



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**UN MODELO MATEMÁTICO APLICADO AL PROCESO DE  
RECOCIDO POR DIFUSIÓN EN ACEROS BORURADOS AISI 1045**

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

PRESENTA:  
**ING. JONATHAN GARCÍA UBALDO**

DIRECTOR DE TESIS:  
**DR. IVÁN ENRIQUE CAMPOS SILVA**



CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE 2016



Un modelo matemático aplicado al proceso de recocido por  
difusión en aceros borurados AISI 1045



## DEDICATORIAS

*Para quienes me cuidaron, motivaron y dieron las herramientas  
para ser feliz y alcanzar mis metas. Sin ustedes no podría  
haber logrado esto. Siempre tendrán mi  
amor y agradecimiento.*

*Mis papás Candelaria Ubaldo Corona y Miguel Raymundo García Campos*



## AGRADECIMIENTOS

A **Dios**, por darme el cuerpo, la mente y el alma para vivir libremente en el mundo que él creó.

Al **Dr. Iván Enrique Campos Silva**, por permitirme trabajar con él, darme las herramientas para realizar este trabajo de investigación, por sus enseñanzas, su disposición en todo momento y por la confianza que depositó en mí. Muchas gracias.

Al **Instituto Politécnico Nacional** y a la **SEPI-ESIME Zacatenco**, por abrirme las puertas para realizar un posgrado.

Al **Grupo Ingeniería de Superficies, GIS<sup>®</sup>**, donde siempre encontré apoyo, tanto de estudiantes, como de profesores.

Al **CONACYT** por el apoyo económico que me brindó durante la realización de mi posgrado.

Al **Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, campus Estado de México**, por permitirme hacer uso de sus equipos para obtener las micrografías por microscopía electrónica de barrido presentadas en este trabajo.

Al **Dr. Rafael Carrera Espinoza**, por sus consejos, tiempo y apoyo para la realización del trabajo metalográfico y la obtención de las micrografías por microscopía electrónica de barrido presentadas en este trabajo.

Al **Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN**, por permitirme hacer uso de sus equipos para obtener los patrones de difracción de rayos X presentados en este trabajo.

A mis amigos y compañeros de posgrado: **Isaí Hernández, Olivier Franco y Raúl Ramírez**, de quienes recibí apoyo, consejo y con quienes compartí gratas experiencias.



## ÍNDICE

Lista de figuras	III
Lista de tablas	V
Resumen	VI
Abstract	VII
Antecedentes	VIII
Justificación	X
Objetivo general	XI
Objetivos específicos	XI
Metodología	XII
<b>CAPITULO I. BORURIZACIÓN EN CAJA PARA ACEROS AL CARBONO</b>	
1.1 Introducción	1
1.2 Borurización	2
1.2.1 Métodos de borurización	2
1.2.2 Borurización en caja	3
1.2.3 Agentes borurantes	3
1.2.4 Estructura de la capa borurada	4
1.3 Proceso de Recocido por Difusión	8
<b>CAPITULO II. MODELACIÓN MATEMÁTICA DEL PROCESO DE RECOCIDO POR DIFUSIÓN</b>	
2.1 Introducción	9
2.2 Estimación de los coeficientes de difusión de boro en las fases FeB y Fe <sub>2</sub> B	9



2.3 Modelo de difusión aplicado al Proceso de Recocido por Difusión	11
<b>CAPITULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Introducción	15
3.2 Proceso de borurización	16
3.3 Proceso de Recocido por Difusión	17
3.4 Preparación metalográfica	18
3.5 Microscopia óptica	18
3.6 Microscopia electrónica de barrido	20
3.7 Caracterización fisico-química por difracción de rayos X	21
<b>CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>	
4.1 Proceso de Borurización	22
4.2 Proceso de Recocido por Difusión	24
4.2.1 Estimación del tiempo requerido para disolver la fase FeB de la capa borurada	24
4.2.2 Caracterización fisico-química por difracción de rayos X	27
4.2.3 Evolución de las fases FeB y Fe <sub>2</sub> B durante el PRD	28
Conclusiones	33
Perspectivas de trabajo	34
Referencias	35



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Micrografía óptica de la capa formada en un acero borurado AISI 316 L (Campos y cols., 2016)	6
Figura 1.2 Tipos de capas boruradas (Modificado de Matushka, 1980)	6
Figura 1.3 Micrografía óptica de la capa formada en un acero borurado AISI 1045	7
Figura 2.1 Perfil de concentración de boro a lo largo de las fases FeB y Fe <sub>2</sub> B durante el PRD (Modificada de Campos y cols., 2017)	11
Figura 3.1 Cortadora de precisión Leco VC-50, equipo perteneciente al Grupo Ingeniería de Superficies, GIS <sup>®</sup> , del IPN	16
Figura 3.2 Contenedor de acero AISI 304 (mm)	17
Figura 3.3 Microscopio óptico Olympus GX51, equipo perteneciente al Grupo Ingeniería de Superficies, GIS <sup>®</sup> , del IPN	19
Figura 3.4 Criterio de medición para las fases FeB y Fe <sub>2</sub> B obtenidas de los procesos de borurización y recocido por difusión	19
Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6460LV, equipo perteneciente al Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Estado de México	20
Figura 3.6 Difractómetro de rayos X X'Pert PRO PANalytical, equipo perteneciente al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN	21
Figura 4.1 Micrografías de la capa borurada obtenida del proceso de borurización en el acero AISI 1045 a tiempos de exposición de a) 4 h, b) 6 h y c) 8 h	22
Figura 4.2 Micrografías de la capa obtenida en el acero AISI 1045 sometido al proceso de borurización durante 4 h y al PRD durante a) 1 h, b) 2 h y c) 2.4 h	25
Figura 4.3 Micrografías de la capa obtenida en el acero AISI 1045 sometido al proceso de borurización durante 6 h y al PRD durante a) 4 h, b) 4.8 h y c) 5.8 h	26
Figura 4.4 Micrografías de la capa obtenida en el acero AISI 1045	



