura del proceso (T) y puede aproximarse a una relación potencial (ver ecuación 2.40)

$$k_{\text{ctot}} = \varepsilon(T) = 2 \times 10^{-19} T^{5.9892}, \quad (2.40)$$

y

$$\eta(T) = t_0(T)/t = 3 \times 10^{23} T^{-7.825}, \quad (2.41)$$

de igual manera que $\varepsilon(T)$ $\eta(T) = t_0(T)/t$, no tiene dimensiones físicas. Sólo depende de la temperatura del proceso (T) y puede aproximarse a una relación potencial (ver Ecuación (2.41)).



CAPÍTULO 3

Diseño experimental

El diseño experimental se dividió en las siguientes partes:

- ✓ Método de borurización en polvo (caja) de un acero AISI D2.
- ✓ Preparación y caracterización de las muestras, que consistió en el dimensionamiento y la metalografía bajo la norma ASTM E3(2001) para su posterior análisis mediante microscopía óptica para la observación y medición de la capa total de boruro.
- ✓ Caracterización físico-química de la capa total de boruro de hierro formada en la superficie del acero AISI D2 mediante técnicas de Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés)

3.1 Proceso termoquímico de borurización en polvo del acero AISI D2

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

- a) Proceso de borurización en caja.
- b) Composición química del polvo de carburo de boro y del acero AISI D2.
- c) Geometría y preparación de las probetas antes del proceso de borurización.
- d) Distribución de las probetas en el medio borurante.
- e) Medio donde se llevara a cabo el tratamiento termoquímico (sin atmósfera inerte).
- f) Temperatura del proceso de borurización en polvo.
- g) Tiempo del tratamiento.
- h) Composición y constitución físico-químico del sustrato.

3.2. Preparación de las probetas antes del tratamiento de borurización

Se prepararon probetas de un acero AISI D2 con dimensiones: 5.0 mm de largo y 6.37 mm de diámetro, y una composición química (% en peso) de **C** 1.5, **Si** 0.40, **Mn** 0.40, **Cr** 12.0, **Mo** 0.95 y **V** 0.80. Las probetas se maquinaron por el proceso de control numérico computacional (CNC, por sus siglas en inglés), a partir de un redondo macizo, el cual se desbastó de 12.7 mm a 6.37 mm de diámetro, posteriormente con una tarraja se cortaron las probetas a una altura de 5 mm (ver Fig. 3.1).

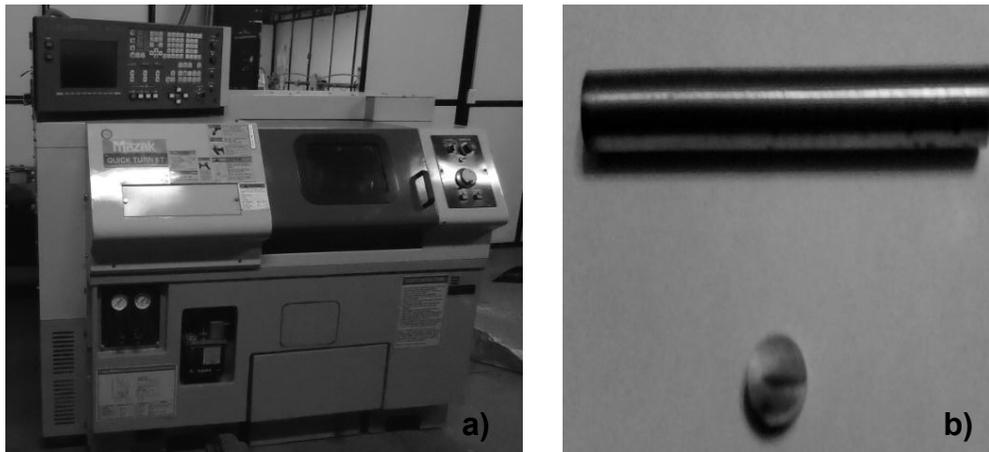


Fig. 3.1. a) Torno CNC, marca Mazak modelo Quick turn 6T, b) Redondo macizo después del maquinado en el torno CNC y en la parte inferior, corte transversal de la muestra de 6.37mm de diámetro por 5 mm de alto.

3.2.1. Preparación de contenedores

Los contenedores de acero inoxidable AISI 304 (4 moldes que fueron utilizados en los tratamientos), previamente tienen que estar completamente saturados de boro, para que no exista difusión de la mezcla borurante hacia las paredes del contenedor metálico (ver Fig. 3.2).

Este tratamiento fue aproximadamente de 8 h a una temperatura de 1123 K y dos veces a 2 h a la temperatura de 1173 K.

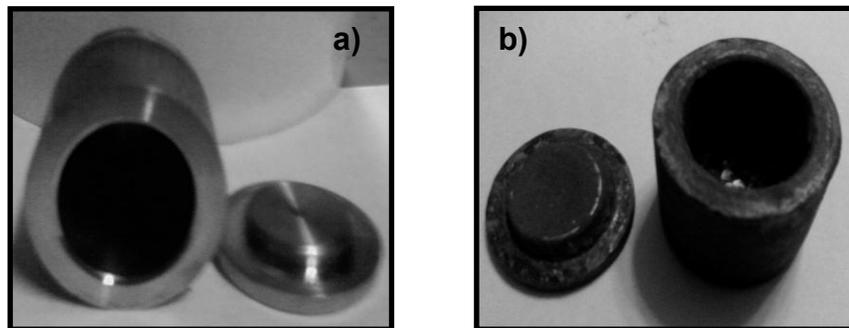


Fig. 3.2. a) Contenedores fabricados de acero AISI 304 antes de la saturación de boro, b) Contenedores después de la saturación de boro.

3.2.2. Preparación del polvo de carburo de boro y colocación de muestras en el contenedor

Las probetas a pesar del maquinado de precisión, se desbastaron hasta lija 600 para un acabado superficial óptimo antes del tratamiento termoquímico. El polvo de carburo de boro consta principalmente de B_4C con un contenido en peso de boro del 76% y un activador de carburo de silicio (Campos y cols., 2005).

Posteriormente, las probetas se empacaron en un contenedor, siendo las temperaturas de tratamiento de 1173, 1193, 1223, 1243 K con tiempos de exposición de 4, 5 y 8 horas por cada temperatura.

Las demandas que debe cumplir un agente borurante son:

- ◆ Un buen efecto borurante para la formación de la capa y libre de porosidad.
- ◆ La producción de una capa monofásica o bifásica a altas temperaturas de tratamiento.

Las probetas se colocan en el contenedor de acero inoxidable 304 (previamente saturado con polvo de boro) (Fig. 3.3), con el agente borurante, y se cierra dejando una pequeña holgura, para permitir la extracción de los gases generados (durante el tratamiento) dentro del recipiente.

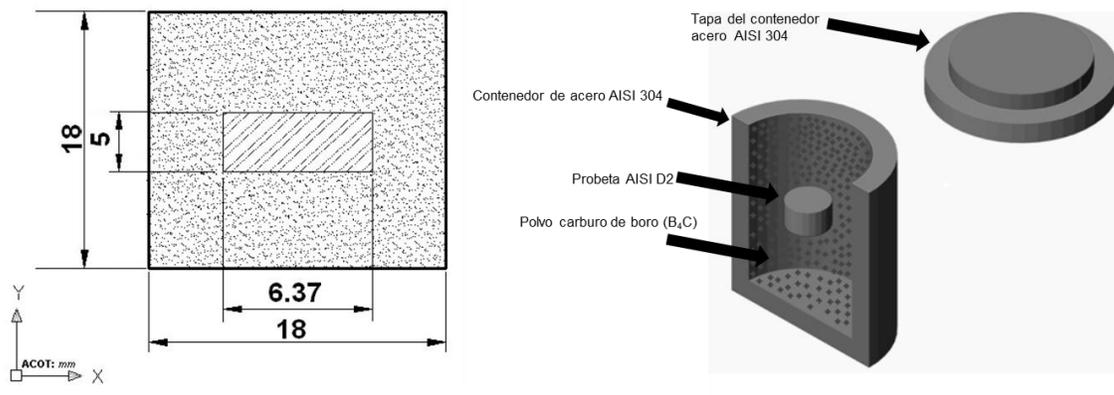


Fig. 3.3 Distribución de las probetas dentro del contenedor metálico de acero inoxidable AISI 304 L.

El contenedor se colocó dentro de una mufla convencional (marca Feliza), como se muestra en la Fig. 3.4. Posteriormente el contenedor es retirado de la mufla, y enfriado lentamente a temperatura ambiente.

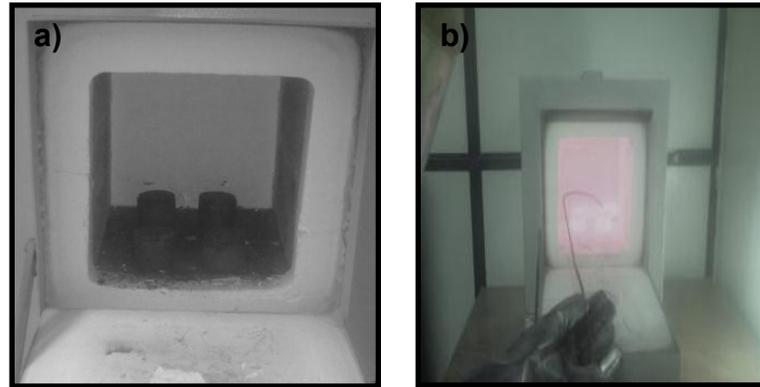


Fig. 3.4 a) Distribución de los contenedores de acero inoxidable 304L, con la muestra de acero AISI D2 en su interior, en la mufla convencional, b) Extracción del contenedor de la mufla.

3.3 Caracterización de las capas boruradas

Una vez que los contenedores se han enfriado, se procede a realizar la caracterización metalográfica, para la observación de la capa total borurada formada en la superficie del acero AISI D2. El proceso inicia con la limpieza de la probeta borurada, el pesaje y el seccionamiento transversal de las probetas boruradas mediante una cortadora de diamante como se presenta en la Fig. 3.5

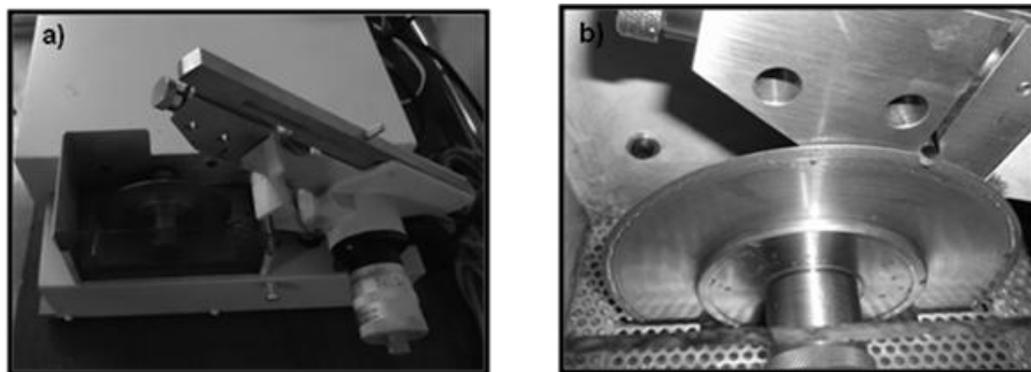


Fig. 3.5 a) Seccionamiento de las probetas (Cortadora de precisión con disco diamantado LECO VC-50). b) Detalle del corte en la sección transversal (probeta cilíndrica).

Las probetas seccionadas se embeben en un polímero termoestable (baquelita conductora) mediante la aplicación de calor y presión, en una montadora marca LECO modelo PR-32 (ver Fig. 3.6, inciso a y b) y en un dispositivo metálico, el cual consiste en dos placas de acero AISI 1018, de aproximadamente 12.7 mm por 28.1 mm de largo y 12.7 mm de ancho. Las piezas son sujetadas al dispositivo mediante dos tornillos de alta resistencia, cuerda estándar de 3.175 mm y, un cuadrado de cobre de 12.7 mm rimado al centro con un diámetro de 6.37 mm, y seccionado por la mitad (ver Fig. 3.6, inciso c). La finalidad del dispositivo es proteger la capa borurada de un posible desprendimiento, aportando dos sistemas claros de referencia, para la posterior medición de la capa total de boruros.

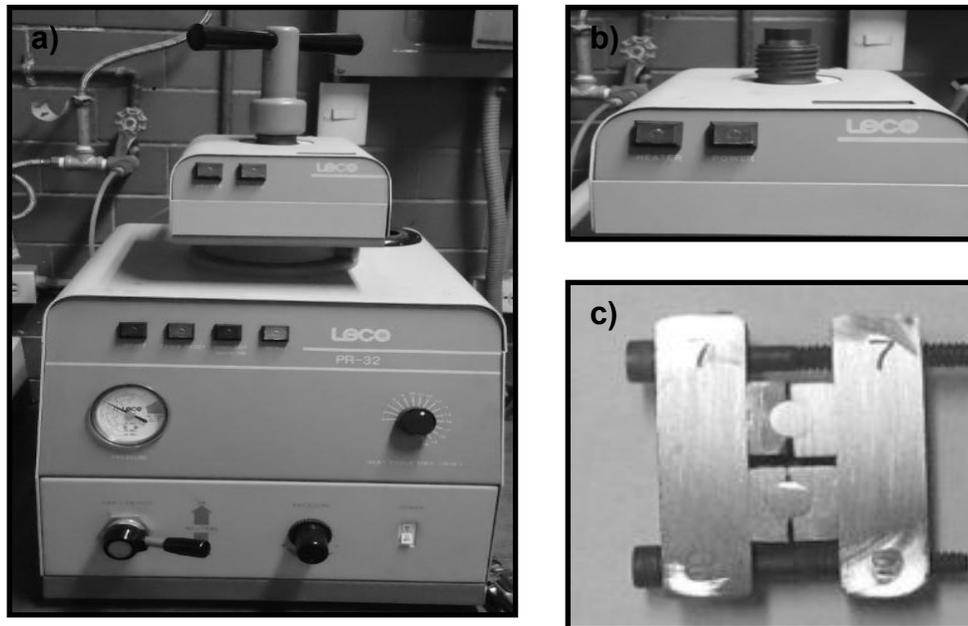


Fig. 3.6 a) Encapsulamiento de las probetas, b) Probeta montada en bakelita. c) sujeción de las probetas en dispositivos metálicos con placas de Cu.

Posteriormente, las probetas montadas se desbastan con lijas de carburo de silicio con una secuencia de grano 80, seguida por, 120, 240, 320, 400, 500, 600, 800, 1000, 1500 y 2000 (ver Fig. 3.7, inciso a). Finalmente se realiza el pulido con un paño micro-cloth utilizando como abrasivo alúmina con un tamaño de partícula de 0.3 y 0.05 μm . Por último, se efectúa un pulido final con pasta de diamante de 0.03 μm (ver Fig. 3.7, inciso b).

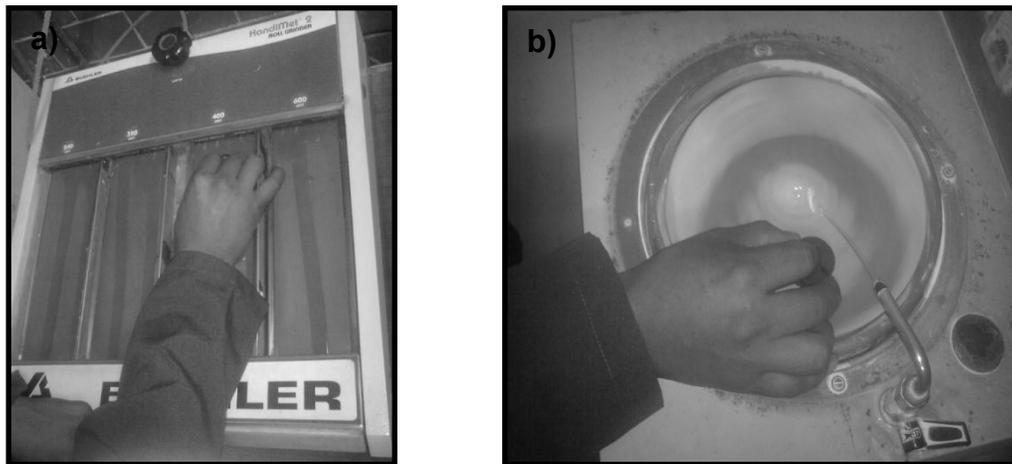


Fig. 3.7 a) Proceso de desbaste. b) Proceso de pulido.

El ataque químico de las probetas se estableció con Vilella al 5% (5ml HCl, 1gr ácido pícrico ($\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$) y 95 ml etanol) por inmersión durante 5 segundos (Geels y cols.,2007).

La observación y medición del espesor de la capa total de boruros ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) sobre la superficie de las probetas con geometría cilíndrica, se desarrolló por microscopía óptica, utilizando un microscopio metalográfico marca Olympus GX51 y el analizador de imágenes, Image Pro-Plus V 6.3. Se procedió a la construcción de una matriz de (8x6) micrografías tomadas en la sección transversal de la probeta a una magnificación 50X y con una calidad de imagen de (1280 x 960) píxeles, para desarrollar los perfiles de geometría cilíndrica a una escala real de 6.37 mm de diámetro (Fig. 3.8).

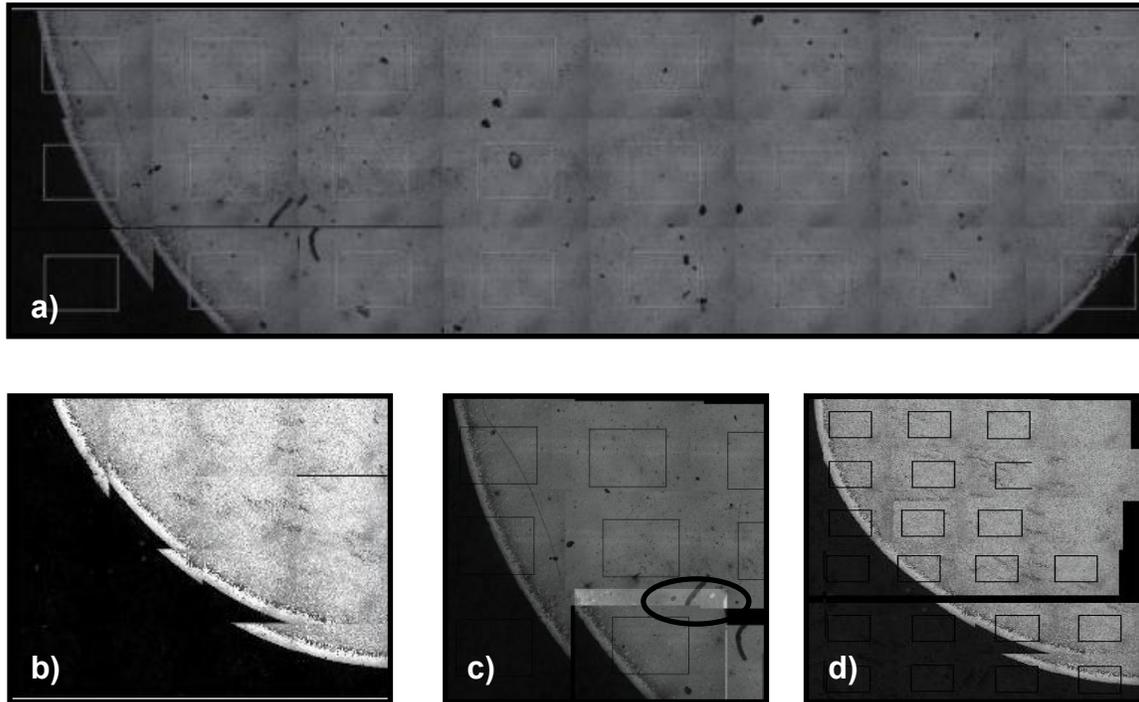


Fig. 3.8.a) Matriz de micrografías, generada con el software Image Pro Plus V 6.3. b) Detalle de la construcción de las micrografías. c) En la elipse, se muestran dos puntos, el de color claro tiene que coincidir con el punto oscuro a su izquierda, para que exista precisión en la micrografía general. d) Detalle de la coincidencia de las micrografías observándose el perfil definido.

Una vez generado el perfil circular, se estableció la medición del espesor de capa cada 5 grados a partir del centro de la circunferencia, considerando las temperaturas de tratamiento de 1173, 1193, 1223 y 1243 K con tiempos de exposición de 4, 5 y 8 h para cada temperatura (ver Fig. 3.9).

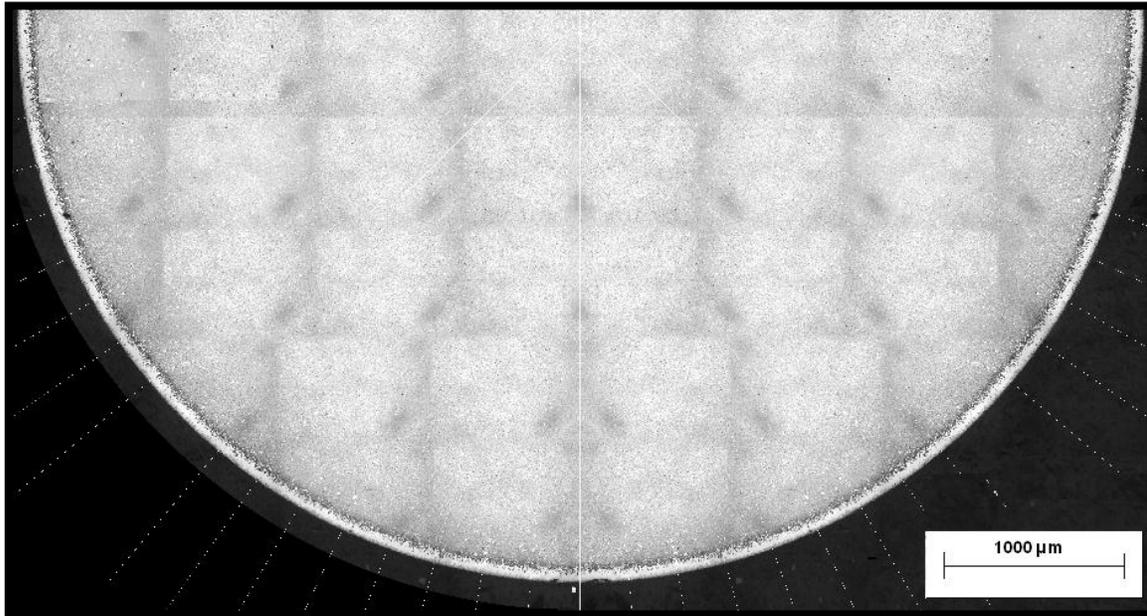


Fig. 3.9. Perfil correspondiente a una probeta de acero AISI D2 endurecido a 1243 K y 5 h, realizando la medición de capa cada 5 grados.