sometido al proceso de borurización durante 8 h y al PRD durante a) 4 h, b) 6 h y c) 8.8 h	27
Figura 4.5 Patrones de difracción obtenidos en la superficie de un acero borurado AISI 1045 durante 8 h a) sin PRD y b) sometido al PRD durante 8.8 h	28
Figura 4.6 Evolución de $l$ y $u$ en función del tiempo de exposición al PRD	29
Figura 4.7 Comportamiento de $l'(t)$ en función de la reducción de la fase FeB ( $\Delta u$ ) para los distintos tiempos de PRD. El PRD fue realizado en probetas de acero AISI 1045 boruradas durante los tiempos de exposición de: a) 4 h, b) 6 h y c) 8 h	31



## LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Tiempos de exposición aplicados durante el proceso de recocido por difusión en el acero borurado AISI 1045	18
Tabla 4.1 Espesores de las fases FeB y Fe <sub>2</sub> B obtenidos del proceso de borurización a 1173 K	23
Tabla 4.2 Tiempos estimados de exposición al PRD para eliminar la fase FeB de la capa borurada	24
Tabla 4.3 Velocidades interfaciales durante el PRD en el acero borurado AISI 1045	30
Tabla 4.4 Crecimiento de la fase Fe <sub>2</sub> B después del PRD	32



## RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la evolución de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B durante el proceso de recocido por difusión (PRD). Primero, se realizó el proceso de borurado en caja para la formación de la capa bifásica FeB/Fe<sub>2</sub>B en un acero AISI 1045 a una temperatura de 1173 K con diferentes tiempos de exposición. Se estimó el coeficiente de difusión del boro en la fase Fe<sub>2</sub>B de acuerdo a las ecuaciones de balance de masa en las interfaces de crecimiento. Además, el PRD se realizó en muestras boruradas obtenidas a 1173 K con 4, 6 y 8 h de exposición usando una atmósfera de SiC, y considerando los valores teóricos del tiempo de recocido propuestos por el modelo presentado. La evolución de las capas boruradas se representó en las velocidades interfaciales en FeB/Fe<sub>2</sub>B y Fe<sub>2</sub>B/sustrato, y en la relación entre el crecimiento de la fase Fe<sub>2</sub>B a expensas de la fase FeB.



## ABSTRACT

New results about the evolution of the FeB-Fe<sub>2</sub>B layers during a diffusion annealing process (DAP) are presented in this work. First, the growth of the boride layers over the surface of an AISI 1045 steel was developed by means of the powder-pack boriding process (PPBP) at temperature of 1173 K with different exposure times. The boron diffusion coefficient in the Fe<sub>2</sub>B was estimated according to the mass balance equations on the growth interphases. Moreover, the DAP was conducted on borided samples obtained at 1173 K with 4-8 h of exposure using a SiC atmosphere, and considering the theoretical values of annealing times proposed by the extended model. The evolution of the boride layer microstructure was represented by the interphase velocities of the FeB/Fe<sub>2</sub>B and Fe<sub>2</sub>B/substrate, and the relationships between the growth of the Fe<sub>2</sub>B at the expense of the FeB layer for the applied range of annealing times.



## ANTECEDENTES

Desde que Moissan sugirió en 1895 que el acero debería ser borurado, se ha hecho extensa investigación en esta área para la producción de capas superficiales formadas en la superficie del acero con alta dureza y resistencia al desgaste, debido a las aplicaciones técnicas e industriales de materiales con estas propiedades (Campos y Rodríguez, 2015).

Campos y cols. (2005) propusieron un modelo matemático que describe la cinética de crecimiento de capas monofásicas  $Fe_2B$ . El coeficiente de difusión del boro en la fase  $Fe_2B$  fue determinado por una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento. En este modelo se considera que la difusión del boro ocurre unidireccionalmente sobre la capa borurada.

Posteriormente, Campos y cols. (2010) desarrollaron un modelo para evaluar la cinética de crecimiento de capas bifásicas  $FeB/Fe_2B$ . En este modelo los coeficientes de difusión del boro en ambas fases se determinan a partir de ecuaciones de balance de masa en las interfaces de crecimiento y la aplicación de la primera ley de Fick, considerando las ecuaciones de crecimiento parabólico de las capas superficiales.