La medición experimental del espesor de la capa del boruro de hierro no es simple debido a la morfología aserrada que presenta la interfase de crecimiento. Por tal motivo, es necesario realizar mediciones estadísticamente confiables, con el fin de minimizar el efecto de la rugosidad en la interfase. El tamaño de la capa se estableció como el promedio de las longitudes de cada aserración de acuerdo con la ecuación 3.1 (ver Fig. 3.10).

$$\text{Tamaño de capa} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n} \quad (3.1)$$

Las microfotografías se digitalizaron para la medición del perfil de crecimiento de los boruros de hierro, tanto longitudinal como radialmente, (figuras 3.8 y 3.9) obteniendo un promedio de 100 longitudes de columnas medidas a partir de la distancia entre

dos líneas paralelas. Así mismo, se obtuvieron 36 longitudes radiales medidas a partir del centro de cada probeta.

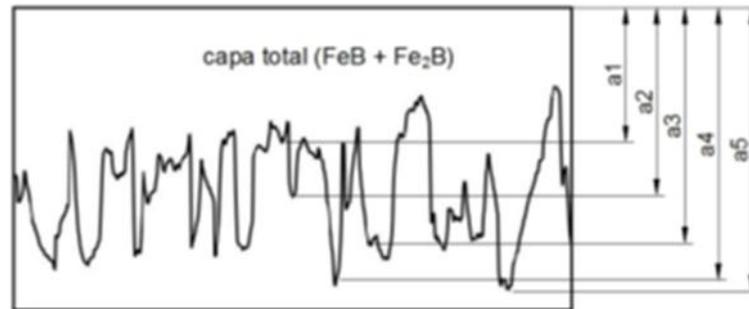
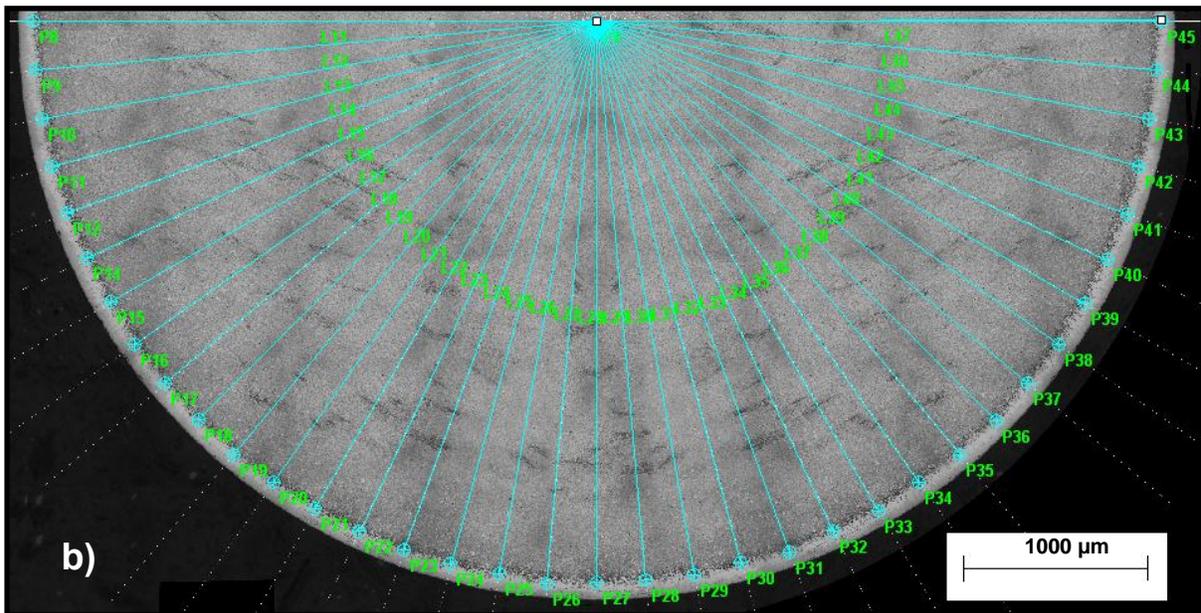
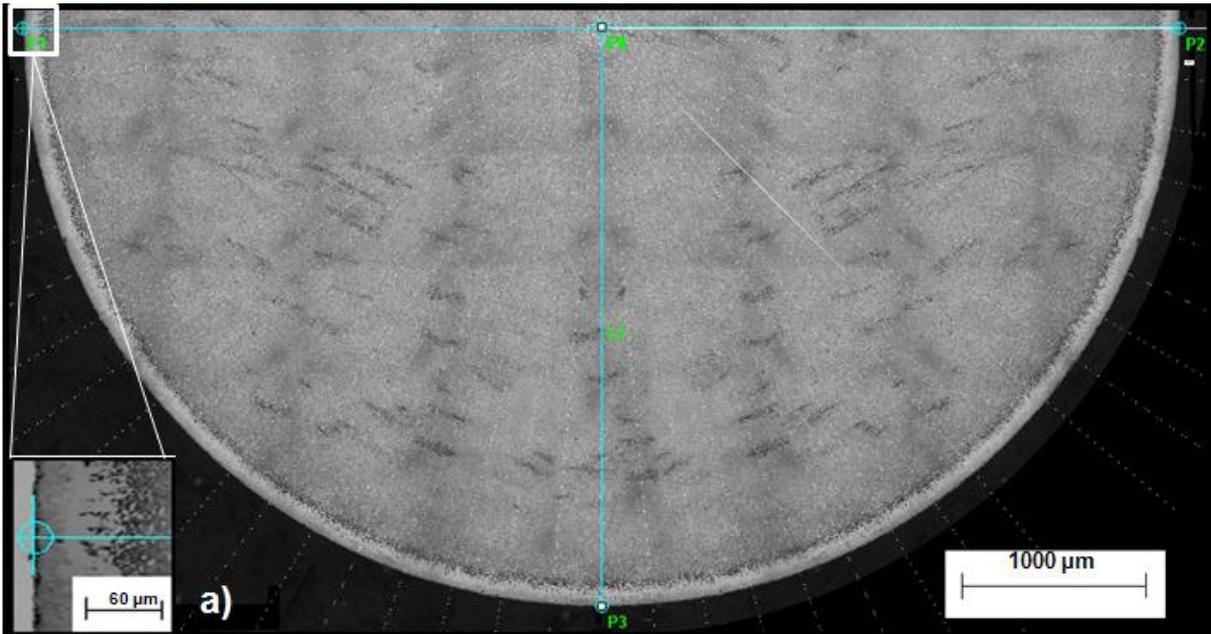


Fig. 3.10. Criterio de medición longitudinal para el espesor de la capa de boruro de hierro (Bravo, 2010).

Para estimar el tamaño de la capa radialmente, se utilizó el software *Image Pro plus V 6.3*, realizando 36 mediciones desde el centro de la probeta cada 5 grados, como se presenta en la Fig. 3.11. Inicialmente, se hicieron las mediciones radiales desde el centro hasta la superficie de la probeta (r_{ext}), y posteriormente se midieron radios desde el centro de la probeta a la capa total (r_{int}); la diferencia de ambas mediciones es el tamaño de la capa total (FeB + Fe₂B), como se presenta en la ecuación (3.2).

$$\text{Tamaño de capa} = \frac{\sum_{i=1}^n r_{ext_i}}{n} - \frac{\sum_{i=1}^n r_{int_i}}{n} \quad (3.2)$$



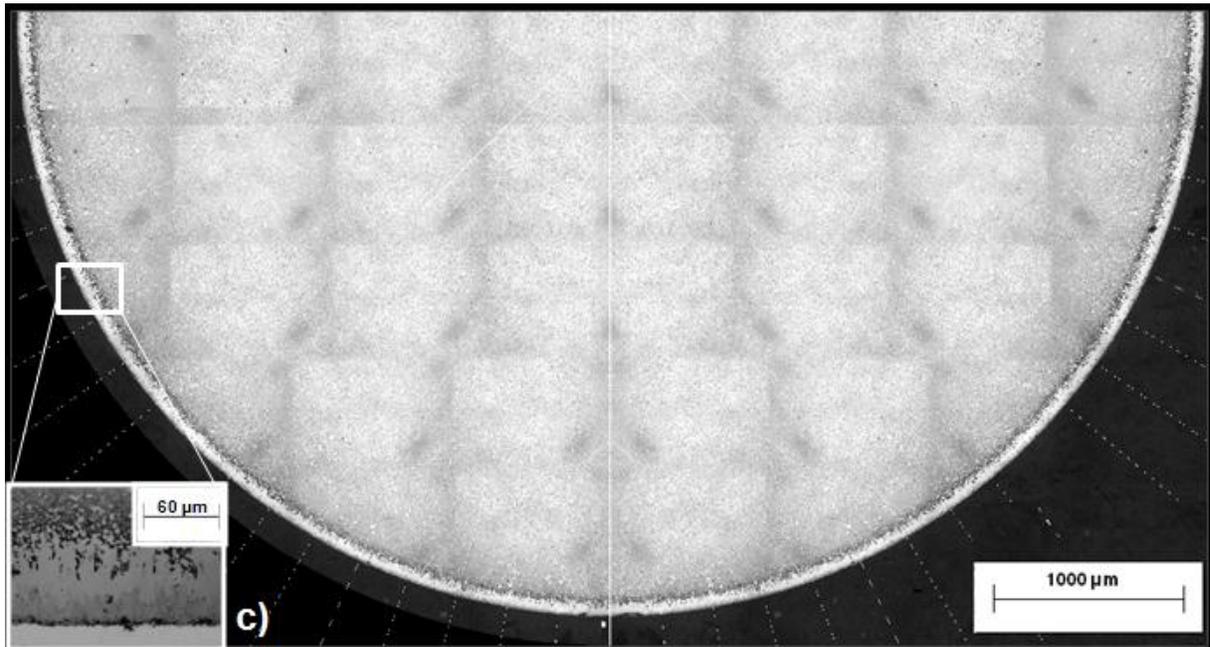


Fig. 3.11. Criterio de medición en forma radial para el espesor de la capa del boruro de hierro a) mediciones radio exterior. b) mediciones radio interior. c) ampliación de la capa total ($FeB + Fe_2B$) sobre la reconstrucción radial considerando la temperatura de tratamiento de 1243 K durante 5 horas de tratamiento.

En la tabla 3.1, se presentan los resultados de los espesores, longitudinales (unidireccionales) y radiales (bajo una geometría cilíndrica), así como las desviaciones estándar de la capa total de boruros, para los diferentes tiempos y temperaturas del tratamiento termoquímico. Las micrografías, tanto radial como longitudinal, se presentan en el anexo A del presente trabajo.



Tabla 3.1

Espesores de la capa total de boruro de hierro en función de los tiempos y temperaturas de tratamiento.

Tipo de medición	Temperatura (K)	Tiempo de tratamiento (h)		
		4	5	8
Longitudinal	1173	18.3±2.8 μm	26.9±2.8 μm	34.6±4.5 μm
	1193	33.1±4.7 μm	42.3±5.3 μm	52.2±8.1 μm
	1223	44.3±4.3 μm	51.5±7.5 μm	69.3±6.5 μm
	1243	57.0±8.1 μm	66.3±7.1 μm	87.5±9.7 μm
Radial	11730	19.8±4.5 μm	29.4±4.1 μm	45.6±4.5 μm
	1193	28.3±5.4 μm	40.5±9.4 μm	60.9±7.3 μm
	1223	41.2±6.3 μm	48.8±6.2 μm	75.8±9.1 μm
	1243	54.3±7.2 μm	68.7±5.6 μm	97.2±6.2 μm

La Fig. 3.12 muestra gráficamente la evolución de los frentes de crecimiento de la capa total de boruro de hierro en función de la raíz cuadrada del tiempo de exposición. El gráfico demuestra un proceso de difusión controlado. Aunado a esto, se consideraron los tiempos de incubación del boruro, donde estos tiempos de incubación disminuyen conforme se aumenta la temperatura de tratamiento.

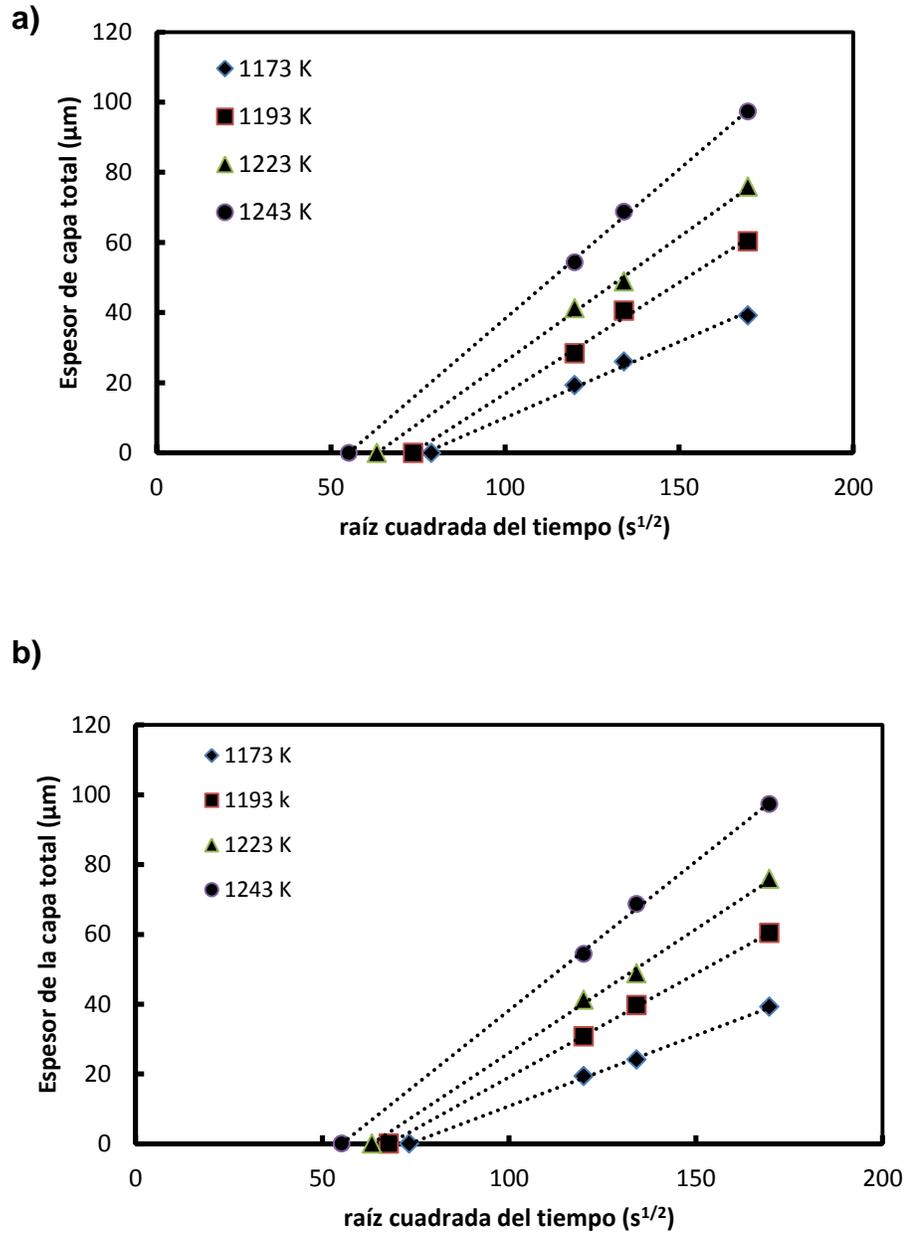


Fig. 3.12. a) Evolución de los frentes de crecimiento de la capa total de boruro de hierro en función de la raíz cuadrada del tiempo para una geometría cilíndrica de acero AISI D2, b) Evolución de los frentes de crecimiento de la capa total de boruro de hierro en función de la raíz cuadrada del tiempo para una geometría unidireccional de acero AISI D2.



3.4. Caracterización físico-química de las muestras endurecidas por el proceso termoquímico de borurización en polvo

La caracterización físico-química de la capa total sobre la superficie de la pieza de un acero AISI D2 se efectuó por las técnicas de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y Difracción de Rayos X (XRD).

3.4.1 Análisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Este es un análisis cualitativo que se realiza utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB, por sus siglas en inglés) marca FEI modelo Quanta™ 3D FEG, en el cual, se puede detectar la presencia de elementos de aleación o incluso fases en un material. Más a detalle, este análisis consiste en hacer incidir sobre el material, un rayo de electrones proveniente de la fuente de potencia del microscopio. Al impactar los electrones sobre la muestra que se está analizando, arranca consigo una serie de electrones (llamados electrones retrodispersados) del mismo material. Estos electrones traen consigo información cualitativa o cuantitativa de los elementos presentes en el material. Esta información se despliega en el monitor de una computadora (Fig. 3.13).



Fig. 3.13. Microscopio electrónico de barrido (MEB, por sus siglas en inglés) marca FEI modelo Quanta™ 3D FEG.

El análisis se realizó, a una muestra borurada a la temperatura 1223 K con un tiempo de exposición de 8 h, para verificar la difusión de elementos de aleación sobre las capas superficiales formadas en el acero AISI D2, como se aprecia en la figura 3.14.

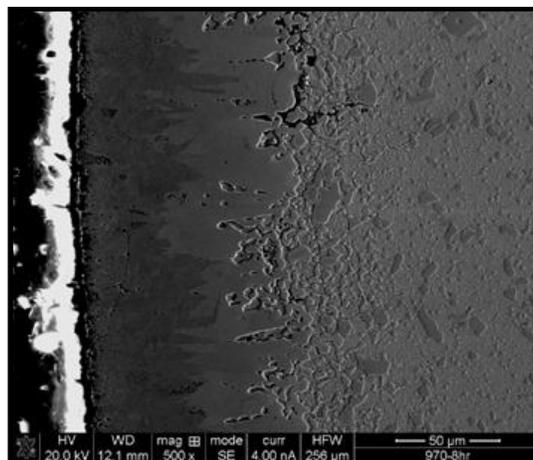


Fig. 3.14. Micrografía por espectroscopia de energía dispersiva de un acero AISI D2 endurecido por borurización sólida a la temperatura de 1243 K con un tiempo de exposición de 8h.

Los resultados indican la presencia de cromo sobre la superficie del acero. Es factible, conforme a los resultados del espectro EDS (ver Fig. 3.15), que el cromo haya reaccionado con el boro formando boruro de cromo así como boruro de molibdeno, y que éstos se encuentren disociados en la capa superficial.

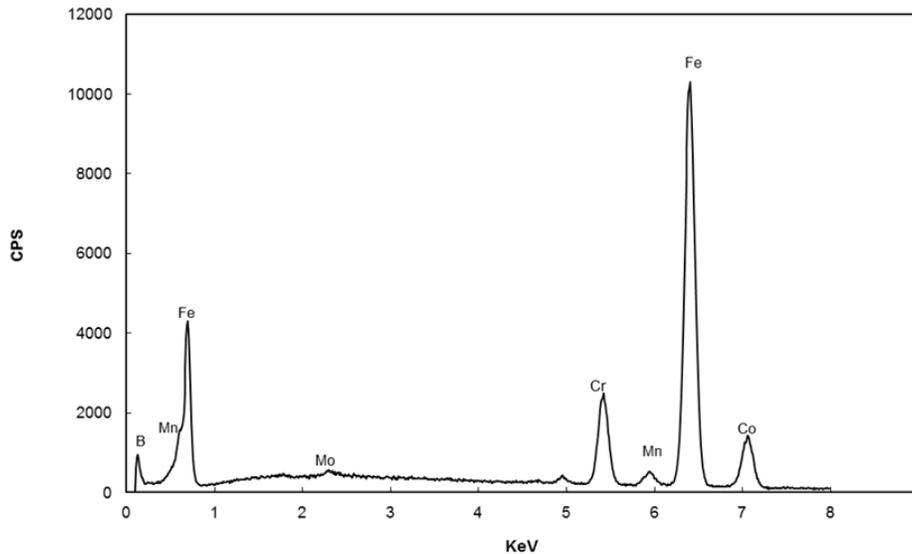


Fig. 3.15. Resultados del EDS sobre el acero borurado AISI D2 a una temperatura de 1243 K con tiempo de exposición de 8 h.

3.4.2 Análisis por difracción de rayos X (XRD)

Con el propósito de verificar las fases formadas sobre la superficie del acero AISI D2 endurecido por difusión de boro, se realizó un análisis por difracción de Rayos X, aplicando una radiación Cu-K α con una longitud de onda de $\lambda=1.54 \text{ \AA}$. Este ensayo se realizó en el equipo PANalytical Modelo X'Pert PRO MRD (ver Fig. 3.16).



Fig. 3.16 Difractometro Marca: PANalytical Modelo X'Pert PRO MRD.

La Fig. 3.17 muestra las características básicas de la técnica de XRD, donde el ángulo de difracción 2θ es el ángulo entre los rayos X incididos y difractados. En un experimento típico, la intensidad difractada se mide en función de 2θ y la orientación de la muestra, la cual produce el patrón de difracción. La longitud de onda del rayo X λ es típicamente de $0.7-2 \text{ \AA}$, que corresponde a la energía del rayo X de 6 a 17 keV (ASM Handbook Committee Metals Handbook, 1992).