Debido a las ventajas que representa una capa monofásica sobre una bifásica, la investigación para obtener capas monofásicas ha ido en aumento. Tal es el caso de Kartal y cols. (2011), que propusieron un método para la eliminación de la fase  $FeB$  a través del proceso de recocido por difusión. Inicialmente, para generar la capa bifásica expusieron muestras de acero AISI 1018 a una densidad de corriente de  $200 \text{ mA/cm}^2$  en un electrolito fundido (90% de bórax y 10% de  $Na_2CO_3$ ) durante 15 min a una temperatura de 1223 K. En seguida, se detuvo el suministro eléctrico dejando las probetas en el baño de sales durante 45 min. El resultado fue una capa monofásica de  $Fe_2B$  de  $75 \text{ }\mu\text{m}$  de espesor.

Kulka y cols. (2013) boruraron muestras de hierro puro en una atmosfera de  $H_2-BCl_3$  durante 240 min a una temperatura de 1273 K, formando una capa con presencia de  $FeB$  y  $Fe_2B$ . Luego, para la disolución de la fase  $FeB$  de la capa borurada, detuvieron el



suministro del gas  $\text{BCl}_3$  y comenzaron con el proceso de recocido por difusión dejando las probetas en la atmósfera de  $\text{H}_2$  de 2 a 10 h a 1173 K. Después del proceso, la fase FeB fue disuelta dejando una capa monofásica de solo  $\text{Fe}_2\text{B}$ . En esta publicación se presentó un modelo de difusión para describir la cinética de las fases FeB y  $\text{Fe}_2\text{B}$  durante el proceso de recocido por difusión, con el que se estimó el tiempo de exposición requerido para disolver la fase FeB. Sin embargo, de acuerdo a los resultados experimentales, la fase FeB se disolvió después de 4 h de exposición al proceso de recocido por difusión, frente a las 0.97 h que se habían estimado con el modelo de difusión presentado.

Campos y cols. (2013) evaluaron la dureza, módulo de Young y tenacidad a la fractura antes y después del proceso de recocido por difusión en probetas de acero AISI 1045 previamente boruradas. Las probetas fueron boruradas por empaquetamiento en polvo en una mezcla con  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{KBF}_4$  y SiC durante 8, 10 y 12 h a una temperatura de 1223 K. Después de realizar la evaluación mecánica de las probetas boruradas, se sometieron al proceso de recocido por difusión empaquetándolas en polvo de SiC durante 8 h a 1273 K. Después del PRD la tenacidad a la fractura de la capa monofásica se incrementó un 50% con respecto a la capa bifásica.



## JUSTIFICACIÓN

Una gran cantidad de aplicaciones industriales, médicas, militares y de transporte, requieren máquinas y herramientas con componentes mecánicos resistentes a la corrosión y al desgaste. Al incrementar estas propiedades en los materiales se reducen los costos por producción, mantenimiento, tiempos muertos y adquisición de materia prima. Esto representa un beneficio económico para los distintos sectores involucrados.

El borurado es un tratamiento termoquímico utilizado para mejorar las propiedades mecánicas superficiales en los materiales metálicos. Dependiendo de las condiciones del tratamiento, el resultado puede ser una capa monofásica  $Fe_2B$  o bifásica  $FeB/Fe_2B$ . Para aplicaciones mecánicas no es recomendable la presencia de la fase  $FeB$ . Su alto coeficiente de expansión térmica crea esfuerzos residuales térmicos tensiles durante el enfriamiento, y grietas paralelas en la capa (Kartal y cols., 2011).

Una de las técnicas para la obtención de capas monofásicas es el Proceso de Recocido por Difusión (PRD), siendo este un proceso posterior al borurado. Campos y cols. (2013) estudiaron el comportamiento mecánico de probetas de acero borurado AISI 1045 después del PRD, reportando un incremento en la tenacidad a la fractura y en la resistencia adhesiva del sistema capa/sustrato frente a las probetas boruradas con capa bifásica (Campos y cols., 2016).

Los beneficios del PRD son evidentes, pero también se necesitan conocer las condiciones necesarias para aplicar el tratamiento tales como temperatura, medio borurante y tiempo de exposición, con el fin de hacer eficiente su aplicación. Se puede describir la cinética del proceso a través de un modelo matemático, que permita conocer estos factores.



## OBJETIVO GENERAL

Realizar el Proceso de Recocido por Difusión (PRD) en un acero borurado AISI 1045 a una temperatura de 1173 K y tiempos estimados considerando un modelo de difusión, para determinar la evolución y disolución de la fase FeB de la capa borurada

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Aplicar el tratamiento termoquímico de borurización en polvo en un acero AISI 1045, a una temperatura de 1173 K durante 4, 6 y 8 h, mediante la técnica de empaquetamiento en polvo para la formación de la capa bifásica FeB/Fe<sub>2</sub>B.
- Utilizar los espesores de capa y el coeficiente de difusión del boro en la fase Fe<sub>2</sub>B, obtenidos del proceso de borurización, en un modelo matemático de difusión para estimar el tiempo de exposición al PRD requerido para disolver la fase FeB de la capa borurada.
- Aplicar el PRD a un acero borurado AISI 1045, a una temperatura de 1173 K y los tiempos de tratamiento obtenidos numéricamente para evaluar la disolución gradual y total de la fase FeB.
- Aplicar un ensayo de difracción de rayos X en el acero borurado AISI 1045 sometido al PRD para corroborar la disolución total de la fase FeB.
- Aplicar el PRD en un acero borurado AISI 1045, a una temperatura de 1173 K y tiempos menores a los estimados numéricamente para analizar el comportamiento del crecimiento de la fase Fe<sub>2</sub>B a expensas de la FeB.