Para el análisis por XRD, fue necesario preparar las muestras boruradas por desbaste con papel abrasivo de carburo de silicio con tamaños de grano de 400, 600 y 1000. Se realizaron corridas en un intervalo de ángulo 2θ , de 20° a 120° e incrementos de 0.02, con una velocidad de barrido de 2 grados por minuto.

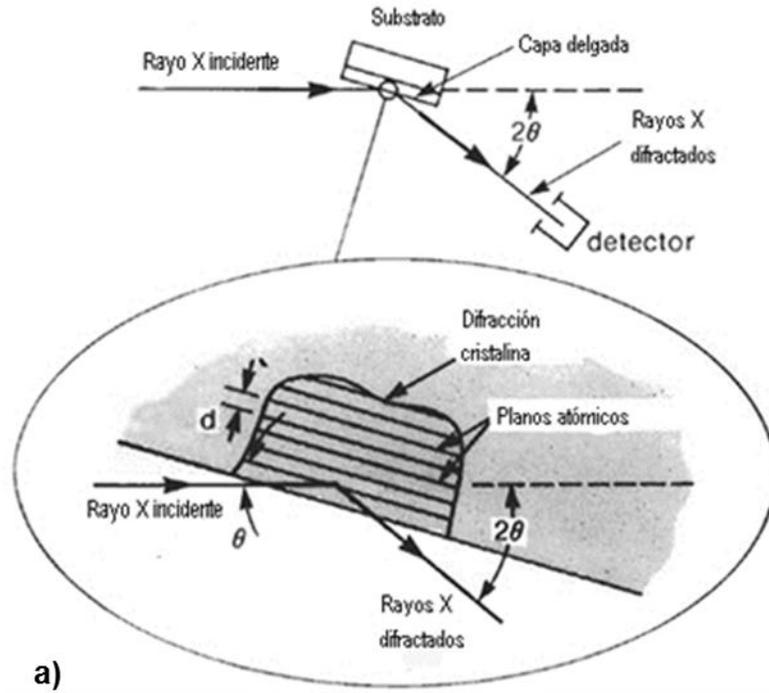


Fig. 3.17 a) Característica básica de un experimento típico de XRD (ASM Handbook Committe Metals Handbook, 1992). b) Equipo de difracción de rayos X que consta de un haz de rayos X incidente (a la izquierda de la imagen), porta muestras (al centro de la imagen) y deflector a la derecha de la imagen.



Los cristales de la capa total ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$) se alinean preferencialmente con el eje “z” perpendicular a la superficie de la muestra. Consecuentemente, los picos de la capa total corresponden a los planos cristalográficos, con una desviación desde cero de los índices k (Massalski,1990). La mayor intensidad de los picos se registra en un ángulo aproximado de 45 grados. El espectro resultante (Fig. 3.18), comprueba la presencia de la fases FeB , Fe_2B , CrB , Cr_2B , MoB , Mo_2B_4 y B_2V en la capa total borurada a una temperatura de 1223 K durante 8 h.

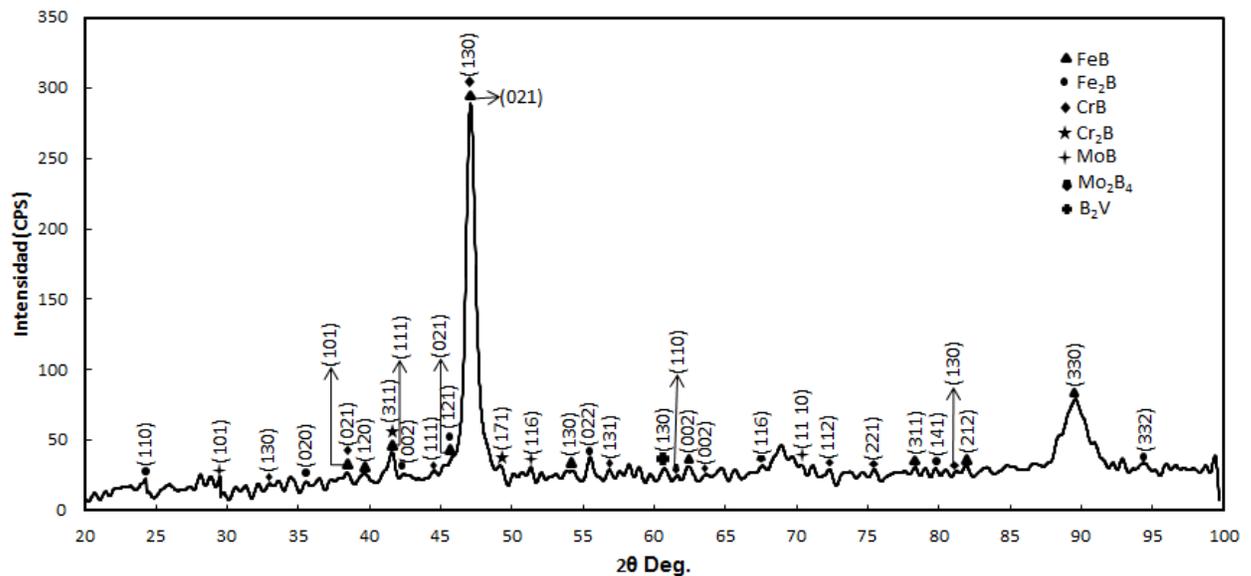


Fig. 3.18. Resultados del ensayo de XRD del acero AISI D2 endurecido por borurización en polvo a una temperatura de 1223 K con tiempo de 8 h.



CAPÍTULO 4.

Resultados y conclusiones.

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

- a) Morfología de las capa total de boruro de hierro ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) formadas en la superficie de un acero borurado AISI D2.
- b) Cinética de crecimiento de la capa total de boruro de hierro ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) para un proceso de difusión controlado en una geometría cilíndrica real.
- c) Cinética de crecimiento de la capa borurada ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) para un proceso de difusión controlado en una geometría unidireccional (lineal).

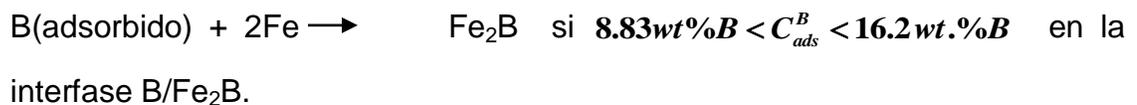
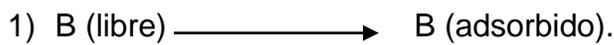
4.1 Morfología de la capa total ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) producida en una acero AISI D2 endurecido mediante el proceso de borurización

La morfología de la capa total de boruro de hierro ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) formada en la superficie de un acero borurado AISI D2, presentada en el Capítulo 3, es de característica aserrada en la interfase de crecimiento capa total/substrato. La aserración es producida por la alta anisotropía de crecimiento de las capas, donde el crecimiento preferencial se desarrolla sobre la dirección cristalográfica [001]. 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 el crecimiento de nuevos granos de boruros de hierro (FeB , Fe_2B). 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 (Campos y cols, 2008).

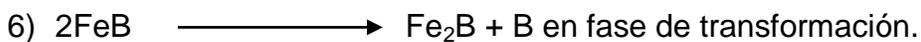


El aumento del potencial del boro, permite la presencia de compuestos intersticiales ricos en boro, que puede producir la presencia de la capa FeB. Sin embargo, para aplicaciones industriales la presencia de un sistema FeB/Fe₂B no es deseable, por el incremento de esfuerzos residuales en la interfase entre estos dos compuestos, provocando que la capa sea fácilmente desprendida por contacto mecánico (Campos-Silva y cols, 2010).

El tratamiento de borurización puede implicar seis procesos físico-químicos de la siguiente manera (Yu y cols, 2005):



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.



Entre los seis pasos elementales de la borurización, el paso número tres justifica el crecimiento de la capa de boruro, que cumple la ecuación $r(t) = u = k_{rtot} [t^{1/2} - t_0^{1/2}(T)]$.

(Brackman y cols, 1989), establecen la existencia de los tiempos de incubación en capas de boruros, el cual es menor que el tiempo empleado. (Campos y cols, 2009a) 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_o),



estableciendo que la constante de crecimiento parabólico se encuentra en función del tiempo de incubación y el tiempo de exposición.

Lo anterior se explica cuando ocurre la nucleación de las partículas del boruro de hierro en la superficie del sustrato (denominado la etapa de estado inicial). 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. Asimismo, el grado de aserración entre la capa(s) de boruro(s) y el sustrato, depende de la cantidad de elementos aleantes que se tiene en el material base, siendo que para los aceros con baja y media aleación generan capas de mayor aserración, en comparación con los aceros de alta aleación, cuyos frentes de crecimiento tienden a ser planos.

4.2 Cinética de crecimiento de la capa total (FeB + Fe₂B) para un proceso de difusión controlado en una geometría cilíndrica (real)

La constante de crecimiento parabólico k , obtenida de una configuración cilíndrica y de las pendientes de la gráfica de la evolución de la capa total, en función de los tiempos de tratamiento, presentadas en la Fig. 3.12 inciso a), son resumidas en la tabla 4.1.

Los resultados indican un proceso de difusión controlado, debido a que los valores de las constantes de crecimiento parabólico aumentan conforme a la temperatura de borurización.

El concepto de un proceso de difusión controlado se establece, cuando el medio borurante es constantemente “regenerado” por cada tiempo y temperatura de tratamiento. Asimismo, del gráfico de la Fig. 3.12, inciso a), los tiempos de incubación del boruro en la capa total, son interpretados por la extrapolación de las líneas rectas hacia la abscisa del gráfico, para un espesor de capa igual a cero. Es



importante observar que conforme el tiempo de incubación disminuye se aumenta la temperatura (ver tabla 4.1).

Tabla 4.1

Comportamiento de la constante de crecimiento parabólico k para una geometría cilíndrica en función de las temperaturas de tratamiento.

Temperatura (K)	Constantes de crecimiento parabólico ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)	Tiempo de incubación(s)
1173	8.8209×10^{-8}	6225
1193	8.9998×10^{-8}	5424
1223	9.2692×10^{-8}	4003
1243	9.4494×10^{-8}	3043

Conforme a las constantes de crecimiento parabólico y los tiempos de incubación, el coeficiente de difusión del boro en la capa total (D_{rot}) formada en una configuración cilíndrica para el acero AISI D2, es obtenida a partir de la ecuación (2.26) presentada en el Capítulo 2, para cada temperatura del proceso de borurización. Los datos obtenidos son expresados a partir de la ecuación de Arrhenius y presentados en la Fig. 4.1.

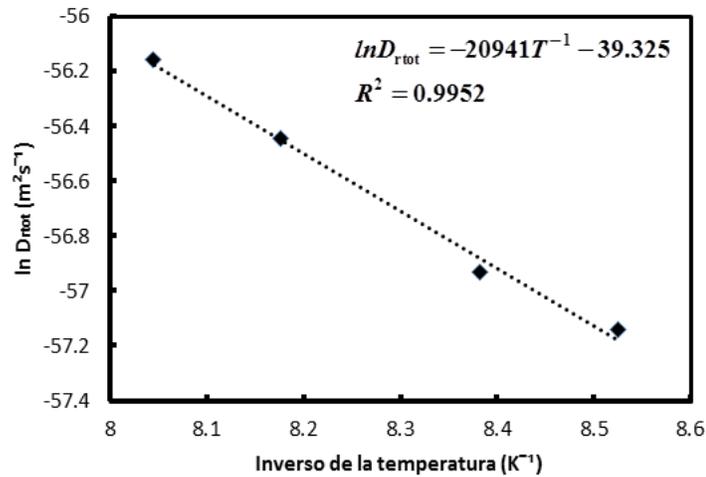


Fig. 4.1. Comportamiento de coeficiente de difusión del boro en la capa total (D_{rtot}) en función de la temperatura de borurización.

El valor de la pendiente de la Fig. 4.1, establece la energía de activación Q , energía necesaria para estimular la difusión del boro en la capa total. El coeficiente de difusión del boro en la capa total (D_{rtot}) para el acero borurado AISI D2, en el rango de temperaturas 1173-1243 K, para una geometría cilíndrica se establece como:

$$D_{\text{rtot}} = 8.3439 \times 10^{-18} \left(\frac{174 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT} \right) (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) \quad (4.1)$$

donde R es la constante universal de los gases, $Q = 174 \text{ kJ mol}^{-1}$ y 8.3439×10^{-18} es denominado el factor pre-exponencial (D_0).

En la tabla 4.2 se resumen los valores de (D_{rtot}) obtenidos por la ecuación (4.1) en comparación con los estimados a partir de la ecuación (2.26) presentada en el Capítulo 2 del presente trabajo.



Tabla 4.2 Valores del coeficiente de difusión del boro en la capa total de boruros de hierro para una geometría cilíndrica.

Temperatura (K)	$D_{rtot} (m^2 s^{-1})$	
	De la ecuación (2.26)	De la ecuación de Arrhenius
1173	1.5298×10^{-25}	1.4727×10^{-25}
1193	1.8834×10^{-25}	1.9865×10^{-25}
1223	3.0575×10^{-25}	3.0556×10^{-25}
1243	4.0905×10^{-25}	4.0248×10^{-25}

4.2.1 Simulación del espesor de capa total en una geometría cilíndrica

El comportamiento del espesor de capa total es función de la constante de crecimiento parabólico k , del coeficiente de difusión del boro en la capa total, la temperatura, el tiempo de exposición, el tiempo de incubación del boruro de hierro y las concentraciones de boro presentes a lo largo del espesor de capa total formado. Con esto, la ecuación (2.26) puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$k_{rtot} = \{(C_{max}^{rtot} - C_{min}^{rtot})D_{rtot} / (C_{min}^{rtot} - \beta C_0) \ln(r_{ext} / r_{int}) \{1 - [t_0(T)/t]^{1/2}\}\}^{1/2}, \quad (ms^{-1/2}) \quad (4.2)$$

donde la razón $[t_0(T)/t]$ puede ser expresada en función de la temperatura, tal y como se presenta en la Fig. 4.2, resultando en:

$$\varepsilon(T) = t_0(T)/t = 5 \times 10^{32} T^{-10.81} \quad (4.3)$$

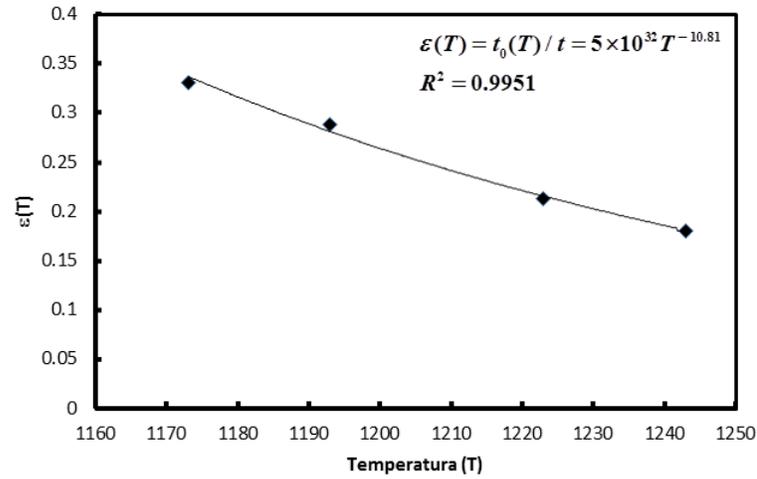


Fig. 4.2. Comportamiento de la razón $t_0(T)/t$ en función de la temperatura de borurización.

Asimismo de la ecuación (4.2) es posible obtener otro parámetro adimensional $\eta(T) = \ln(r_{ext}/r_{in})$ que depende únicamente de la temperatura del proceso. Los resultados se presentan en la Fig. 4.3

$$\eta(T) = \ln(r_{ext}/r_{in}) = 3 \times 10^{-30} T^{9.6252}, \quad (4.4)$$

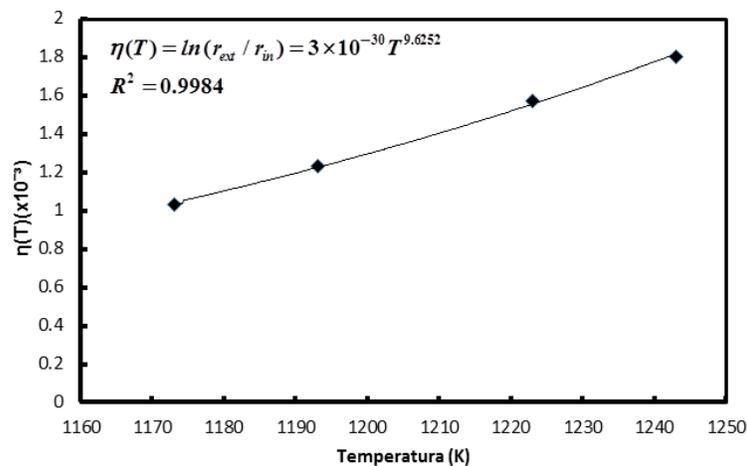


Fig. 4.3. Comportamiento del parámetro $\eta(T)$ en función de la temperatura del proceso.



Relacionando las ecuaciones 4.3 y 4.4, la expresión para la constante de crecimiento parabólico es escrita como:

$$k_{\text{rtot}} = \{a_1 D_{\text{rtot}} / a_2 \eta(T) \{1 - [\epsilon(T)]^{1/2}\}\}^{1/2}, \quad (\text{ms}^{-1/2}) \quad (4.5)$$

Los valores de la constante de crecimiento parabólico dependen únicamente de la temperatura de borurización. Por ende, estos valores pueden ser representados por una función potencial, como se presenta en la Fig. 4.4. Los valores simulados de k son comparados con los valores experimentales obtenidos en este proyecto (ver tabla 4.3); los valores simulados muestran buena concordancia con los valores experimentales.

Considerando que la evolución de la capa total obedece la ley de crecimiento parabólico, esta puede ser reescrita como:

$$u = \{a_1 D_{\text{rtot}} t / a_2 \eta(T) \{1 - [\epsilon(T)]^{1/2}\}\}^{1/2} \{1 - [\epsilon(T)]^{1/2}\}, \quad (\text{ms}^{-1/2}) \quad (4.6)$$

Tabla 4.3 Constantes de crecimiento parabólico para las diferentes temperaturas de tratamiento.

Temperatura (K)	Constante de crecimiento experimentales ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)	Constante de crecimiento simuladas ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)
1173	7.9887×10^{-8}	8.8209×10^{-8}
1193	8.0881×10^{-8}	8.8998×10^{-8}
1223	8.3405×10^{-8}	9.2691×10^{-8}
1243	8.5540×10^{-8}	9.4494×10^{-8}

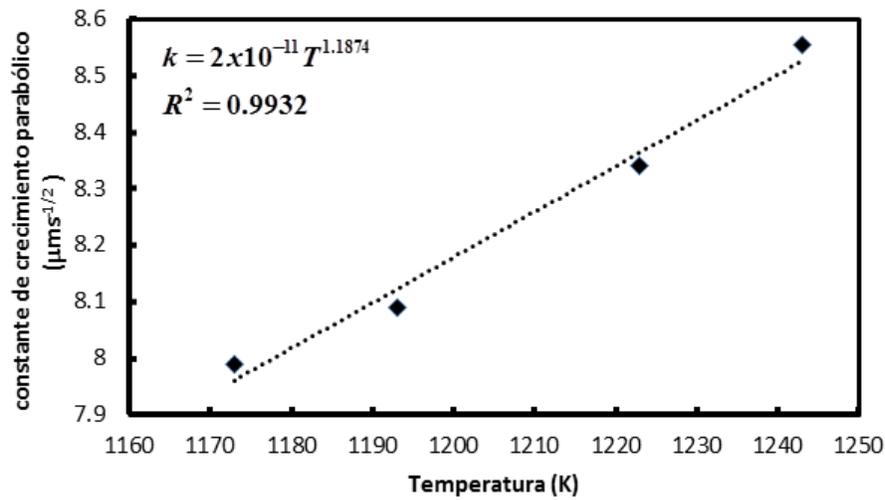


Fig. 4.4. Constante de crecimiento parabólico obtenida de la ecuación (4.5) en función de la temperatura de borurización.

La validez del modelo de difusión es establecida, confrontando los valores del espesor de capa experimental contra los valores estimados a través de la ecuación (4.6). Los valores son resumidos en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Espesores de capa total para el conjunto experimental del tratamiento de borurización.

Tiempo de exposición (h)	Temperatura 1173 K		Temperatura 1193 K		Temperatura 1223 K		Temperatura 1243 K	
	Espesor experimental (μm)	Espesor simulado (μm)						
4	19.8	20.8	28.3	29.6	41.2	40.2	54.3	55.2
5	29.4	28.0	40.5	38.7	48.8	50.2	68.7	67.3
8	45.6	46.0	60.9	61.4	75.8	75.4	97.2	97.6



4.3 Cinética de crecimiento de la capa borurada ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) para un proceso de difusión controlado en una geometría lineal (unidireccional)

Las constantes de crecimiento parabólico k , obtenidas de una configuración lineal (unidireccional) y de las pendientes de la gráfica de la evolución de la capa borurada en función de los tiempos de tratamiento, presentadas en la Fig. 3.12 inciso b), son resumidas en la tabla 4.6.

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.

Asimismo del gráfico gráfico de la Fig. 3.12, inciso b), los tiempos de incubación del boruro en la capa total, son interpretados por la extrapolación de las líneas rectas hacia la abscisa del gráfico para un espesor de capa igual a cero. Es importante observar que conforme el tiempo de incubación disminuye la temperatura aumenta (ver tabla 4.5).



Tabla 4.5

Comportamiento de la constante de crecimiento parabólico k para una geometría lineal (unidireccional) en función de las temperaturas de tratamiento.

Temperatura (K)	Constantes de crecimiento parabólico ($\mu\text{ms}^{-1/2}$)	Tiempo de incubación(s)
1173	4.046×10^{-7}	5362
1193	5.928×10^{-7}	4592
1223	7.092×10^{-7}	4003
1243	8.529×10^{-7}	3043

Conforme a las constantes de crecimiento parabólico y a los tiempos de incubación, el coeficiente de difusión del boro en la capa borurada (D_{ctot}) formada en una configuración lineal (unidireccional) para el acero AISI D2, es obtenida a partir de la ecuación (2.38) presentada en el Capítulo 2, para cada temperatura de proceso. Los datos obtenidos son expresados a partir de la ecuación de Arrhenius y presentados en la Fig. 4.5.

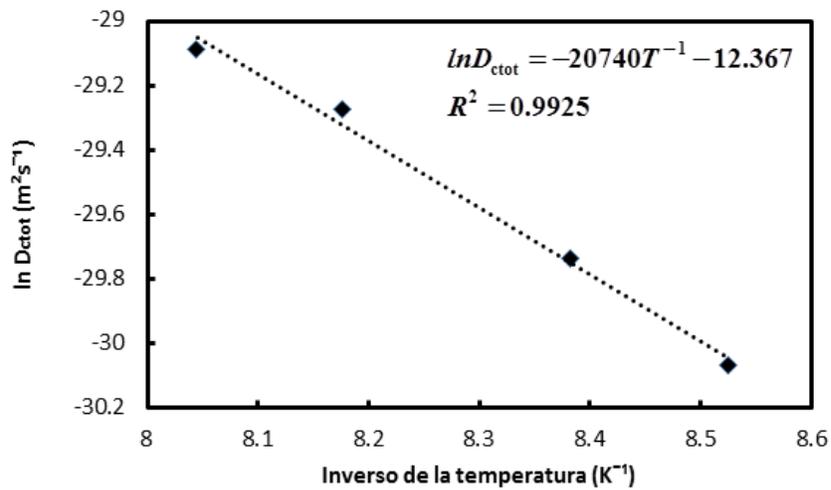


Fig. 4.5. Comportamiento de (D_{ctot}) en función de la temperatura de borurización.

El valor de la pendiente de la Fig. 4.5, establece la energía de activación Q , energía necesaria para estimular la difusión del boro en la capa total. El coeficiente de difusión del boro en la capa borurada (D_{ctot}) para el acero borurado AISI D2, en el rango de temperaturas 1173-1243 K, para una geometría lineal (unidireccional) se establece como:

$$D_{ctot} = 4.2568 \times 10^{-6} \left(\frac{172 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT} \right) (m^2 s^{-1}), \quad (4.7)$$

Donde R es la constante universal de los gases, $Q = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$ y 4.2568×10^{-6} Es denominado el factor pre-exponencial (D_0).

El valor de la energía de activación Q es comparado con los valores obtenidos para otros aceros expuestos al tratamiento de borurización, los cuales consideran que la difusión del boro es unidireccional sobre las capas boruradas. Los resultados se presentan en la tabla 4.6. Asimismo, en la tabla 4.7 se resumen los valores de (D_{rtot}) obtenidos por la ecuación (4.7) en comparación con los estimados a partir de la ecuación (2.28) presentada en el Capítulo 2 del presente trabajo.



Tabla 4.6 Comparación de los valores de la energía de activación obtenida para diferentes aceros expuestos al tratamiento de borurización.

Material	Métodos 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	(Genel y cols, 2003)
AISI 5140	Baño en sales	FeB, Fe ₂ B, CrB, Cr ₂ B	Aserrada	223	(Sen y cols, 2005a)
AISI 4340			Aserrada	234	
AISI D2			Plana	170	
AISI D2	Baño electroquímico	FeB, Fe ₂ B	Aserrada	137	(Sista, 2011)
AISI H13	Polvo	FeB, Fe ₂ B, CrB, Cr ₂ B	Plana	186.2	(Genel, 2006)
AISI 4140	Baño de sales	FeB, Fe ₂ B, CrB,	Aserrada	215	(Sen y cols, 2005b)
AISI D2, geometría cilíndrica	Polvo	FeB, Fe ₂ B	Aserrada	174	Presente trabajo
AISI D2, geometría lineal	Polvo	FeB, Fe ₂ B	Aserrada	172	Presente trabajo



Tabla 4.7 Valores del coeficiente de difusión del boro en la capa total de boruros de hierro para una geometría lineal.

Temperatura (K)	$D_{\text{rtot}} (m^2 s^{-1})$	
	De la ecuación (2.26)	De la ecuación de Arrhenius
1173	8.7279×10^{-14}	8.9176×10^{-14}
1193	1.2158×10^{-13}	1.1994×10^{-13}
1223	1.9288×10^{-13}	1.8373×10^{-13}
1243	2.3238×10^{-13}	2.4137×10^{-13}

4.3.1 Simulación del espesor de capa borurada en una geometría lineal

El comportamiento del espesor de la capa borurada es función de la constante de crecimiento parabólico k , del coeficiente de difusión del boro en la capa total, la temperatura, el tiempo de exposición, el tiempo de incubación del boruro de hierro y las concentraciones de boro presentes a lo largo del espesor de capa formado. Considerando la ecuación de crecimiento parabólico $u = k_{\text{ctot}} [t^{1/2} - t_0^{1/2}(\mathbf{T})]$, la ecuación (2.39) presentada en el Capítulo 2 puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$u(t, \mathbf{T}) = 2\sqrt{\frac{D_{\text{ctot}}}{\pi}} \left(\frac{C_{\text{max}}^{\text{ctot}} - C_{\text{min}}^{\text{ctot}}}{C_{\text{min}}^{\text{ctot}} - \beta C_0} \right) \frac{t^{1/2} \{1 - [t_0(\mathbf{T})/t]^{1/2}\}}{\text{erf} \left\{ \frac{k_{\text{ctot}} \{1 - [t_0(\mathbf{T})/t]^{1/2}\}}{\sqrt{4D_{\text{Fe}_2\text{B}}}} \right\}} \exp \left(- \frac{[k_{\text{ctot}}]^2 \{1 - [t_0(\mathbf{T})/t]^{1/2}\}^2}{4D_{\text{ctot}}} \right) \quad (4.8)$$



donde $\varepsilon(T)$ es la razón de la constante de crecimiento parabólico como función de la temperatura del proceso (T) y puede aproximarse a una relación potencial (ver Fig. 4.6), resultando en:

$$k_{\text{ctot}} = \varepsilon(T) = 2 \times 10^{-19} T^{5.9892} \quad (4.9)$$

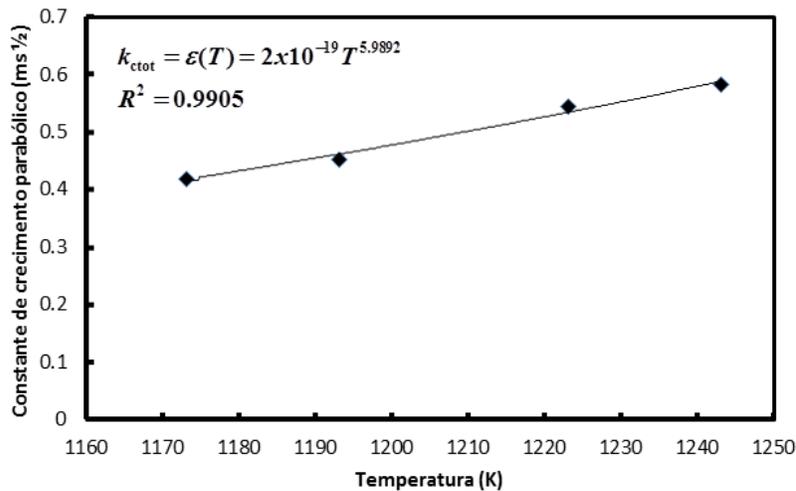


Fig. 4.6. Comportamiento de la constante de crecimiento parabólico k en función de la temperatura del proceso.

Asimismo de la ecuación (4.8) es posible obtener otro parámetro adimensional $\eta(T) = t_0(T)/t$ que depende únicamente de la temperatura del proceso. Los resultados se presentan en la Fig. 4.7.

$$\eta(T) = t_0(T)/t = 3 \times 10^{23} T^{-7.825} \quad (4.10)$$

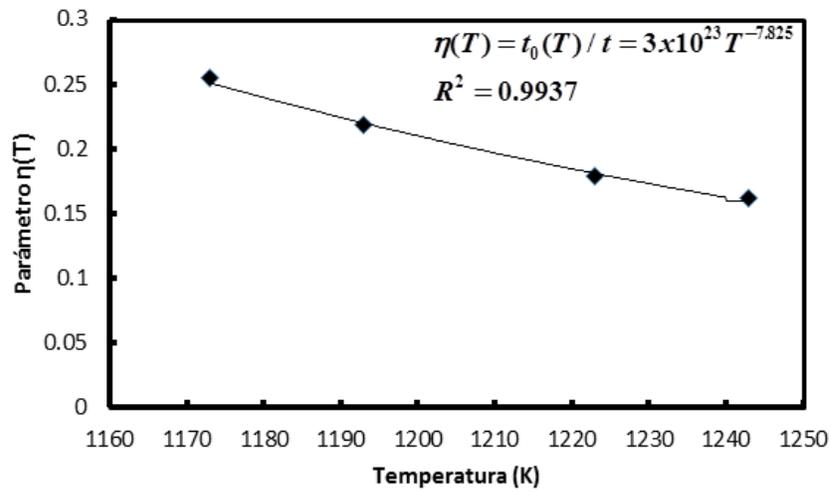


Fig. 4.7. Comportamiento del parámetro $\eta(T)$ en función de la temperatura del proceso.

Relacionando las ecuaciones 4.9 y 4.10, la expresión para estimar el espesor de capa de boruro es escrita como:

$$u(t, T) = 2\sqrt{\frac{D_{\text{ctot}}}{\pi}} \left(\frac{C_{\text{max}}^{\text{ctot}} - C_{\text{min}}^{\text{ctot}}}{C_{\text{min}}^{\text{ctot}} - \beta C_0} \right) \frac{t^{1/2} \{1 - [\eta(T)]^{1/2}\}}{\text{erf} \left\{ \frac{\varepsilon(T) \{1 - [\eta(T)]^{1/2}\}}{\sqrt{4D_{\text{Fe}_2\text{B}}}} \right\}} \exp \left(- \frac{[\varepsilon(T)]^2 \{1 - [\eta(T)]^{1/2}\}^2}{4D_{\text{ctot}}} \right) \quad (4.11)$$

La validez del modelo de difusión es establecida, confrontando los valores del espesor de capa experimental contra los valores estimados a través de la ecuación (4.11). Los valores son resumidos en la tabla 4.8.



Tabla 4.8 Espesores de capa total para el conjunto experimental del tratamiento de borurización.

Tiempo de exposición (h)	Temperatura 1173 K		Temperatura 1193 K		Temperatura 1223 K		Temperatura 1243 K	
	<i>Esesor experimental (μm)</i>	<i>Esesor simulado (μm)</i>						
4	18.3	18.9	33.1	31.0	40.0	38.1	51.6	52.2
5	24.0	21.1	36.9	34.7	46.4	47.8	73.4	73.5
8	34.6	34.0	60.3	62.4	75.8	76.2	94.0	93.0



Conclusiones

La formación de la capa total de boruro de hierro ($\text{Fe}_2\text{B}+\text{FeB}$) sobre el acero AISI D2 se estableció a través del tratamiento termoquímico de borurización, con geometría cilíndrica y lineal del material base. Los parámetros fundamentales para el crecimiento de difusión controlado de la capa de boruro fueron el tiempo, la temperatura y el potencial de boro sobre la superficie del acero.

La morfología de la capa total de boruro en la interfase de crecimiento capa total/substrato, es de característica aserrada. La aserración es producida por la alta anisotropía de crecimiento de las capa, dado que el crecimiento preferencial se desarrolla sobre la dirección cristalográfica [001].

La cinética de crecimiento de la capa total se establece a partir de dos modelos que consideran las ecuaciones de balance de masa en la interfase de crecimiento capa total/substrato. Estos modelos consideran que la evolución de crecimiento de la capa de boruros, se determina a partir de la Ley de crecimiento parabólico $r(t) = l = k[\sqrt{t} - \sqrt{t_0}(T)]$, tomando en consideración los tiempos de incubación del boruro de hierro y las concentraciones del boro en la superficie del acero AISI D2. Así mismo, se evaluaron los coeficientes de difusión del boro en la capa total, los cuales fueron expresados en función de las temperaturas de tratamiento, a través de la ecuación de Arrhenius:

$$\text{para la geometría cilíndrica } D_{\text{rtot}} = 8.3439 \times 10^{-18} \left(\frac{174 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT} \right) (\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$$

$$\text{y la geometría lineal } D_{\text{ctot}} = 4.2568 \times 10^{-6} \left(\frac{172 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT} \right) (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}).$$



Para validar los modelos de difusión, el espesor de las capas de boruros fue estimado en forma experimental y verificado para las temperaturas de 1173, 1193, 1223 y 1243 K con tiempos de exposición de 4, 5 y 8 h por cada temperatura, con una aproximación del 2.57 % de error entre los espesores experimentales y los datos teóricos.

Finalmente se establece la energía mínima para producir la difusión de los boruros de hierro sobre la superficie del acero AISI D2, a partir de dos modelos dando como resultado, para una geometría lineal $Q=172 \text{ kJ/mol}$ mientras que para una geometría cilíndrica $Q=174 \text{ kJ/mol}$. Se enfatiza en la semejanza de los valores obtenidos, infiriendo que el valor de la energía de activación es intrínseco de la composición química del acero expuesto al tratamiento de borurización, e independiente de la geometría de la probeta. Por lo anterior, se afirma que para estimar los parámetros mencionados, basta con realizar un corte en sección transversal de la probeta, y realizar el análisis mediante un modelo cinético que considere el crecimiento de las capas boruradas en forma unidireccional.

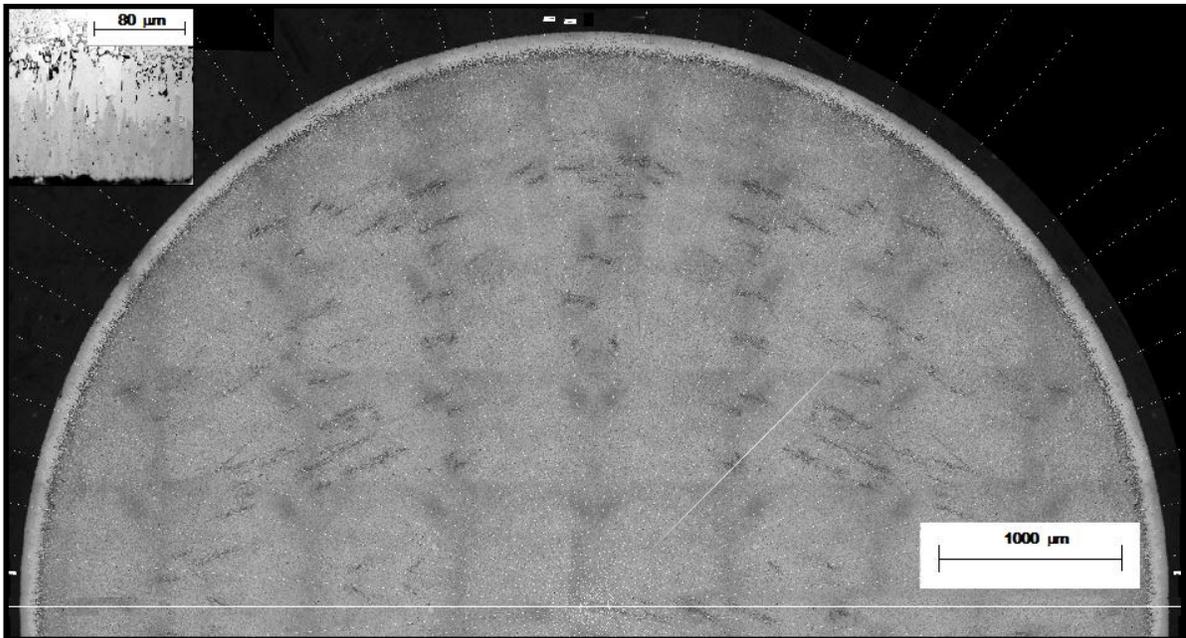


Perspectivas de trabajo

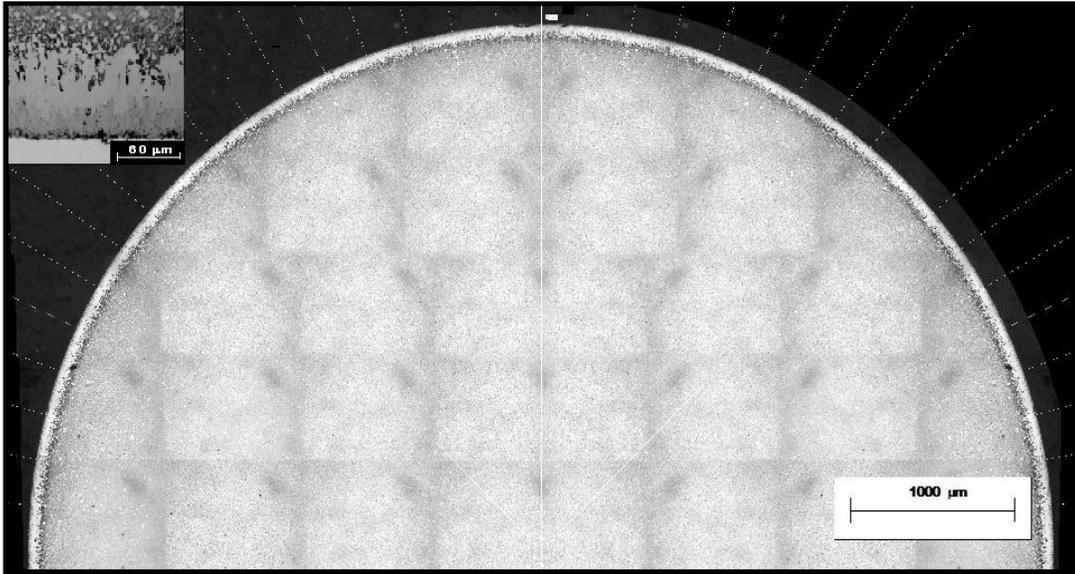
- a) Determinar el coeficiente de difusión del boro sobre diferentes aceros endurecidos por el proceso de borurización en polvo, considerando diferentes geometrías de los especímenes.
- b) Estudiar las propiedades mecánicas por diferentes técnicas de caracterización en capas boruradas que contengan fases FeB y Fe₂B, para conocer las nuevas aplicaciones y los nuevos campos a los que puede ser aplicado el tratamiento de borurización en distintos tipos de aceros empleados en la industria nacional.
- c) Contribuir con la Ingeniería de Manufactura a través de una herramienta metodológica, que solucione los problemas superficiales por bajo rendimiento, debido a: desgaste, corrosión, cavitación, fatiga, erosión, mediante la automatización del proceso termoquímico de borurización, en los principales aceros AISI grado herramienta.