## METODOLOGÍA

La metodología utilizada para este trabajo de investigación consistió en lo siguiente:

- a) Realización del tratamiento termoquímico de borurización en muestras de acero AISI 1045. La borurización se realizó por empaquetamiento en polvo con una mezcla compuesta de 70% SiC, 20% de B<sub>4</sub>C y 10 % de KBF<sub>4</sub>, en contenedores cilíndricos de acero AISI 304, a una temperatura de 1173 K y tiempos de 4, 6 y 8 h en un horno Lindberg/Blue M.
- b) Medición de las fases FeB/Fe<sub>2</sub>B en muestras de acero AISI 1045 borurado, utilizando un microscopio óptico marca Olympus GX51 y un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6360LV para la obtención de las imágenes y el analizador de imágenes Image Pro-Plus V6 para la medición de las fases.
- c) Estimación del tiempo de tratamiento necesario para la disolución total de la fase FeB en las probetas de acero borurado AISI 1045. Este tiempo fue estimado utilizando los espesores de capa y el coeficiente de difusión del boro en la fase Fe<sub>2</sub>B obtenidos del proceso de borurización considerando un modelo de difusión aplicado al PRD, el cual está basado en ecuaciones de balance de masa y la aplicación de la primera ley de Fick.
- d) Análisis de la muestra de acero AISI 1045 sometida al proceso de borurado durante 8 h y posteriormente al PRD durante 8.9 h, mediante difracción de rayos X para verificar la eliminación de la fase FeB. Este ensayo se realizó en el difractómetro X'Pert PRO PANalytical utilizando radiación con lámpara de cobalto (CoK<sub>α</sub>) y una longitud de onda de 1.79 Å.
- e) Realización del PRD en las probetas de acero borurado AISI 1045. El proceso se realizó a una temperatura de 1173 K y los tiempos estimados con el modelo de difusión para disolver la fase FeB. Adicionalmente se realizó el PRD a tiempos menores al requerido para disolver la fase FeB, para observar la evolución de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B durante el PRD. El tratamiento se realizó por



empaquetamiento en polvo de SiC de tamaño de partícula de 12  $\mu\text{m}$ , en un horno Lindberg/Blue M.

- f) Medición de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B en las muestras de acero AISI 1045 borurado y sometidas posteriormente al PRD, utilizando un microscopio óptico marca Olympus GX51 y un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6360LV para la obtención de las imágenes y el analizador de imágenes Image Pro-Plus V6 para la medición de las fases.
- g) Estimación de la relación incremento/decremento de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B durante el PRD. Esta relación se obtuvo graficando la evolución de  $l$  (espesor de la capa total menos el espesor de la fase FeB) con respecto a la evolución de  $u$  (espesor de la fase FeB). Los resultados obtenidos se compararon con la relación que se estimó con el modelo de recocido por difusión:  $dl=1.83du$ .
- h) Estimación de las velocidades interfaciales. Las velocidades interfaciales se estimaron a partir de la evolución de  $l$  y  $u$  durante la aplicación del PRD en las muestras de acero borurado AISI 1045 a distintos tiempos de exposición hasta la disolución total de la fase FeB.



## CAPÍTULO

### I

## BORURIZACIÓN EN CAJA PARA ACEROS AL CARBONO

### 1.1 Introducción

Los tratamientos térmicos son técnicas, que a través del control en el calentamiento y enfriamiento de una aleación metálica, inducen transformaciones de fase, lo cual influye en sus propiedades mecánicas, tales como la dureza, ductilidad, tenacidad, resistencia al desgaste y a la corrosión. Estos tratamientos comprenden alteraciones microestructurales y cambios en las propiedades de la totalidad de la pieza tratada (Kalpakjian, 2008).

Ciertas aplicaciones requieren una superficie dura y resistente al desgaste, con un interior relativamente suave y tenaz (Avner, 1988). Endurecer completamente una pieza merma la tenacidad de la misma, una grieta pequeña en la superficie podría propagarse con rapidez provocando una falla total. Sin embargo, se pueden alterar las propiedades exclusivamente en la superficie de una aleación, a través de un tratamiento termoquímico (Kalpakjian, 2008).

Los tratamientos termoquímicos involucran la modificación química de la superficie de una aleación (Davis, 2002). Se basan en la transferencia de masa o difusión, un fenómeno de transporte por movimiento atómico (Callister, 2002). Básicamente son operaciones en las que el componente se calienta en una atmósfera que contiene



elementos (como carbono, nitrógeno o boro) que alteran su composición y microestructura (Kalpakjan, 2008).

## 1.2 Borurización

Uno de los tratamientos termoquímicos es la borurización. Este es un proceso de endurecimiento superficial, a través de la difusión de boro en la superficie de materiales metálicos, en el que se obtienen una o más fases intermetálicas. Este proceso se lleva a cabo por una reacción química entre un agente borurante y el sustrato involucrado, y se puede aplicar a una amplia variedad de materiales ferrosos y no ferrosos (Matushka, 1980; Davis, 2002).

### 1.2.1 Métodos de borurización

Se puede usar un medio líquido, sólido o gaseoso como agente borurante. Los métodos para difundir boro son:

- Borurización en caja: El medio borurante es un polvo sólido.
- Borurización en pasta: El medio borurante es una pasta rica en boro de base agua.
- Borurización en gas: El medio borurante es un gas rico en boro, como la mezcla  $(B_2H_6)-H_2$ .
- Borurización por plasma: El cual utiliza gases ricos en boro, pero es realizado a temperaturas menores a la borurización en gas.