Anexo A

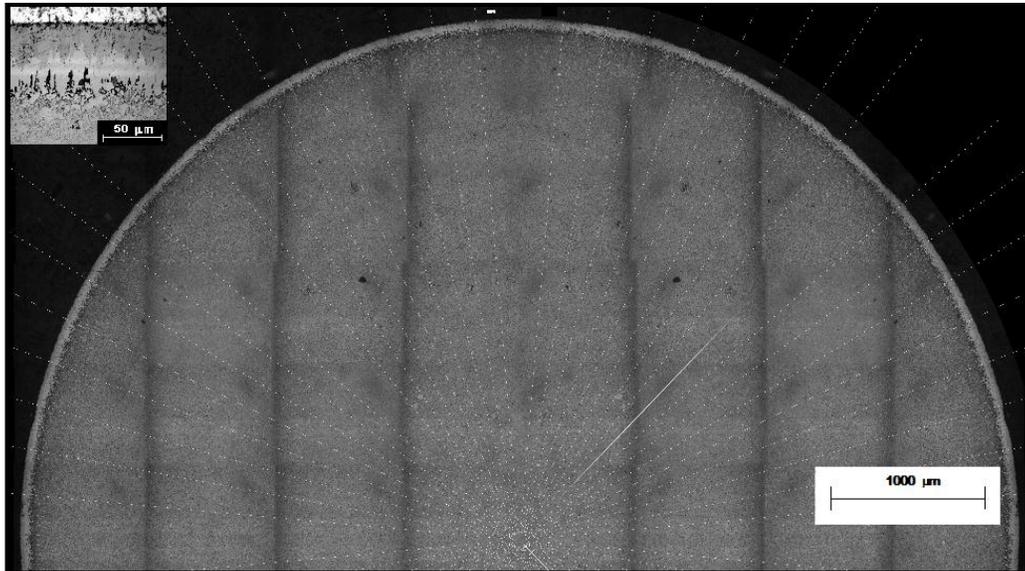
Micrografías de capa borurada en una configuración cilíndrica de acero AISI D2.



a)

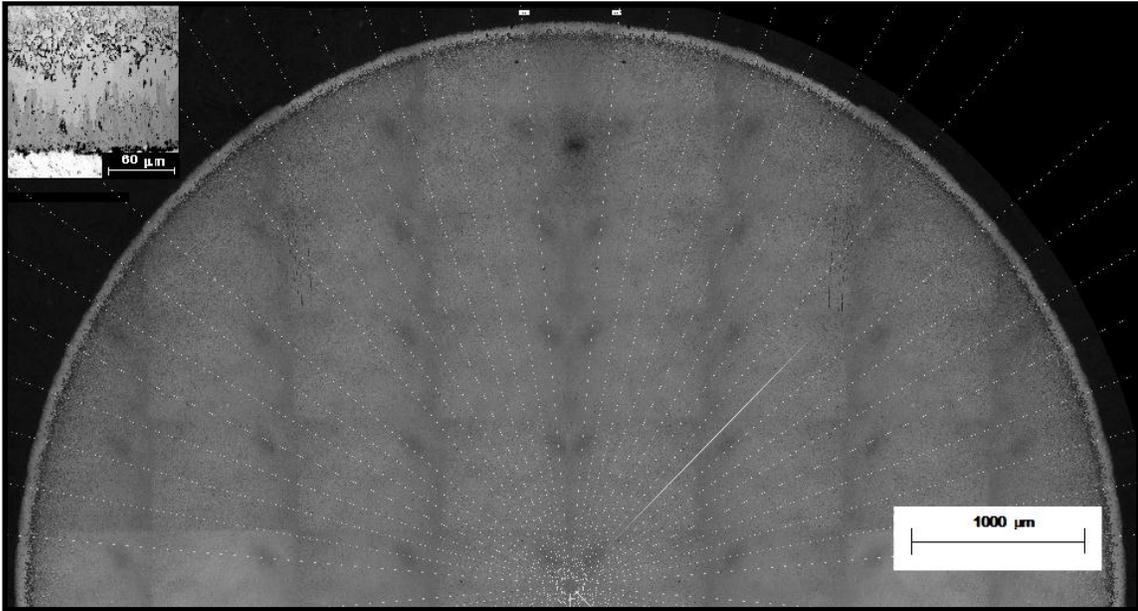


b)

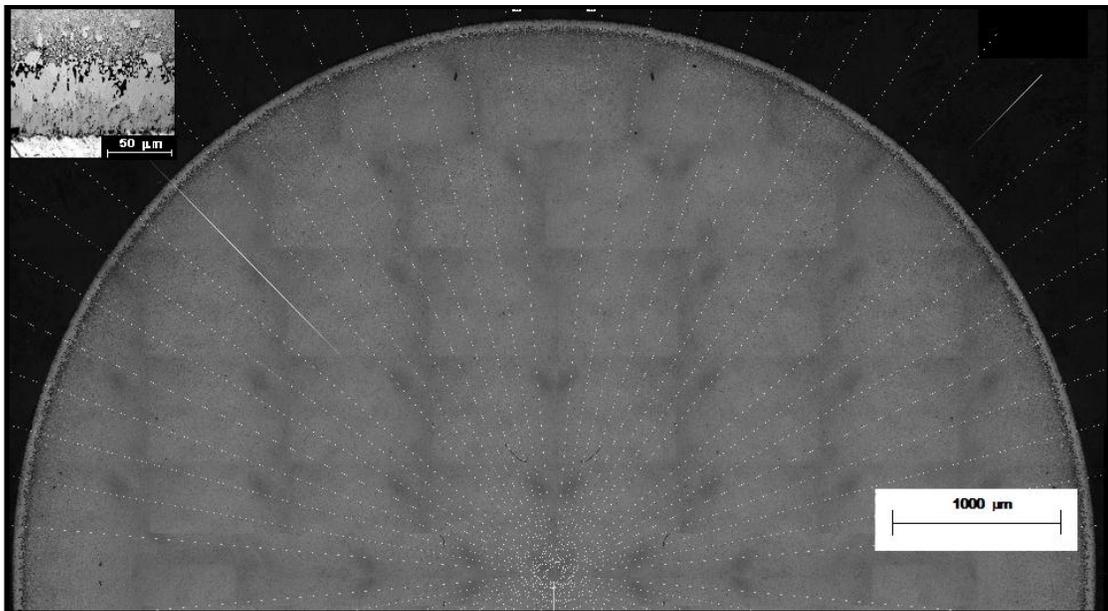


c)

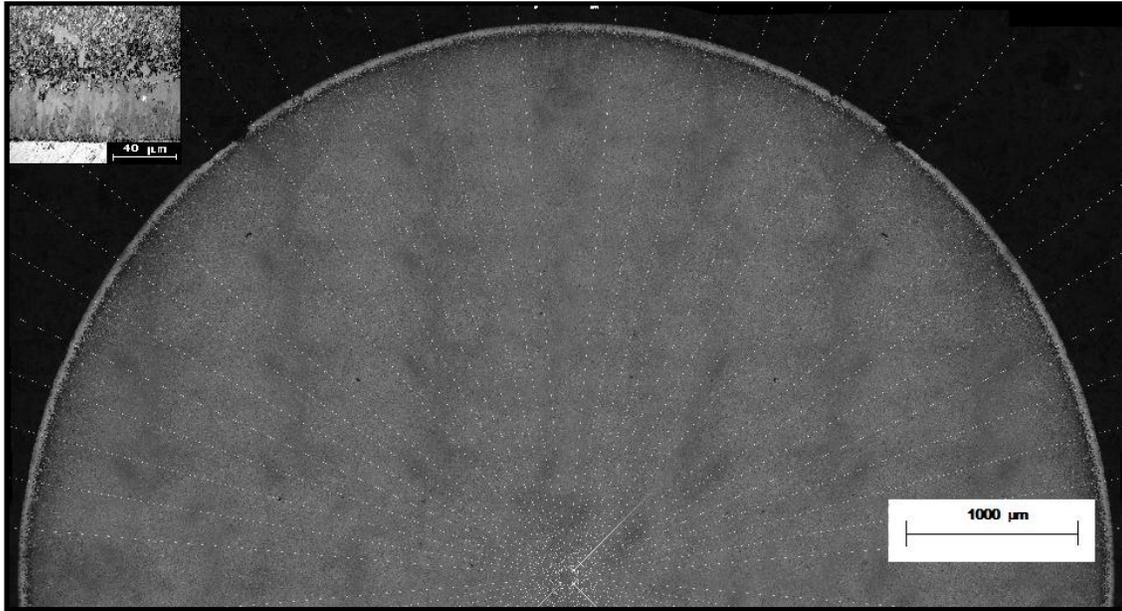
Fig. A.1 Reconstrucción radial de las probetas cilíndricas AISI D2 boruradas a la temperatura de 1243 K, con tiempos de tratamiento de: a) 8, b) 5 y c) 4 h.



a)

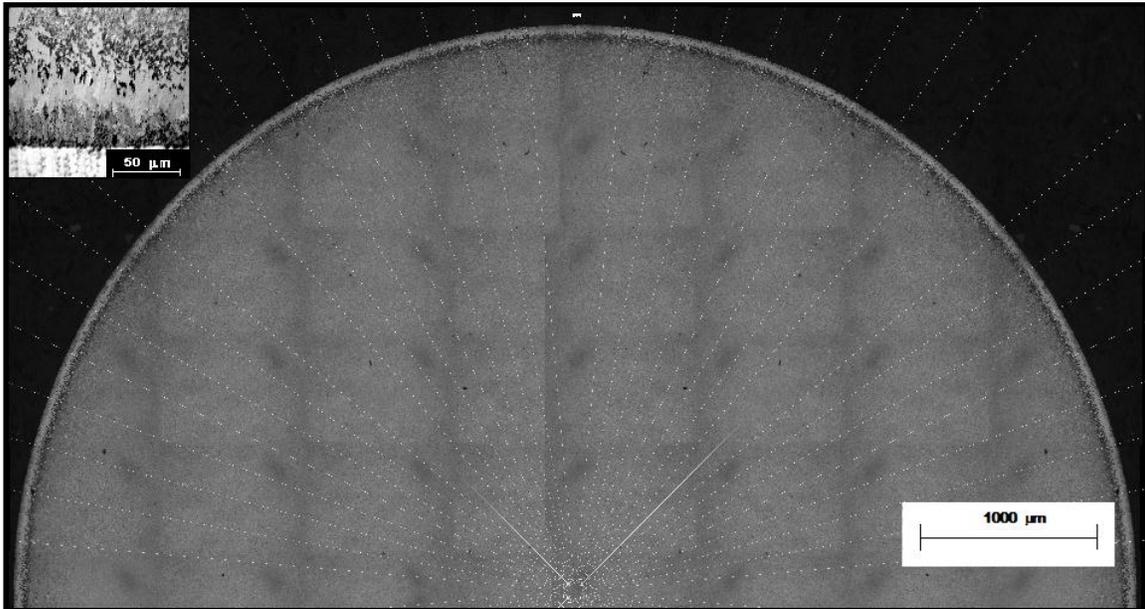


b)

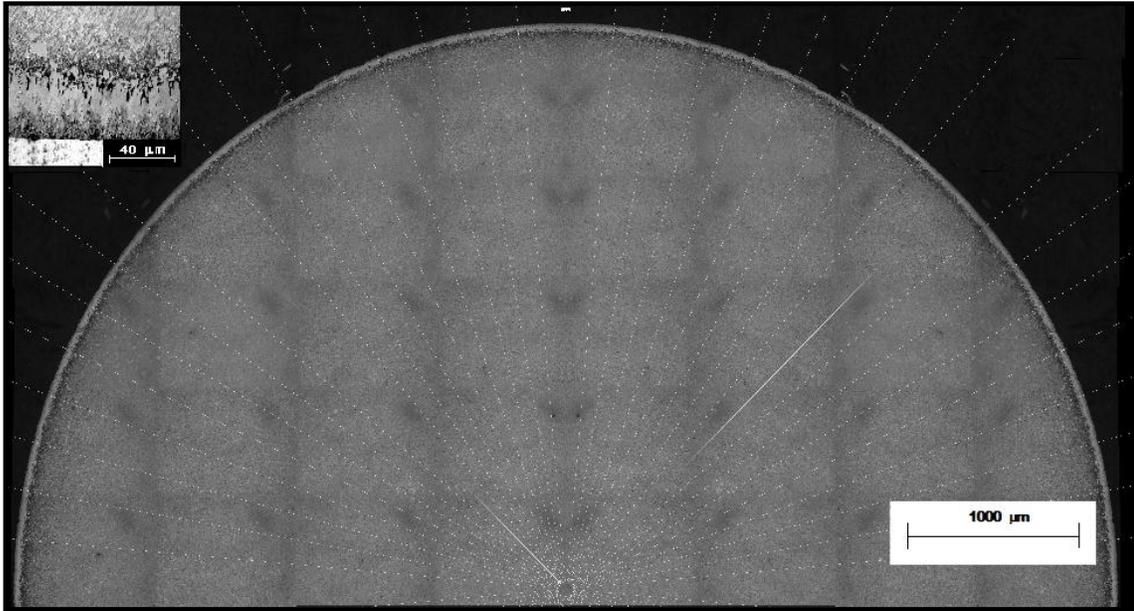


c)

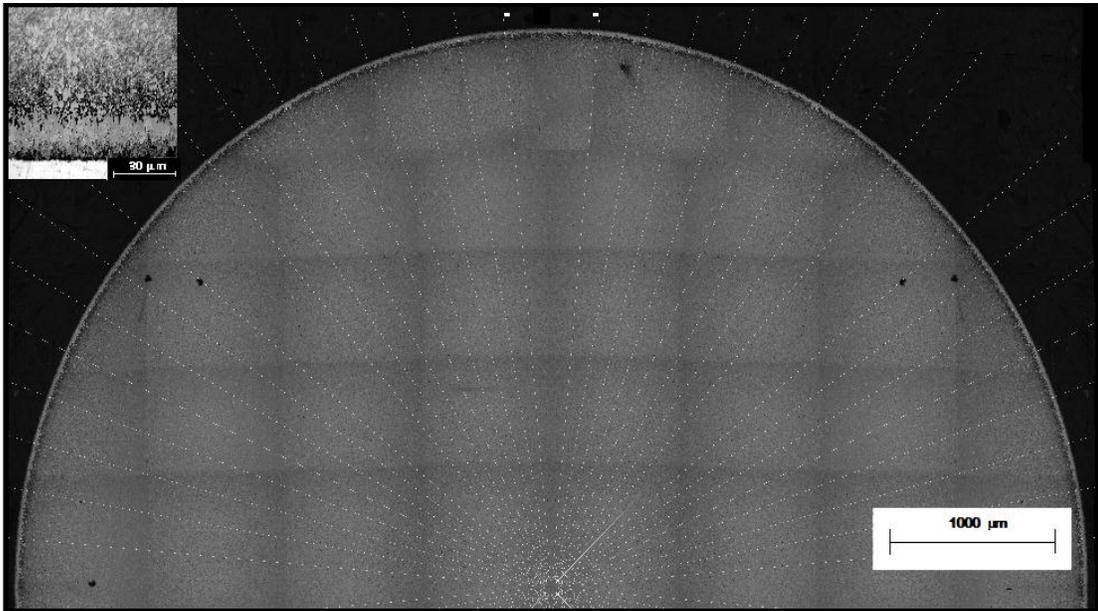
Fig. A.2 Reconstrucción radial de las probetas cilíndricas AISI D2 boruradas a la temperatura de 1223 K, con tiempos de tratamiento de: a) 8, b) 5 y c) 4 h.



a)

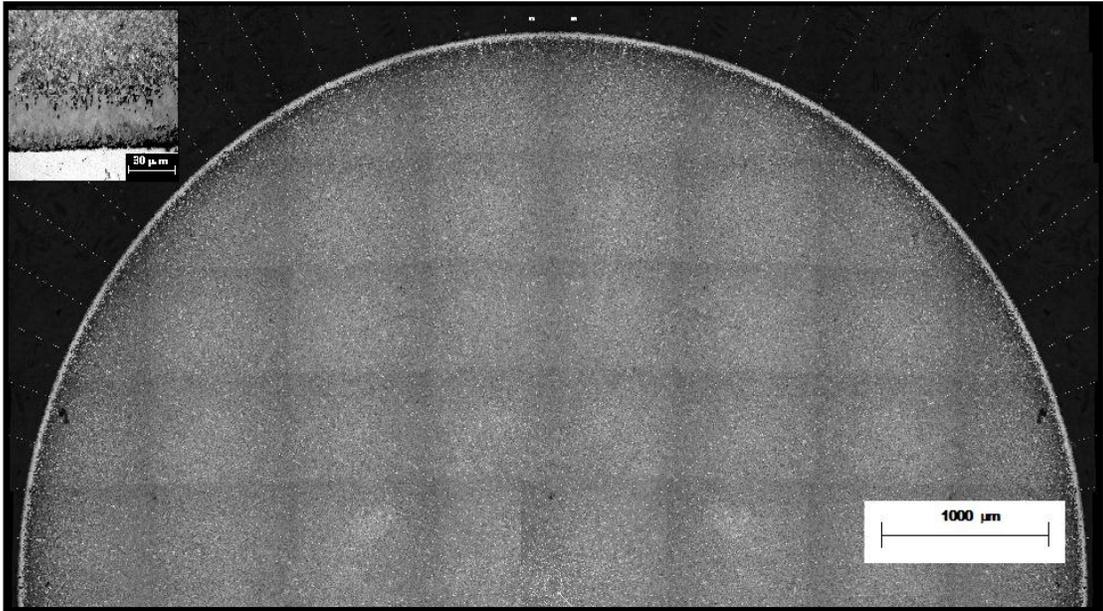


b)

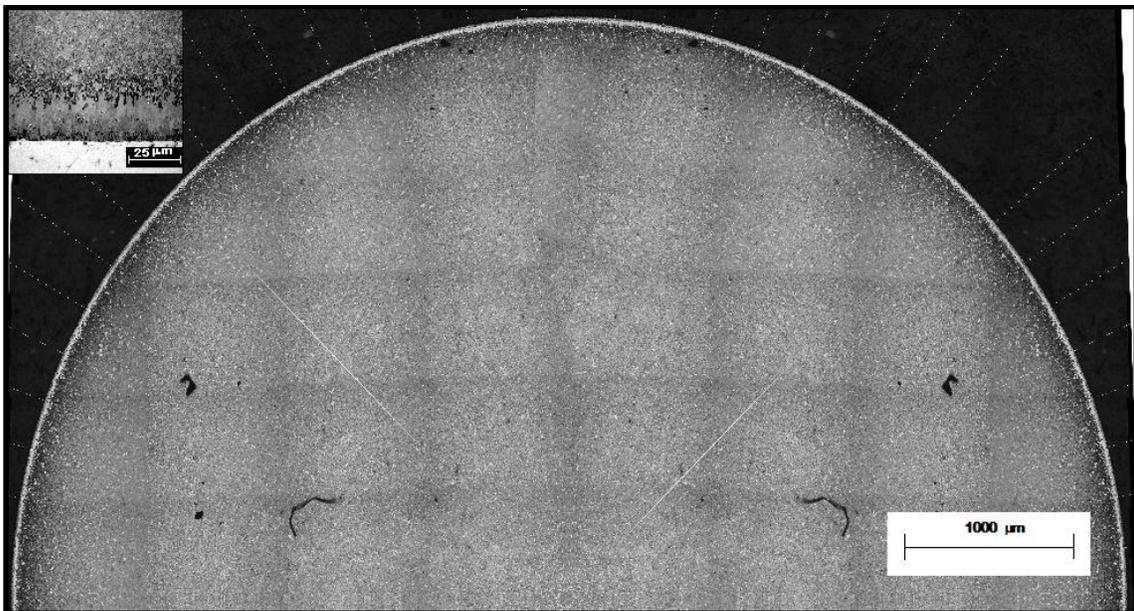


c)

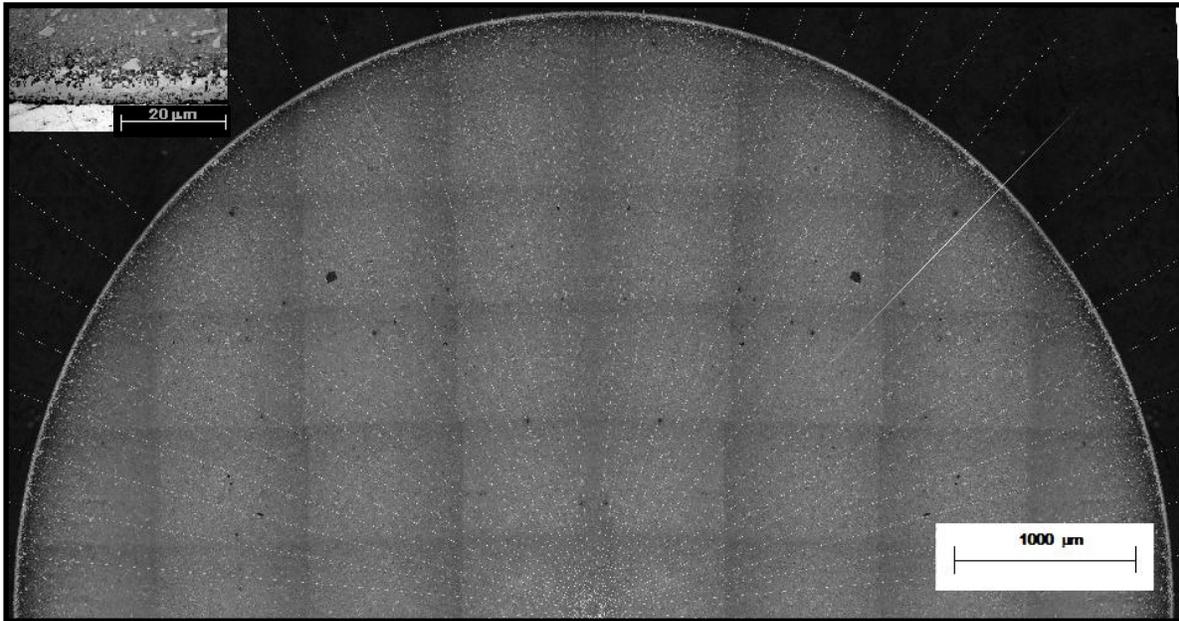
Fig. A.3 Reconstrucción radial de las probetas cilíndricas AISI D2 boruradas a la temperatura de 1193 K, con tiempos de tratamiento de: a) 8, b) 5 y c) 4 h.



a)



b)

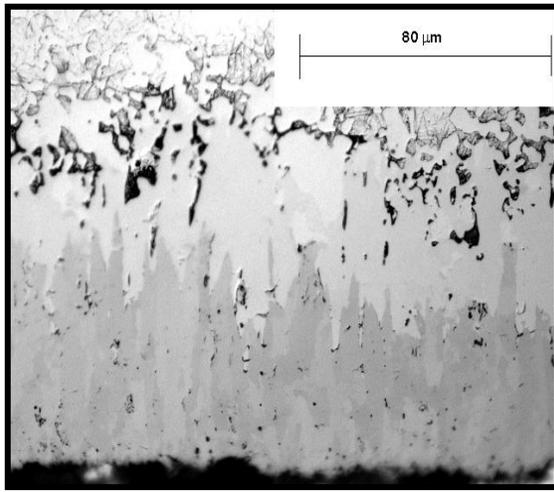


c)

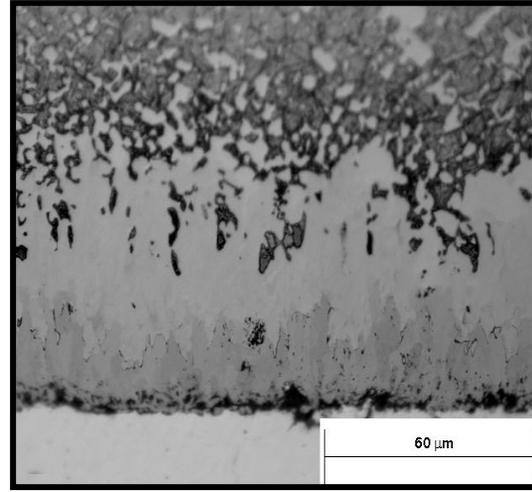
Fig. A.4 Reconstrucción radial de las probetas cilíndricas AISI D2 boruradas a la temperatura de 1173 K, con tiempos de tratamiento de: a) 8, b) 5 y c) 4 h.