De estos métodos sólo la aplicación de la borurización en polvo y pasta han sido comercialmente benéficos, aunque la investigación continúa en el desarrollo de la borurización por plasma (Davis, 2002).



### 1.2.2 Borurización en caja

La borurización en caja se realiza colocando las piezas a ser tratadas en el agente borurante, en un contenedor de acero resistente al calor. Las piezas deben ser cubiertas con el agente borurante con al menos 10 mm de espesor por lado y, para evitar el decaído, el contenedor se rellena con una capa de aproximadamente 100 mm de espesor, que debe ser apisonada (Matushka, 1980). Con esto se asegura que la borurización sea uniforme y que la formación de la capa borurada sólo sea influenciada por la actividad del agente borurante, la temperatura de tratamiento y el material a ser tratado (Davis, 2002).

El tratamiento térmico se puede llevar a cabo en hornos de distintos diseños (de cámara, de foso, etc.) siempre y cuando el perfil de temperatura sea constante en su interior, y que la desviación máxima sea de  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  de la temperatura requerida (Matushka, 1980).

Durante el calentamiento en horno, el boro se difunde en el metal formando la capa borurada (Davis, 2002). La borurización en polvo involucra una difusión de una fase sólida que, durante el proceso, resulta en la formación de una fase gaseosa (Matushka, 1980).

Después del tiempo suficiente a la temperatura de tratamiento, el contenedor se deja enfriar a temperatura ambiente, bajo condiciones libres de corrientes de aire. Las piezas también pueden ser enfriadas en el horno (Matushka, 1980).

### 1.2.3 Agentes borurantes

El agente borurante, o polvo, está compuesto de una fuente activa de boro, un relleno inerte y un activador (Davis, 2002).

Los compuestos donadores de boro pueden ser el boro amorfo (B), ferroboro (FeB) y carburo de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ). De estos el más viable es el carburo de boro, ya que el costo del boro amorfo es alto en comparación con otras sustancias donadoras de boro, y el ferroboro no está disponible comercialmente con el grado de pureza necesario.



Los activadores son utilizados para acelerar el inicio de la reacción química entre el agente borurante y el sustrato. Básicamente cualquier fluorato de boro puede utilizarse, pero se ha encontrado mayor efectividad en los fluoratos de boro alcalinos, como el tetrafluoroborato de sodio ( $\text{NaBF}_4$ ), el tetrafluoroborato de potasio ( $\text{KBF}_4$ ) y el tetrafluoroborato de amonio ( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ).

El carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ) es otro componente importante en el agente borurante. Entre otras cosas controla la cantidad de boro y previene el endurecimiento del agente borurante (Matushka, 1980).

Hay compañías que distribuyen comercialmente compuestos de boro, como los diferentes grados de Ekabor. La composición típica de las mezclas de polvo borurante comerciales es:

- 5%  $\text{B}_4\text{C}$ , 90%  $\text{SiC}$ , 5%  $\text{KBF}_4$ .
- 50%  $\text{B}_4\text{C}$ , 45%  $\text{SiC}$ , 5%  $\text{KBF}_4$ .
- 85%  $\text{B}_4\text{C}$ , 15%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- 95%  $\text{B}_4\text{C}$ , 5%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .
- 84%  $\text{B}_4\text{C}$ , 16%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Davis, 2002).

En el Grupo Ingeniería de Superficies, GIS<sup>®</sup>, del Instituto Politécnico Nacional, se desarrolló una mezcla borurante, compuesta de 20%  $\text{B}_4\text{C}$ , 70%  $\text{SiC}$  y 10%  $\text{KBF}_4$  (Carrera, 2014).

### 1.2.4 Estructura de la capa borurada

La profundidad, composición y morfología de la capa borurada depende del material a ser procesado, el potencial de boro del agente borurante, la temperatura y tiempo de tratamiento (Davis, 2002; Campos y Rodríguez, 2015).

El boro es muy soluble en metales de pequeño volumen atómico, como el hierro. Cuando la relación entre el metal y el boro es mayor a 2, los átomos de boro se separan tanto entre ellos que rompen sus enlaces, formando enlaces con los átomos del metal. Al



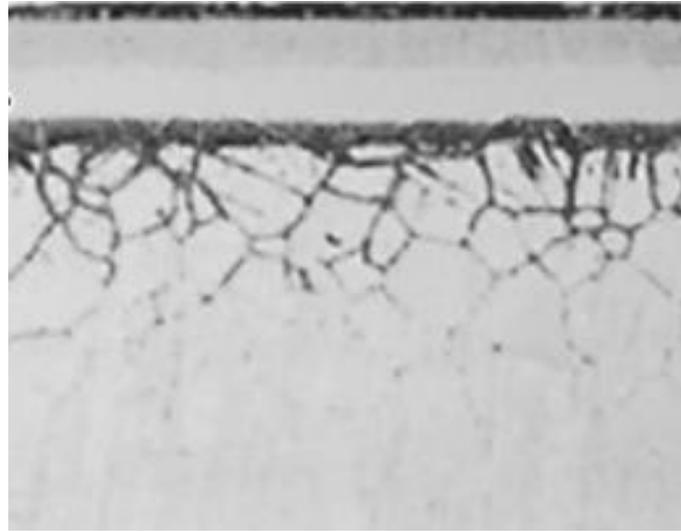
incrementar la concentración de boro, los átomos de boro se combinan primero en pares, después en cadenas en zigzag, cadenas ramificadas, cadenas dobles, redes hexagonales y finalmente en redes tridimensionales.

De acuerdo al diagrama de fase Fe-B, las fases en equilibrio son FeB con estructura cristalina ortorrómbica, Fe<sub>2</sub>B con estructura cristalina tetragonal, Fe<sub>3</sub>B con estructura cristalina ortorrómbica y FeB<sub>2</sub> con estructura cristalina hexagonal compacta. Por medio de microscopía óptica o electrónica únicamente las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B son visibles. La presencia de las fases Fe<sub>3</sub>B y FeB<sub>2</sub> en las capas boruradas se ha verificado utilizando espectroscopia por resonancia nuclear-gamma (Campos y Rodríguez, 2015).

La celda de la fase FeB está compuesta de 4 átomos de hierro y 4 átomos de boro. Los átomos de boro forman cadenas en zigzag en la dirección del eje c donde la distancia interatómica entre ellos es de 0.177 nm. La celda de la fase Fe<sub>2</sub>B está compuesta por 8 átomos de hierro y 4 átomos de boro (Matushka, 1980).

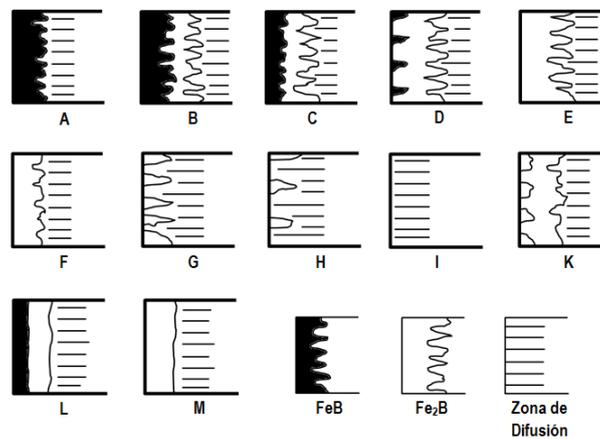
Dependiendo del potencial de boro del agente borurante se pueden formar capas monofásicas con solo presencia de Fe<sub>2</sub>B o bifásicas con la presencia de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B. Utilizando agentes borurantes de bajo potencial de boro se producen capas con solo Fe<sub>2</sub>B. La nucleación y crecimiento de la fase FeB en la superficie del acero ocurre a consecuencia de un alto potencial de boro y altas temperaturas.

La composición química del sustrato afecta la morfología y crecimiento de la capa borurada. El carbono no se disuelve significativamente en las fases de Fe-B. Durante la borurización, el carbono, así como otros elementos aleantes, pueden retardar el crecimiento de la capa borurada, por la formación de una barrera de difusión (Campos y Rodríguez, 2015). En aceros de alta aleación, el desarrollo de una interfase con picos boro/sustrato se suprime, formando una interfase semi-plana (Figura 1.1).



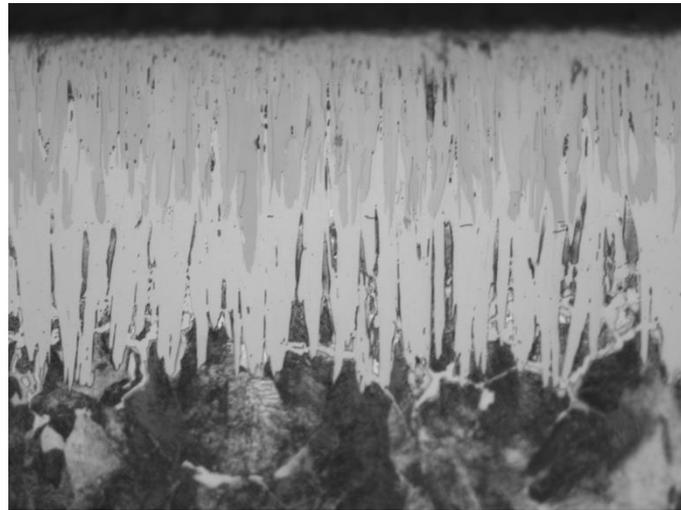
**Fig. 1.1 Micrografía óptica de la capa formada en un acero borurado AISI 316 L (Campos y cols., 2016)**

Kunst y Schaaber (1967) desarrollaron un sistema para evaluar las posibles capas que se forman en los materiales ferrosos (Figura 1.2).



**Fig. 1.2 Tipos de capas boruradas (Modificado de Matushka, 1980)**

En el caso del hierro puro, de los aceros de baja aleación y de bajo contenido de carbono, la morfología característica de las fases presentes en la capa es dentada o aserrada, y la interfase capa-sustrato es columnar (Figura 1.3) (Campos y Rodríguez, 2015).