Anexo B

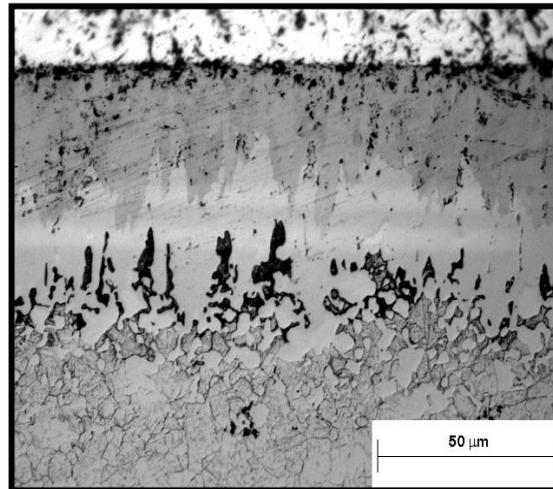
Micrografías de capa borurada en una configuración lineal de acero AISI D2.



a)

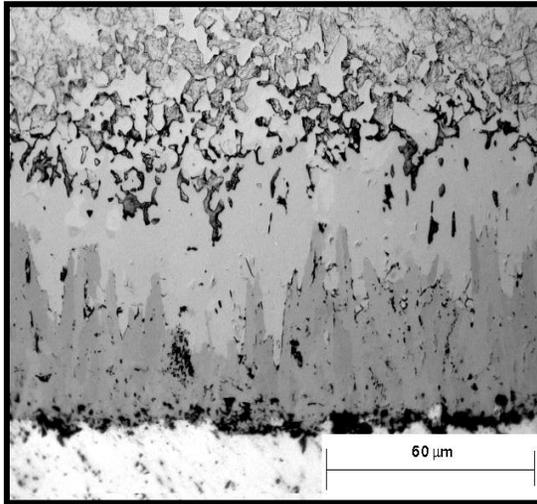


b)

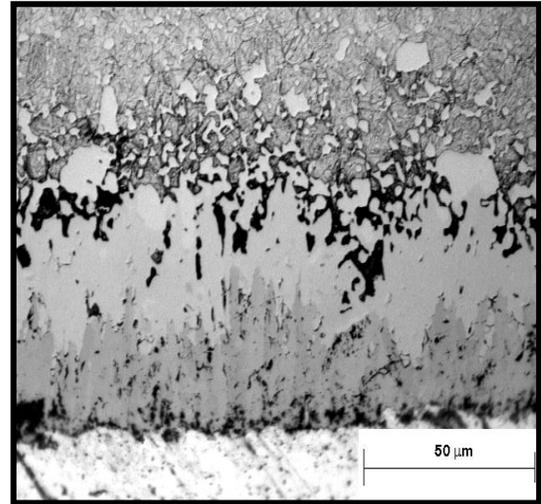


c)

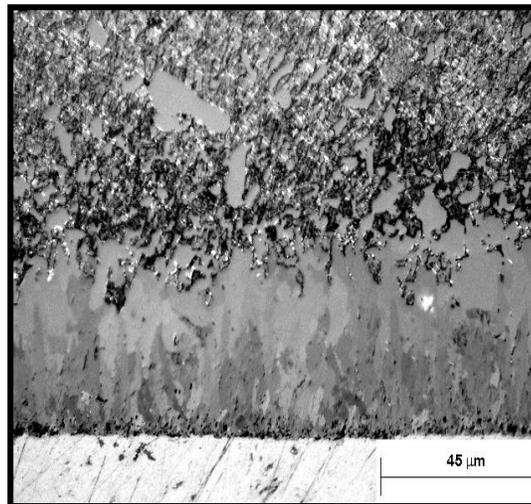
Fig. A.5 Sección transversal del acero AISI D2 borurizado con la presencia de la capa borurada a la temperatura 1243 K, con tiempos de tratamiento de: a) 8, b) 5 y c) 4h.



a)



b)



c)

Fig. A6 Sección transversal del acero AISI D2 borurizado con la presencia de la capa borurada a la temperatura 1223 K, con tiempos de tratamiento de: a) 8, b) 5 y c) 4h.

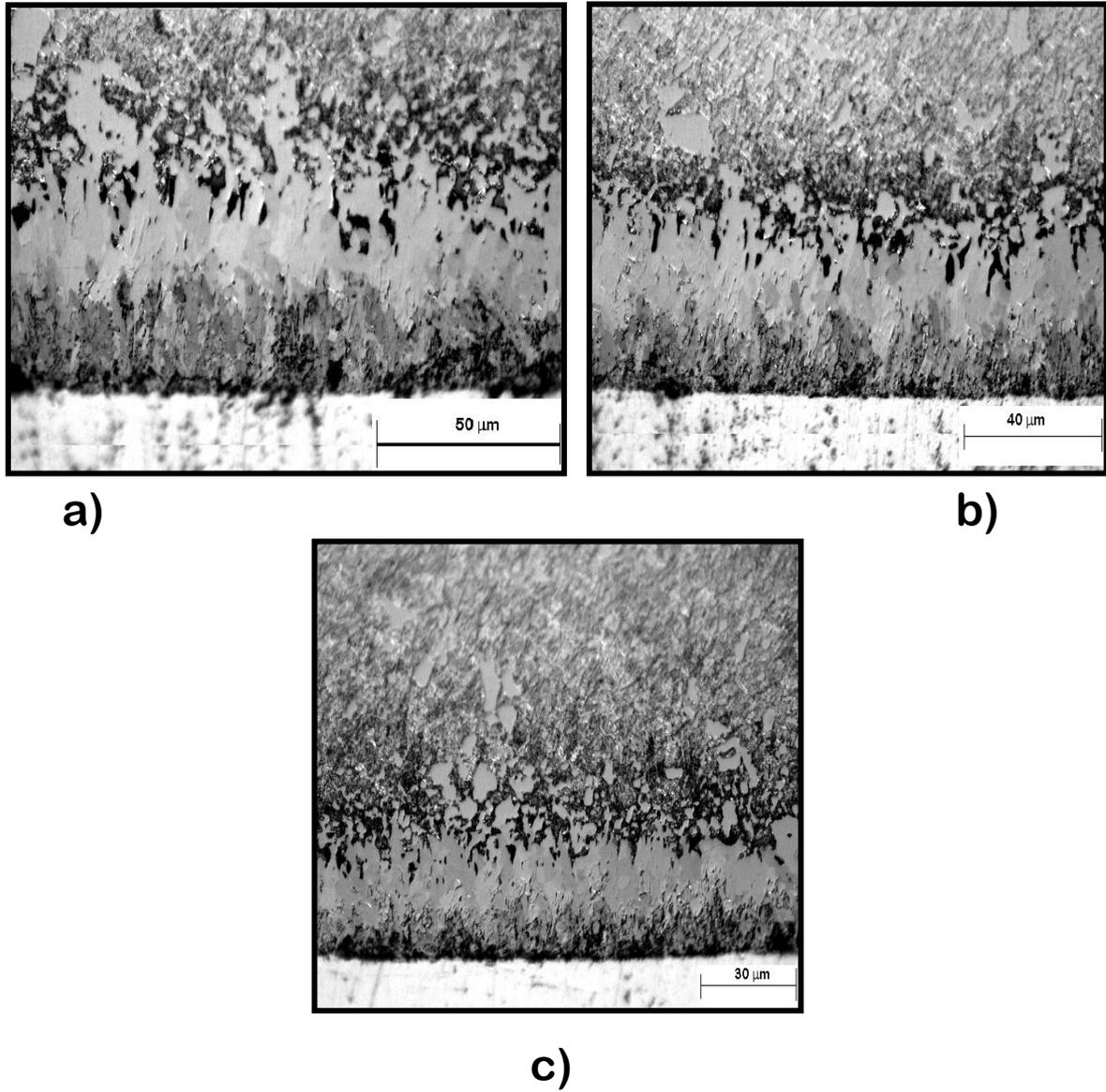


Fig. A7 Sección transversal del acero AISI D2 borurizado con la presencia de la capa borurada a la temperatura 1193 K, con tiempos de tratamiento de: a) 8, b) 5 y c) 4h.

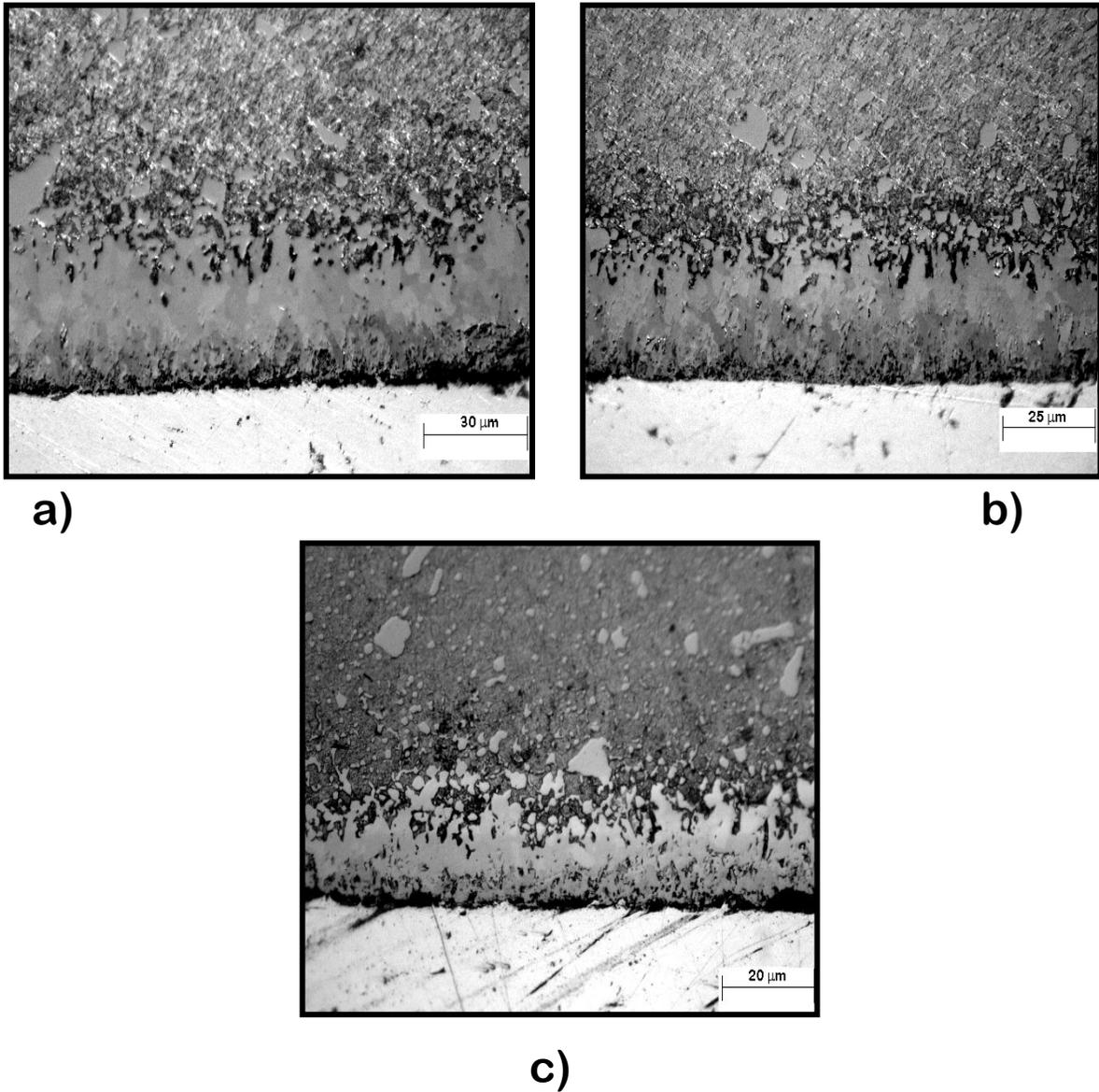


Fig. A8 Sección transversal del acero AISI D2 borurizado con la presencia de la capa borurada a la temperatura 1173 K, con tiempos de tratamiento de: a) 8, b) 5 y c) 4h.



REFERENCIAS

ASM Handbook Committee. Metals Handbook (1992), "Metallography and Microstructures", American Society of Metals, 9.

ASM Handbook (1990), "Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials", ASM International, 8.

ASM Metals Handbook (1992), "Alloy Phase Diagrams", ASM International, 3, 426-427.

ASTM E3 (2001), "Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens", 3, 1-9.

Badini C and Mazza D (1988), "Preferred orientation of boride crystals in the borided layers: a quantitative method of evaluation", J Mater Sci Lett, 23, 3061-3066.

Blanter M E and Bosedin N P (1955), "Metalloved Term Obra Met", 6, 3-9.

Brakman M C, Gommers A W J and Mittemejer E J (1989); "Boriding of Fe, Fe-C, Fe-Cr and Fe-Ni alloys: boride-layer growth kinetics", J Mater Res, 4, 1354-1370.

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

Campos I, Bautista O, Ramírez G, Islas M, de la Parra J and Zuñiga L (2005), "Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe₂B boride layers during the boriding process", Appl Surf Sci, 243, 429-436.

Campos I, Farah M, López N, Bermúdez G, Rodríguez G and Villa Velázquez (2008), "Evaluation of the tool life and fracture toughness of cutting tools boronized by the paste boriding process", Appl Surf Sci, 254, 2967-2974.



Campos I, Ramírez G, Figueroa U and Velázquez C Villa (2007), “Paste boriding process: evaluation of boron mobility on borided steels”, *Surface Eng*, 23, 216-222.

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

Campos Silva I E (1994), “Cinética de difusión en el proceso termoquímico de borurización en aceros estructurales, de baja aleación, herramientas e inoxidable”, Tesis de grado en Ingeniería Metalúrgica, UAM-A.

Campos-Silva I, Ortiz-Domínguez M, Bravo-Bárceñas O, Doñu-Ruiz M. A, Bravo-Bárceñas D, Tapia-Quintero C and Jiménez-Reyes M Y(2010a), “Formation and kinetics of FeB/Fe₂B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels”, *Surf Coat Tech*, 205, 403–412.

Campos-Silva I, Ortiz-Domínguez M, Cimenoglu H, Escobar-Galindo R, Keddám M, Elias-Espinosa M, and López-Perrusquia N (2011), “Diffusion model for growth of Fe₂B layer in pure iron”, *Surface Eng*, 27(3),189-195.

Campos-Silva I, Ortiz-Domínguez M, López-Perrusquia N, Meneses-Amador A, Escobar-Galindo R and Martínez-Trinidad J(2010b), “Characterization of AISI 4140 borided steels”, *Appl Surf Sci*, 256, 2372–2379.

Campos-Silva I, Ortiz-Domínguez M, Martínez Trinidad J, López-Perrusquia N, Hernández Sánchez E, Ramírez-Sandoval G and Escobar-Galindo R (2010), “Properties and Characterization of Hard Coatings obtained by Boriding”,*An Overview*, *Defect and Diffusion Forum*, 297-301, 1284-1289.



Campos-Silva, Ortiz-Domínguez M, Keddám M, López-Perrusquia N, Carmona-Vargas A, Elías-Espinosa M (2009a), “Kinetics of the formation of Fe₂B layers in gray cast iron: Effects of boron concentration and boride incubation time”, *Appl Surf Sci*, 255, 9290–9295.

Carbucicchio M and Sambogna G (1985), “Thin solid Films”, 126, 229-305.

Chatterjee_Fisher R and Sudarshan T S (1989), “Surface modification technologies”, Marcel Dekker Inc. New York, 567 p.

Davis J R(2002), “Surface Hardening of Steels/understanding the basics”, ASM International, 217 p.

Dearnley P and Bell T(2007), “Engineering the Surface with Boron Based Materials”,*Surf Eng* 1,203-217.

Dukarevich I S, Mozharov M V and Shigarev A S(1973), “Redistribution of elements in boride coatings”, *Metallovedenie Teimicheskaya i Obrabotka Metallov*,2,64-66

Fichtl W J G (1981); “Boronizing and Its Practical Applications”, *Mater Design*, 2, 276-286.

Fichtl W, Trausner N and Matuschka A G (1972), ” Boronizing wiht Ekabor”, In *Elektroschmeltz Kempten*, 434 p.

Fisher-Chatterjee R and Sudarshan T S (1989), “Surface modification technologies”, Marcel Dekker Inc.,New York, 567.

Geels K, Fowler B D, Kopp W-U and Rückert M, (2007), “Metallographic and Materialographic, Light Microscopy, Image Analisis and Hardness Testing”, 46, 219.

Genel K (2006), Boriding Kinetics of H13 steel”, *Vacuum*, 80, 451-457.

Genel K, Ozbek C and Bindal C (2003), “Kinetics of boriding of AISI W1 steel”, *Mater Sci Eng A*, 347, 311-314.



Habig K H and Chatterjee-Fischer R (1981), “Wear Behavior of Boride Layers on Alloyed Steels”, Tribol Int 14, 209-215.

Hernandez S E (2008), “Caracterización de aceros borurados AISI H13”, Tesis de Maestría en Ingeniería de Manufactura, SEPI ESIME Azcapotzalco.

Keddam M, Ortiz-Domínguez M, Campos-Silva I, Martínez-Trinidad J (2010), “A simple model for the growth kinetics of Fe₂B iron boride on pure iron substrate”, Appl Surf Sci, 256, 3128–3132.

Kirkaldy J S (1973), “Prediction of alloy hardenability from thermodynamic and kinetic data”, Metall Trans, 4, 2327-2333.

Komutsu N, Oboyashi M and Endo J (1974), “Journal of the Japan Institute of Materials”, 38, 481-486.

Koshy P, Dewes R C and Aspinwall D K (2002), “High speed end milling of hardened AISI D2 tool steel (~58HRC)”, J Mater Process Technol, 127, 266-273.

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

Massalski T B (1990), “Binary Alloys Phase diagrams”, ASM International, 2.

Matuchska A Gv (1980), “Boriding”, Carl Haser Verlag, München.

Okamoto H (2004), “B-Fe (Boron-Iron)”, J. Phase Eq. Diff, 25, 297–298.

Oliveira C K N, Casteletti L C, Lombardi Neto A, Totten G E and Heck S C (2009a), “Production and characterization of boride layers on AISI D2 tool steel”, Vacuum, 84, 715- 756.



Oliveira C K N, Casteletti L C , Lombardi Neto A, Totten G E and Heck S C (2006b) “Evaluation of hard coatings obtained on AISI D2 steel by thermo-reactive deposition treatment”, Surf Coat Tech, 201, 715- 756.

Ortiz-Domínguez M y Campos-Silva I (2011), “Modelo cinético de la difusión de boruros de hierro en una geometría cilíndrica”, Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI ESIME Zacatenco.

Ortiz-Domínguez M, Campos-Silva I, Hernández-Sánchez E, Sánchez-Nava J L, Martínez-Trinidad J, Jiménez-Reyes M Y and Damián-Mejía O (2011), “Estimation of Fe₂B growth on low-carbon steel based on two diffusion models”, Int J Mater Res, 102,429-434.

Roy U (1968), “Phase boundary motion and polyphase diffusion in binary metal-interstitial systems”, Acta Metall Mater, 16, 243–253.

Samsonov G V and Epik A P (1966), “In Coatings on High Temperature Material”, Plenum Press, 7-111.

Sen S, Sen U and Bindal C (2005a), “An approach to kinetic study of borided steels”, Surf Coat, 191, 274-285.

Sen S, Sen U and Bindal C (2005b), “The growth kinetics of borides formed on boronized AISI 4140 steel”, Vacuum, 77, 195-202.

Sinha A K(1995), “Heat treating”, ASM International, 4, 978-994

Sista V, Kahvecioglu O, Eryilmaz O L, Erdemir A and Timur S (2011), “Electrochemical boriding and characterization of AISI D2 tool steel”, Thin Solid Films, 520,1582-1588.



Somers M A J and Mittemeijer E J (1997), “Modeling the Kinetics of the Nitriding and Nitrocarburizing of Iron”, ASM Heat Treating Society Conference, 15–18.

Strafford K N (1994), “Surface engineering: process and applications”, CRC Press.

Tapia Quintero C E (2010), “Estimación de la cinética de crecimiento de boruros FeB y Fe₂B en aceros de corte para herramienta AISI M2”, Tesis de Maestría en Ingeniería de Manufactura, SEPI ESIME AZC.

Walter Fichtl(1981), “Boronizing and its Practical Applications”, Mater Eng, 2, 276–286.

Yu L G, Chen X J, Khor K A and Sundararajan G (2005), “FeB/Fe₂B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics”, Acta Mater, 53, 2361-2368.



TRABAJOS DESARROLLADOS

Campos-Silva I, Hernández-Sánchez E, Rodríguez-Castro G, Rodríguez-Pulido A, López-García C and Ortiz-Domínguez M (2011), "Indentation size effect on the Fe₂B/substrate interface", Surf Coat Tech, 206, 1816-1823.

Tercer lugar en el Premio de Ingeniería de la ciudad de México 2011, en la categoría: Estudiantes o Egresados de Ingeniería de Nivel Posgrado en el área de Ingeniería Industrial.



Indentation size effect on the Fe₂B/substrate interface

I. Campos-Silva ^{a,*}, E. Hernández-Sánchez ^a, G. Rodríguez-Castro ^a, A. Rodríguez-Pulido ^b,
C. López-García ^a, M. Ortiz-Domínguez ^a

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

^b Instituto Politécnico Nacional, Centro de Nanociencias y Micro-Nano Tecnologías, U.P. Adolfo López Mateos, Zacatenco, México D.F., 07738, Mexico

ARTICLE INFO

Available online 23 July 2011

Keywords:

Boriding
Indentation size effect
Surface layers
Hardness
Residual stresses
Fracture toughness

ABSTRACT

This study evaluated the indentation size effect on the Fe₂B/substrate interface using the Berkovich nanoindentation technique. First, the Fe₂B layers were obtained at the surface of AISI 1018 borided steels by the powder-pack boriding method. The treatment was conducted at temperatures of 1193, 1243 and 1273 K for 4, 6 and 8 h at each temperature. The boriding of AISI 1018 steel resulted in the formation of saw-toothed Fe₂B surface layers. The formation of a jagged boride coating interface can be attributed to the enhanced growth at the tips of the coating fingers, due to locally high stress fields and lattice distortions. Thus, the mechanical properties achieved at the tips of the boride layer are of great importance in the behavior of borided steel.