**Fig. 1.3 Micrografía óptica de la capa formada en un acero borurado AISI 1045**

Esta morfología aserrada se atribuye a que durante el proceso de borurización, inicialmente se forman núcleos de boruro en la superficie del acero que después crecen hacia el espécimen. Las orientaciones de estos núcleos de boruro son aleatorias. El crecimiento preferencial de estos núcleos es en donde la densidad de átomos de boro es mayor, es decir, en la dirección cristalográfica [001]. Los grados de boruro que se encuentran con esta dirección cristalográfica perpendicular a la superficie crecen más rápido al estar alineados al gradiente de boro. El crecimiento de estos granos hacia otras direcciones es más lento y se suprime al encontrarse con otros granos.

La morfología dentada resulta en una excelente adherencia de la capa al material base, por lo que es preferida sobre una capa plana (Campos y Rodríguez, 2015).

La investigación de la tendencia de las capas de boruro, con presencia de las fases FeB/Fe<sub>2</sub>B, a agrietarse ha mostrado que los diferentes coeficientes de expansión de ambas fases y el sustrato son los responsables de esto. Durante el enfriamiento del proceso de borurización, se crean esfuerzos residuales térmicos tensiles en la fase FeB y esfuerzos residuales térmicos compresivos en la Fe<sub>2</sub>B por las deformaciones que sufren estos. En el caso de capas boruradas monofásicas difícilmente ocurren agrietamientos por los esfuerzos residuales térmicos (Matushka, 1980).



### 1.3 Proceso de Recocido por Difusión

Es posible remover la fase FeB de una capa bifásica, a través de un proceso conocido como recocido por difusión (PRD). Consiste en un tratamiento térmico en un medio inerte posterior al proceso de borurización, en el que la fase Fe<sub>2</sub>B crece a expensas de la fase FeB (Matushka, 1980; Fichtl, 1981; Campos y cols., 2017).

Distintos métodos y medios han sido utilizados para llevar a cabo la disolución de la fase FeB de una capa bifásica. Fichtl (1981) realizó el PRD en un acero inoxidable borurado durante 2 horas a 1273 K en gas argón. El resultado fue la transformación de la capa bifásica, que consistía de 20 μm de espesor de FeB y 10 μm de espesor de Fe<sub>2</sub>B, en una capa monofásica de aproximadamente 36 μm de espesor.

Matushka (1980) utilizó como medio inerte una mezcla de NaCl y KCl con oxígeno. Por otra parte Kartal y cols. (2011) realizaron la homogeneización de la capa borurada en un acero AISI 1018 utilizando un baño de sales, compuesto de una mezcla de bórax y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como medio diluyente.

Kulka y cols. (2013) realizaron el PRD en un hierro puro borurado, en un medio gaseoso compuesto de H<sub>2</sub>, en periodos de 2 a 10 h a 1173 K. El resultado fue la disolución de la fase FeB y el incremento en el espesor de la fase Fe<sub>2</sub>B de la capa borurada.

Campos y cols. (2013) utilizaron como medio inerte una mezcla de polvo de SiC y bentonita, para llevar a cabo el PRD en un acero borurado AISI 1045. Posteriormente, realizaron ensayos por difracción de rayos X en las probetas sometidas al PRD, con los que se corroboró la disolución total de la fase FeB.



## CAPÍTULO

### II

## MODELACIÓN MATEMÁTICA DEL PROCESO DE RECOCIDO POR DIFUSIÓN EN ACEROS BORURADOS

### 2.1 Introducción

En el presente Capítulo se abordan las ecuaciones para determinar el coeficiente de difusión de boro en las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B durante el proceso de borurización (Campos y cols., 2012), y se describe la evolución de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B durante el proceso de recocido por difusión a través de un modelo matemático basado en ecuaciones de balance de masa y la primera ley de Fick en estado estacionario (Campos y cols., 2017).

### 2.2 Estimación de los coeficientes de difusión de boro en las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B

Para obtener las expresiones de los coeficientes de difusión de boro en las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B durante el proceso de borurización (ecuaciones (2.1) y (2.2)), se considera el perfil de concentración de boro a lo largo de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B, las ecuaciones de balance de masa en las interfases de crecimiento, y la primera ley de Fick.

$$\left(a_2 + \frac{a_1}{2}\right) \frac{du}{dt} = D_{FeB} \frac{a_1}{u} - D_{Fe_2B} \frac{a_3}{l} \quad (2.1)$$

$$\left(a_4 + \frac{a_3}{2}\right) \frac{dl}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{a_3}{l} - (a_4 + a_3) \frac{du}{dt} \quad (2.2)$$

donde  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  y  $a_4$  representan rangos de concentración de boro en las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B, y  $D_{FeB}$  y  $D_{Fe_2B}$  los coeficientes de difusión de boro en las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B respectivamente.

Las ecuaciones (2.1) y (2.2) se pueden solucionar considerando las ecuaciones de crecimiento parabólico en la fase FeB y el sistema bifásico FeB+Fe<sub>2</sub>B:

$$u = k_{FeB} \left(t - t_0^{FeB}(T)\right)^{1/2} \quad (2.3)$$

$$l = v - u = k \left(t - t_0(T)\right)^{1/2} - k_{FeB} \left(t - t_0^{FeB}(T)\right)^{1/2} \quad (2.4)$$

donde  $k_{FeB}$  y  $k$  son las constantes de crecimiento de fase FeB y el sistema FeB+Fe<sub>2</sub>B, respectivamente,  $t_0^{FeB}(T)$  y  $t_0(T)$  representan el tiempo de incubación de la fase FeB y el sistema FeB+Fe<sub>2</sub>B en función de la temperatura de borurización,  $u$  es el espesor de la fase FeB,  $l$  es el espesor de la fase Fe<sub>2</sub>B y  $v$  es el espesor del sistema FeB+Fe<sub>2</sub>B.