Applied loads in the range of 10 to 500 mN were employed to characterize the hardness in the tips of the Fe₂B/substrate interface for the different conditions of the boriding process. The results showed that the measured hardness depended critically on the applied load, which indicated the influence of the indentation size effect (ISE). The load-dependence of the hardness was analyzed with the classical power-law approach and the elastic recovery model. The true hardness in the tips of the Fe₂B/substrate interface was obtained and compared with the boriding parameters. Finally, the nanoindentation technique was used to estimate the state of residual stresses in this critical zone of the Fe₂B/substrate interface.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Boriding is a thermochemical surface-hardening process in which boron diffuses into a well-cleaned base metal (steel) surface at a high temperature. The boriding process takes place at temperatures between 1123 and 1273 K over a period of 1 to 10 h. The resulting metallic boride has improved hardness, high wear resistance, high temperature resistance and high corrosion resistance [1]. Boriding steel alloys form either a single or double-phase layer with definite compositions. The outer layer is FeB (with an orthorhombic crystal structure), with a boron content of approximately 16.4 wt.%B, while the inner layer (Fe₂B) has a tetragonal crystal structure with a boron content of approximately 9 wt.%B [2]. In borided low-carbon steels, the morphology of the boride layers at the surface of the material displays a saw-toothed shape that reflects the anisotropic nature of the layers. The formation of a jagged boride coating interface can be

attributed to the enhanced growth at the tips of the coating fingers, due to locally high stress fields and lattice distortions [3] and this growth is expected to enhance the adhesion to the substrate steel [4]. Therefore, the evaluation of the mechanical properties at the tips of the coating/substrate interface is of great importance in the application of borided steel.

The indentation test has been used extensively to measure the mechanical properties of materials. Nanoindentation combines the process of recording an indentation at a high resolution and analyzing the accompanying data to determine the mechanical properties directly from the load-displacement data without imaging the indentation. In recent years, the depth-sensing indentation technique has been employed to estimate the mechanical properties of FeB layers produced on the surface of borided low-carbon steels [5,6]. The results obtained with the Berkovich nanoindenter showed the load-dependence of the Young's modulus, yield strength, and indentation depth on FeB layers over a constant boriding time.

Typically, the measured hardness is very high when a very low test load is applied to a ceramic material, while the measured hardness decreases as the load increases [7]. This phenomenon, known as the indentation size effect (ISE), depends on the size of the indentation that results from an applied load. Unfortunately, the existence of ISE

* Corresponding author. Tel.: +52 55 57296000x54768; fax: +52 55 57296000x54586.
E-mail address: icampos@ipn.mx (I. Campos-Silva).

List of symbols

P_{\max}	indentation peak load
A_c	projected area of the hardness impression
H	hardness
h_c	contact depth of the indenter with the sample at P_{\max}
h_p	permanent indentation depth after removal of the test force
h_r	point of the tangent b to curve a at P_{\max} with the indentation depth axis
h_{\max}	maximum indentation depth at P_{\max}
A	Meyer's constant
n	Meyer's index
A^*	standard hardness constant
H_o	true hardness
h_o	correction factor in the indentation size h_c due to the elastic recovery
k	constant dependent on the indenter geometry
c	crack length emanated at the corner of the indentation mark
K_{IC}	fracture toughness
σ	residual stress
E	Young's modulus
a	diagonal-length mark

has not been considered in the measured hardness of boride layers. Therefore, the hardness value is clearly insufficient to be used as a selection criterion for a particular application.

The purpose of the present work was to evaluate the nanoindentation hardness at the tips of the jagged boride layer obtained in AISI 1018 borided steel exposed to different boriding temperatures and treatment times. The measured hardness in this zone of the boride layer exhibited a peak load-dependence in the range of 10 to 500 mN, and the results were expressed by two classical approaches to

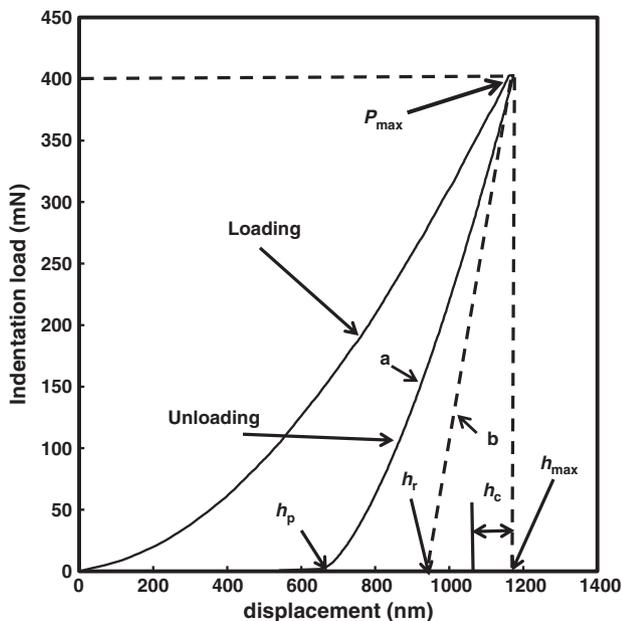
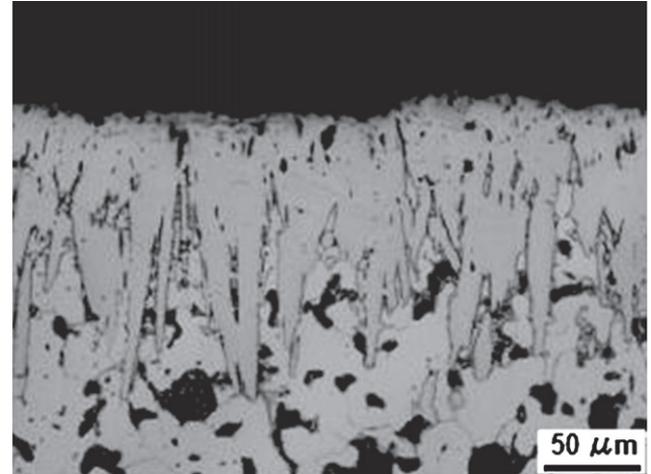


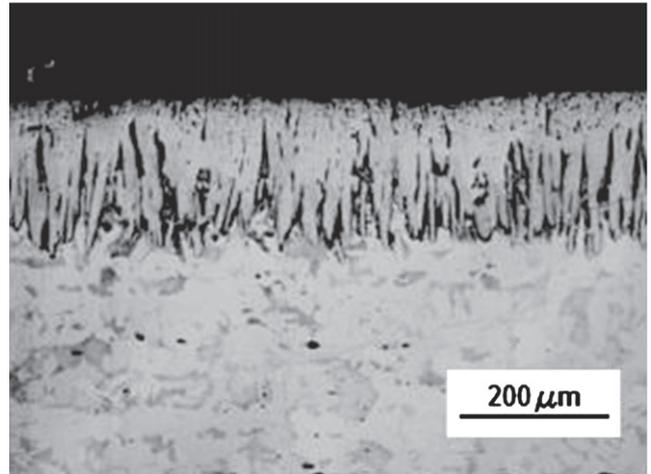
Fig. 1. Schematic representation of a typical load versus indenter displacement data for an indentation experiment.

describe the ISE. In addition, the residual stresses and fracture toughness at the tips of the Fe_2B /substrate interface were estimated using the length of the cracks that originated from the corners of the Berkovich nanoindentations site as a result of the different applied loads.

(a)



(b)



(c)

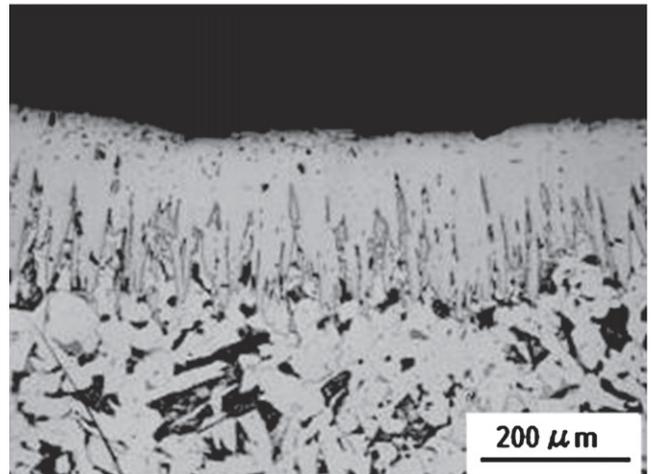


Fig. 2. Boriding of AISI 1018 steels at temperatures of: (a) 1193 K (50 \times), (b) 1243 K (20 \times), (c) 1273 K (20 \times) with 6 h of exposure.

Table 1

Fe₂B layer thicknesses obtained from the experimental conditions of AISI 1018 borided steel.

Fe ₂ B layer thickness (μm)			
Temperature (K)	4 h	6 h	8 h
1193	91.5 ± 10.2	129.4 ± 6.3	143.9 ± 14.1
1243	126.5 ± 11.3	199.2 ± 13.7	205.8 ± 11.6
1273	173.1 ± 12.2	239.1 ± 12.8	251.5 ± 10.3

2. ISE models

The nanoindentation hardness is usually defined as the ratio of the indentation peak load, to the projected area of the hardness impression:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} = \frac{P_{max}}{24.5h_c^2}. \quad (1)$$

The schematic representation of the load–displacement curve is depicted in Fig. 1.

The ISE is typically represented by plotting the hardness as a function of the indentation test force, or the resulting indentation size. This effect has been traditionally described through the application of Meyer's Law [8]:

$$P_{max} = Ah_c^n. \quad (2)$$

The n value that characterizes the curve of Eq. (2) is often referred to as the indentation size effect (ISE). This effect is especially apparent in hard, brittle ceramics at low indentation loads, in which n is significantly less than 2. When $n > 2$, the hardness increases with an increase in the applied load. When $n = 2$, the hardness is independent of the applied load and P_{max} is given by Kick's Law [9]:

$$P_{max} = A * h_c^2. \quad (3)$$

2.1. The elastic recovery model

This model is based on the elastic recovery of the material when the indenter is removed from the surface. The elastic recovery of the

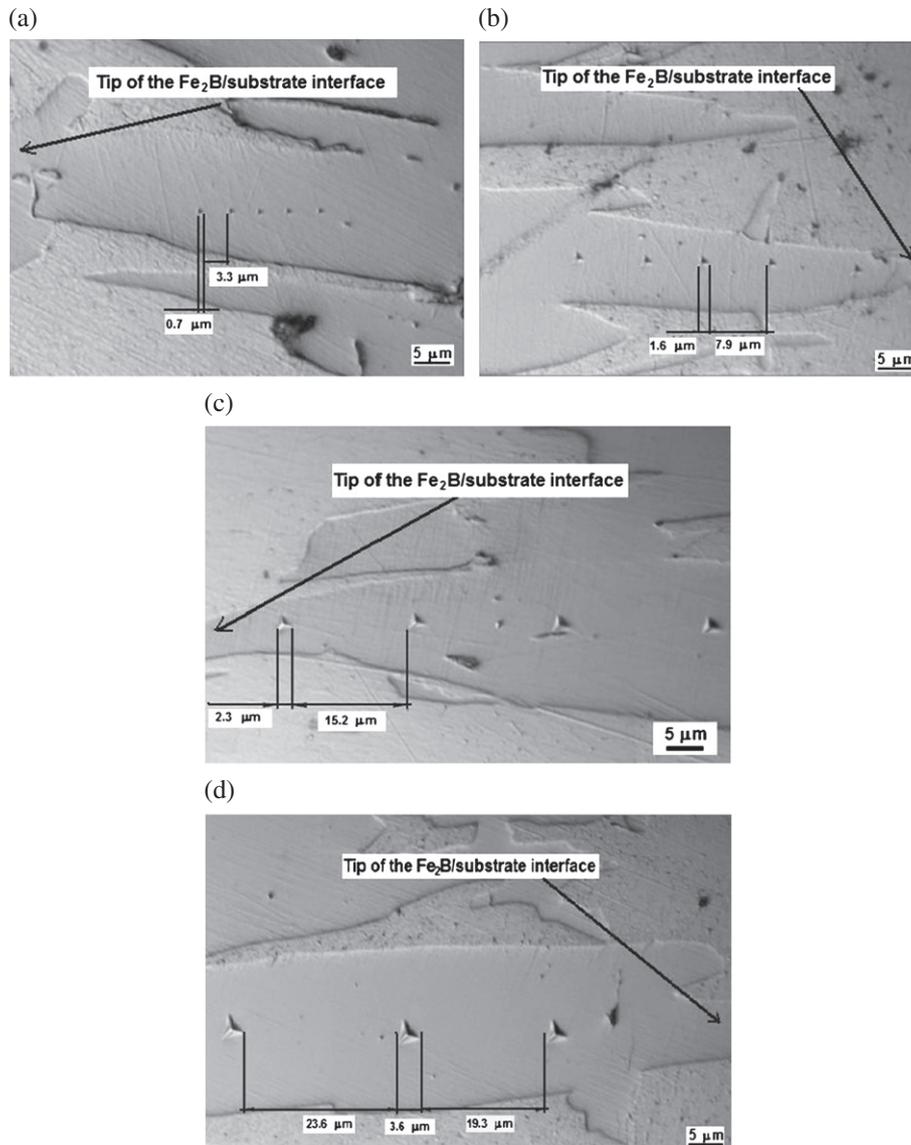


Fig. 3. Berkovich nanoindentation marks in the tips of AISI 1018 steel boriding at a temperature of 1273 K with 8 h of exposure with applied loads of: (a) 10 mN, (b) 25 mN, (c) 50 mN, (d) 100 mN, (e) 200 mN, (f) 300 mN, (g) 400 mN and (h) 500 mN. h_{max} was in the range of 151.5 nm (10 mN) to 1323.4 nm (500 mN).

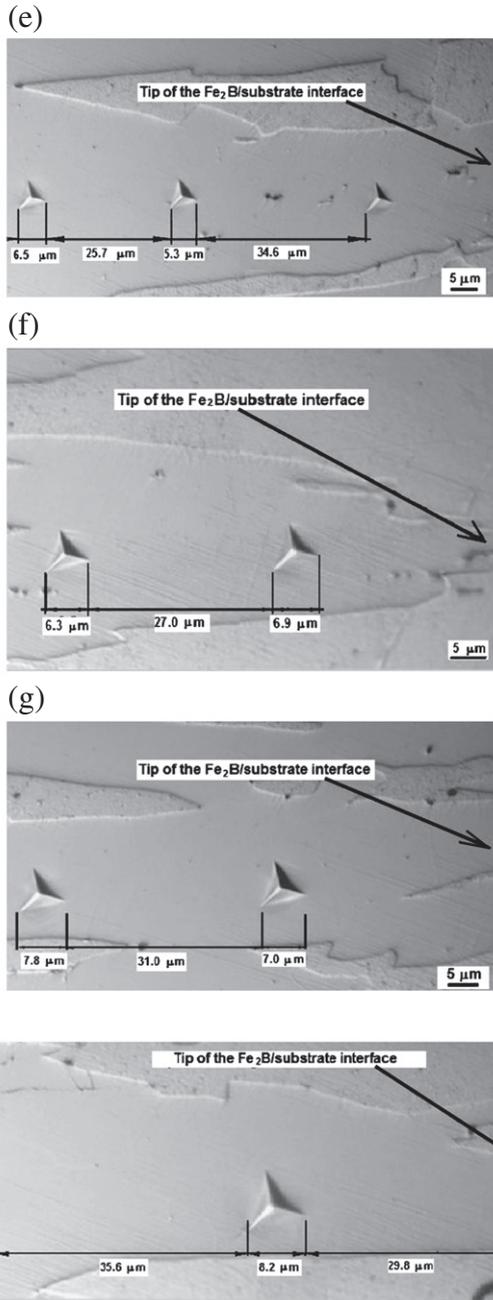


Fig. 3 (continued).

indenter indicates that the indentation size should be reduced by a certain degree [10–12]. Therefore, it is necessary to correct the measured indentation size with a revised term to obtain the true hardness, as shown in the following equation:

$$H_0 = k \frac{P_{max}}{(h_c + h_0)^2} \quad (4)$$

Thus, Eq. (4) can be modified as follows:

$$P_{max}^{1/2} = \chi^{1/2} h_c + \chi^{1/2} h_0 \quad (5)$$

where $\chi = H_0/k$. From the plot of $P_{max}^{1/2}$ versus h_c , h_0 and χ can be estimated.

3. Experimental procedure

3.1. Boriding treatment

Commercial AISI 1018 steels were sectioned into cubic samples with dimensions of 10×10×10 mm. The samples were embedded in a closed, cylindrical case (AISI 304L) containing a B₄C Durborid fresh powder mixture with a powder size of 50 μm. The Fe₂B layers on the surfaces of the steel samples were grown at 1193, 1243, and 1273 K for 4, 6, and 8 h. Boriding was accomplished by placing the container in a furnace in the absence of inert gases and the boriding time began when

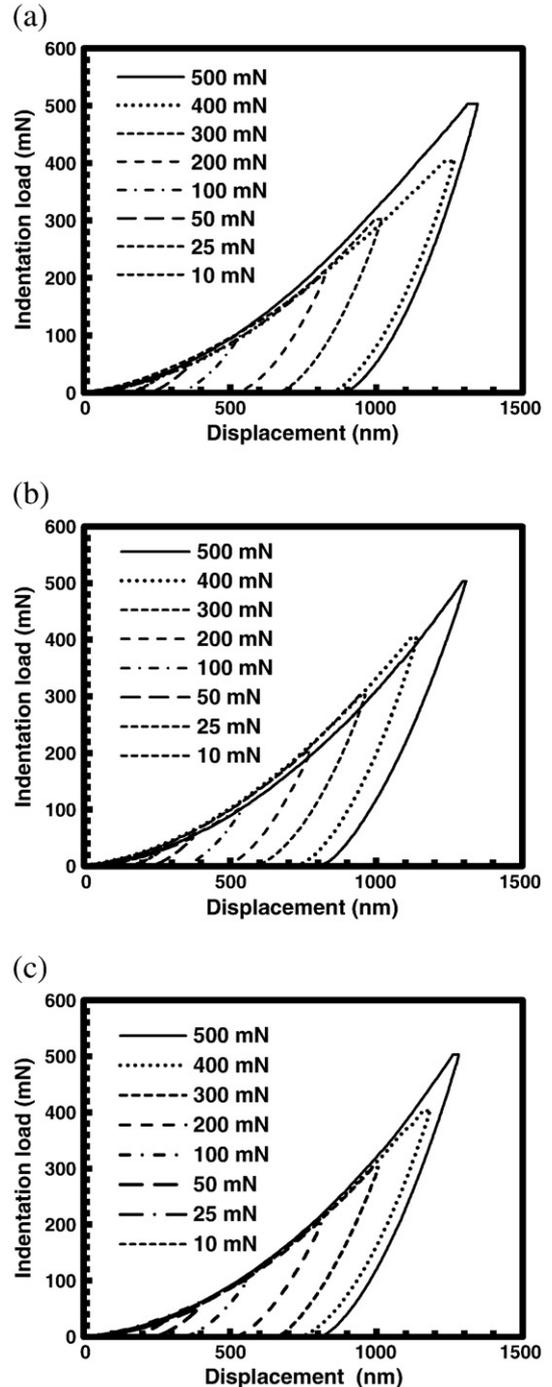


Fig. 4. Load–displacement curves obtained in the tips of the Fe₂B/substrate interface. Boriding temperatures of (a) 1193 K, (b) 1243 K and (c) 1273 K with 8 h of treatment.

the temperature of the furnace reached the boriding temperature. When the treatment was complete, the container was removed from the furnace and was slowly cooled to room temperature. Cross-sections of the samples were prepared for microscopic examinations by standard metallographic techniques using a metallurgical microscope (model GX51, Olympus). Twenty-five measurements were performed from a fixed reference on different sections of borided samples to determine the Fe_2B layer thickness, with the penetration depth being determined by selecting needles that reached the deepest into the substrate. The boriding of AISI 1018 steel is depicted in Fig. 2. The mean values of the Fe_2B layer thicknesses are shown in Table 1.

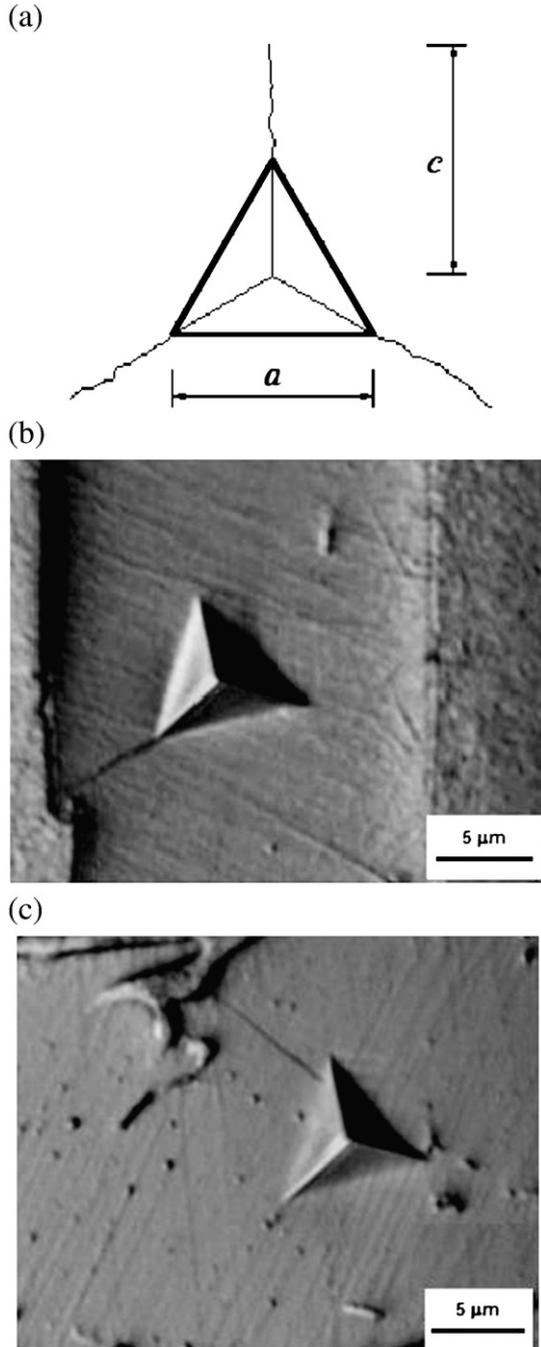


Fig. 5. (a) Schematic representation of the crack length formed at the corners of the Berkovich nanoindentation mark, (b) and (c) fracture nanoindentation obtained at 500 mN. Boriding conditions in (b) 1193 K with 6 h of exposure, in (c) 1243 K with 6 h of exposure.

3.2. Berkovich nanoindentation testing

Berkovich nanoindentation tests were conducted with a nano-hardness tester (TTX-NHT, CSM Instruments). The nanoindentations were made on the tips of the Fe_2B /substrate interface at different locations with loads ranging from 10 to 500 mN for the different boriding conditions of AISI 1018 steel (see Fig. 3). Specially, for the applied loads of 300, 400 and 500 mN, the indentation marks very close to the tip or at the Fe_2B /substrate interface were discarded. The distance between adjacent indentation marks was at least 4 times the diagonal-length mark, to ensure that the indentation marks would not

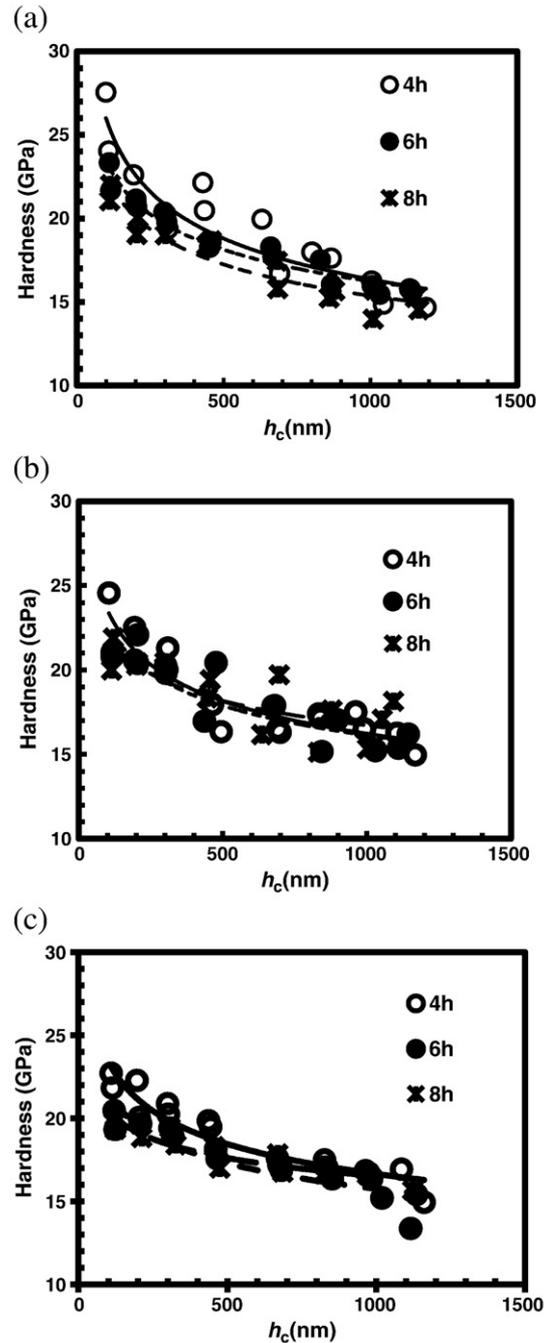


Fig. 6. The hardness behavior as a function of the contact depth obtained at the tips of the layer/substrate interface. Boriding temperatures of: (a) 1193 K, (b) 1243 K and (c) 1273 K.

interact with one another. For a particular load, five load-displacements curves were recorded automatically and analyzed according to the Oliver–Pharr procedure to assess the evolution of hardness and elastic modulus with increasing load and penetration depth. The Poisson's ratio of the Fe₂B layer was set to 0.3 [13]. Some results of the load-displacement curves are presented in Fig. 4. In addition, with the applied loads, cracks were generated in the surrounding areas of the indentations to determine the fracture toughness and residual stresses [14] in the tips of the Fe₂B/substrate interface according to:

$$\frac{P_{\max} \chi_t}{c^{3/2}} = K_{IC} - 2\sigma(c/\pi)^{1/2} \quad (6)$$

where $\chi_t = 0.016(E/H)^{1/2}$ for a Berkovich indenter (see [15] and references therein). The applied loads were determined while considering the exposure times for each boriding temperature. Without considering loads from 10 to 100 mN, cracking occurred at the corners of the nanoindentation sites for some of the applied loads. The hardness-to-modulus ratio E/H can be obtained directly from the load-displacement curves presented in Fig. 4. Because P_{\max} , c , E and H are all experimentally obtainable from the indentation test, plotting $\frac{P_{\max} \chi_t}{c^{3/2}}$ against $2(c/\pi)^{1/2}$ yields a straight line, with K_{IC} as the intercept with the ordinate axis and σ as the slope. The crack length and the diagonal-length mark were observed in the nanoindentation tester at 1000 \times and were measured with the aid of the ModelX Software from CSM Instruments, as shown in Fig. 5.

4. Results and discussions

The diffusion of boron through the Fe₂B layer is strongly anisotropic, as stated by Brakman et al. [16]. Consequently, jagged interfaces occurred between the steel and the boride layer. Ninham and Hutchings [17] suggested that the columnar nature of the coating interface is caused by dendritic “side arm” growth similar to that during the solidification process of many metallic systems. In low-carbon steels, the boride may “break through” the band of impurities in some places, which allows rapid local boride growth and results in the characteristic saw-toothed interface. A different mechanism indicated that local high stress fields and lattice distortions near the tips of the first acicular nuclei of reaction products could be responsible for the columnar growth of borides [18]. Furthermore, boron has been reported to diffuse most rapidly along the [001] direction because of the tendency of boride crystals to grow along the direction of minimum resistance causing the columnarity of the Fe₂B/substrate interface [19].

The indentation hardness values at the tips of the Fe₂B/substrate interface were plotted as a function of the indentation depth for the different experimental conditions of AISI 1018 borided steels with a constant growth texture in the [001] direction. The results presented in Fig. 6 show that the hardness varied when the contact depth increased. The contact depth was clearly a function of the applied load. Furthermore, the behavior of the applied load against the contact depth was plotted according to Meyer's Law (Eq. (2)), as shown in Fig. 7. The results of the linear regression, summarized in Table 2, corroborated that the values of n were less than two, which confirmed the indentation size effect in the tips of the Fe₂B/steel interface. Explanations for the indentation size effect are all related to the small size of the indentation (typically 1 to 10 μm) and to the intrinsic structural factors of the tested specimens (see [20] and references therein).

The results obtained from the elastic recovery model based on the plots of $P_{\max}^{1/2}$ against h_c drawn in Fig. 8 indicate a high correlation factor. In addition, the best-fit values of the correction factor in the indentation size and the parameter χ are shown in Table 3. These parameters were likely dependent on the boriding conditions, i.e., temperature and exposure time. The correction factor should be

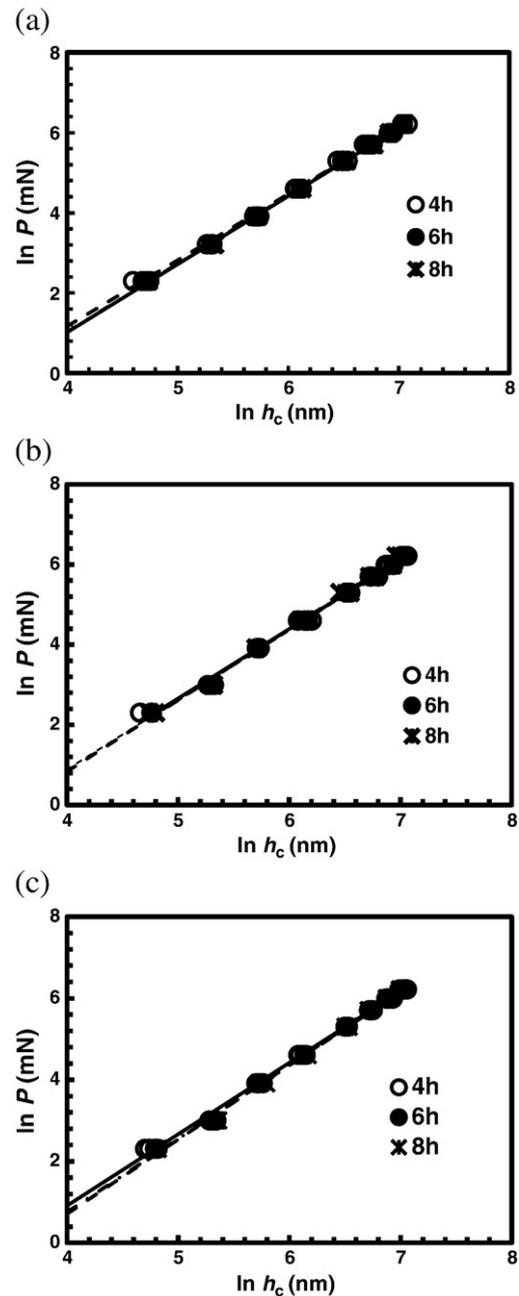


Fig. 7. The applied load against the contact depth at the tips of the Fe₂B/substrate interface. Boriding temperatures of: (a) 1193 K, (b) 1243 K and (c) 1273 K.

Table 2

Best fit-values of the parameters in Eq. (2) for different boriding conditions on AISI 1018 steel.

Temperature (K)	Time (h)	n	A (mN/nm ^{n}) ($\times 10^{-4}$)	Correlation factor (R^2)
1193	4	1.648	4.4	0.9970
	6	1.702	3.06	0.9992
	8	1.697	3.11	0.9994
1243	4	1.73	2.41	0.9942
	6	1.74	2.28	0.9969
	8	1.78	1.87	0.9956
1273	4	1.73	2.3	0.9917
	6	1.8	1.6	0.9975
	8	1.82	1.4	0.9974

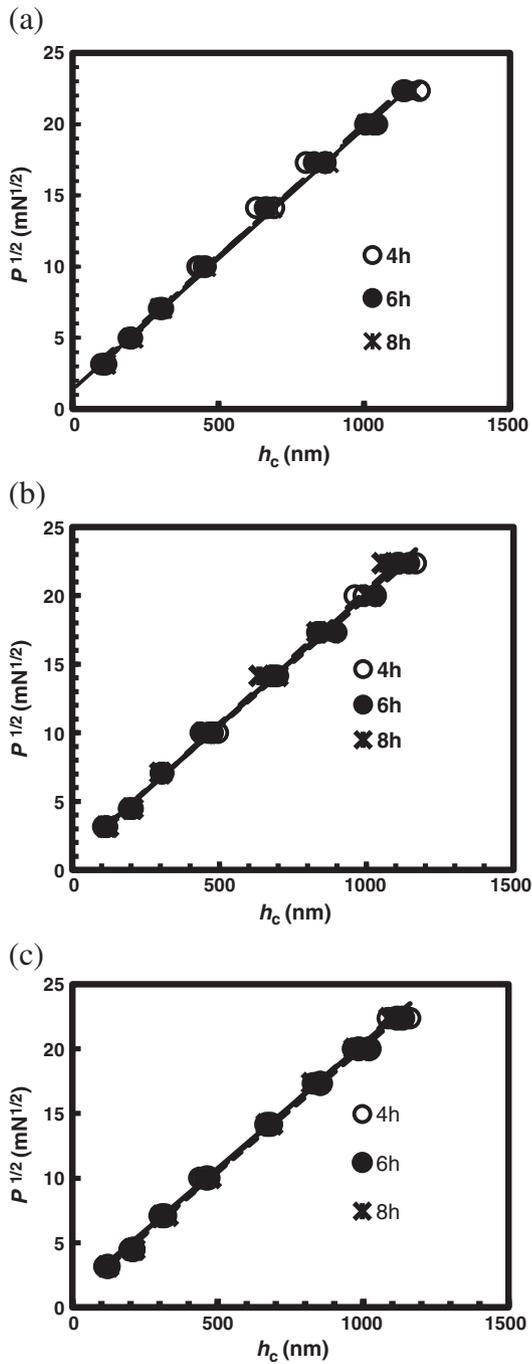


Fig. 8. The elastic recovery model applied in the tips of the Fe₂B/substrate interface. Boriding temperatures of: (a) 1193 K, (b) 1243 K, (c) 1273 K.

Table 3
Parameters of the elastic recovery model obtained at the tips of the Fe₂B/substrate interface.

Temperature (K)	Time (h)	χ (mN/nm ²)($\times 10^{-4}$)	h_0 (nm)	H_0 (GPa)	Correlation factor (R ²)
1193	4	3.24	93	13.22	0.9945
	6	3.24	75.3	13.22	0.9984
	8	3.24	76.7	13.22	0.9995
1243	4	3.61	49.9	14.73	0.9969
	6	3.5	60.43	14.27	0.9968
	8	3.61	48.45	14.73	0.9949
1273	4	3.61	55.95	14.73	0.9966
	6	3.61	45.31	14.73	0.9985
	8	3.61	33.83	14.27	0.9986

positive because the elastic recovery would result in a smaller indentation size, which was likely caused by the formation of new plastic deformation bands and the blunting of the indenter tip [21]. The apparent hardness or true hardness values at the tips of the Fe₂B/substrate interface were obtained directly from Eq. (4) and were in the range of 13.2 GPa at the boriding temperature of 1193 K with 4 h of exposure to 14.7 GPa at 1273 K with 8 h of exposure.

The structural and phase transformations in the surface of AISI borided steel were accompanied by changes in specific volume, which led to residual stresses [22]. The magnitude and distribution of residual stresses depended, to a considerable extent, on the phase composition of the boride coating, the technique of the layer production and the process parameters [23]. The residual stresses were obtained from the slopes of the straight lines according to Eq. (6) (Fig. 9), in which the fracture toughness in the tips of the boride layer was the intercept with the ordinate axis. The nature of residual stresses estimated by nanoindentation in the tips of the layers was

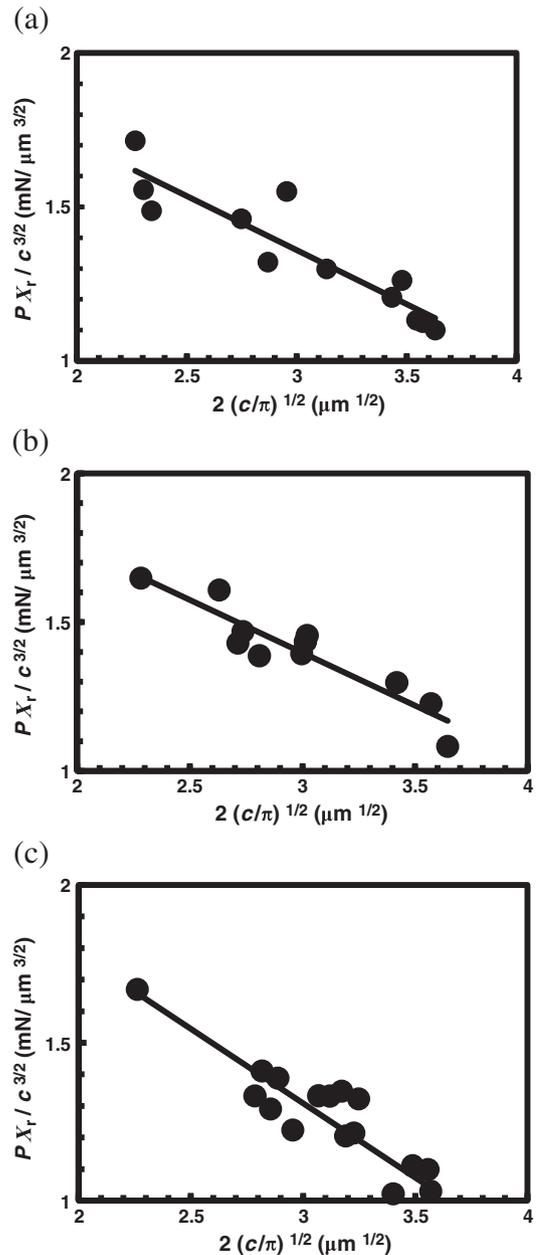


Fig. 9. Estimation of residual stresses and fracture toughness according to Eq. (6) in the tips of the Fe₂B/substrate interface. Boriding temperatures of: (a) 1193 K, (b) 1243 K, (c) 1273 K.

Table 4

Estimation of the residual stresses and fracture toughness achieved at the tips of the Fe₂B/substrate interface.

Temperature (K)	σ (MPa)	K_{IC} (MPa \sqrt{m})
1193	–351	2.41
1243	–355	2.46
1273	–471	2.72

compressive, and the stresses were in the range of 351 to 471 MPa. These results were compared with those obtained by Payne et al. [24] and Prummer et al. [25] in the Fe₂B layer using the synchrotron method and X-ray analysis, respectively. Their results of compressive residual stresses in the “pure zone” of the Fe₂B layer that formed at the surface of 1018 steel and pure Armco iron indicated that the stresses were between 237 and 250 MPa, respectively. The fracture toughness in the tips of the Fe₂B/substrate interface also appeared to remain constant at each boriding temperatures (Table 4), which was a reflection of the apparent surface crack length, the anisotropy of the E/H ratio calculated for the different loads, and pre-existing residual stresses [26]. The results of the fracture toughness were comparable to the values of ceramic materials, such as glass ceramic (2.4–4.2 MPa \sqrt{m}), TiO (2.5 MPa \sqrt{m}), TiB (6–8 MPa \sqrt{m}) and pure alumina (2.7–4.2 MPa \sqrt{m}) [27].

5. Conclusions

This work addressed the Berkovich nanoindentation responses in the tips of the Fe₂B/substrate interface obtained by boriding AISI 1018 steels at different temperatures and exposure times. The hardness measurements were dependent on the applied load and the ISE was represented using two traditional models. Furthermore, the apparent or true hardnesses obtained in the tips of the boride layer by the elastic recovery model were dependent on the boriding parameters. The reliability of the residual stresses and fracture toughness estimated at the tips of the interface using the nanoindentation

technique was witnessed by the reasonable agreement between the measured values and the values proposed in the literature.

Acknowledgements

This work was supported by research grant PIFUTP08-84 from the Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal in Mexico.

References

- [1] J.R. Davis, *Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics*, 1st ed. ASM International, Ohio, 2002.
- [2] I. Campos, O. Bautista, G. Ramírez, M. Islas, J. de la Parra, L. Zuñiga, *Appl. Surf. Sci.* 243 (2005) 431.
- [3] C. Martini, G. Palombarini, M. Carbucicchio, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 933.
- [4] G. Kartal, S. Timur, O.L. Eryilmaz, A. Erdemir, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1578.
- [5] O. Culha, M. Toparli, S. Sahin, T. Aksoy, *J. Mater. Process. Technol.* 206 (2008) 231.
- [6] O. Culha, M. Toparli, T. Aksoy, *Adv. Eng. Softw.* 40 (2009) 1140.
- [7] J.B. Quinn, G.D. Quinn, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 4331.
- [8] J. Gong, J. Wu, Z. Guan, *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998) 473.
- [9] W. Zewen, J. Wanqi, *Mater. Sci. Eng. A* 452–453 (2007) 508.
- [10] M. Atkinson, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 1728.
- [11] M.L. Tarkanian, J.P. Neumann, L. Raymond, in: J.H. Westbrook, H. Conrad (Eds.), *The Science of Hardness Testing and its Research Applications*, 1st ed., ASM International, Ohio, 1973, p. 187.
- [12] Z. Peng, J. Gong, H. Miao, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2193.
- [13] N. Frantzevich, F.F. Voronov, S.A. Bakuta, *Elastic Constants and Elastic Modulus for Metals and Non-metals: Handbook*, 1st ed. Naukova Dumka Press, Kiev, 1982.
- [14] D.B. Marshall, B.R. Lawn, *J. Am. Ceram. Soc.* 60 (1977) 86.
- [15] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 74.
- [16] C.M. Brakman, A.W.J. Gommers, E.J. Mittemeijer, *J. Mater. Res.* 4 (1989) 1354.
- [17] A.J. Ninham, I.M. Hutchings, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 2827.
- [18] M. Carbucicchio, L. Bardani, G. Sambogna, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 1483.
- [19] G. Palombarini, M. Carbucicchio, *J. Mater. Sci. Lett.* 3 (1984) 791.
- [20] A. Iost, R. Bigot, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 3573.
- [21] O. Sahin, O. Ozun, U. Kolemen, N. Ucar, *Mater. Charact.* 59 (2008) 729.
- [22] I.S. Dukarevich, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov* 10 (1968) 16.
- [23] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, N. López-Perrusquia, A. Meneses-Amador, R. Escobar-Galindo, J. Martínez-Trinidad, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2372.
- [24] J.A. Payne, R.S. Petrova, H.J. White, A. Chauhan, J. Bai, *J. Mater. Eng. Perform.* 17 (2008) 730.
- [25] R. Prummer, W. Pfeiffer, *J. Less Common Met.* 117 (1986) 411.
- [26] I. Campos, R. Rosas, U. Figueroa, C. VillaVelázquez, A. Meneses, A. Guevara, *Mater. Sci. Eng. A* 488 (2008) 562.
- [27] I. Ozbek, C. Bindal, *Surf. Coat. Technol.* 154 (2002) 14.



El Gobierno del Distrito Federal

OTORGA EL PREMIO DE INGENIERÍA
DE LA CIUDAD DE MÉXICO 2011

A:

Claudio López García

TERCER LUGAR EN LA CATEGORÍA DE:

*Estudiantes o Egresados de Ingeniería de Nivel Posgrado
en el área de Ingeniería Industrial
en la modalidad de equipo*

**“POR UNA CIUDAD TECNOLÓGICA
Y DEL CONOCIMIENTO”**


Lic. Marcelo Ebrard Casaubon
Jefe de Gobierno del Distrito Federal