Considerando las ecuaciones (2.3) y (2.4) en las ecuaciones (2.1) y (2.2) se pueden obtener las expresiones para estimar el coeficiente de difusión de boro en las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B:

$$D_{FeB} = \frac{u}{a_1} \left[ \left(a_4 + \frac{a_3}{2}\right) \left(\frac{du}{dt} + \frac{dl}{dt}\right) + \left(\frac{a_3}{2} + a_2 + \frac{a_1}{2}\right) \left(\frac{du}{dt}\right) \right] (m^2 s^{-1}) \quad (2.5)$$

$$D_{Fe_2B} = \frac{l}{a_3} \left[ \left(a_4 + \frac{a_3}{2}\right) \left(\frac{du}{dt} + \frac{dl}{dt}\right) + \left(\frac{a_3}{2}\right) \left(\frac{du}{dt}\right) \right] (m^2 s^{-1}) \quad (2.6)$$

### 2.3 Modelo de difusión aplicado al Proceso de Recocido por Difusión

En esta sección se consideran las suposiciones y la nomenclatura utilizadas en el modelo de recocido por difusión aplicado a las capas formadas durante el proceso de borurización.

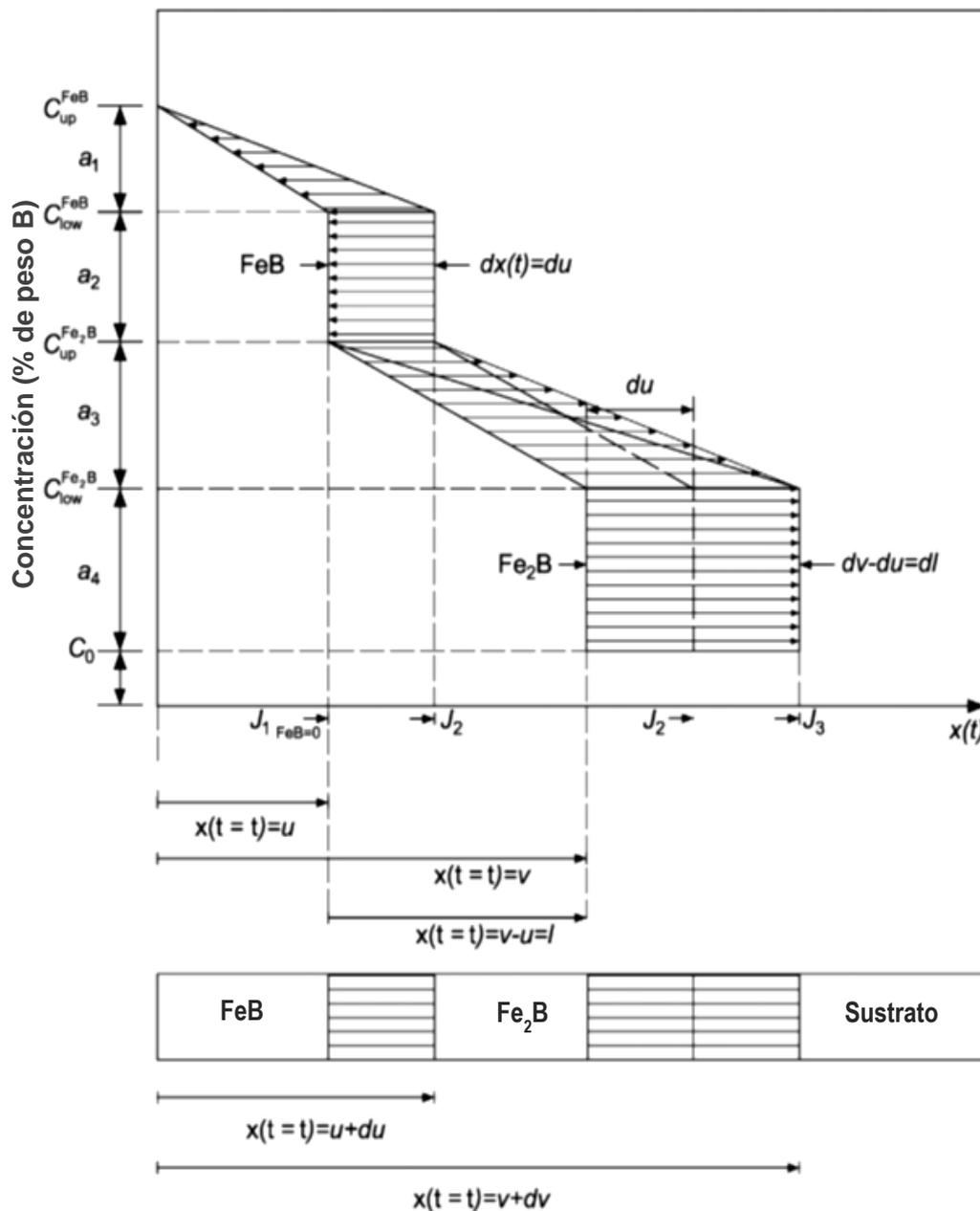


Fig. 2.1 Perfil de concentración de boro a lo largo de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B durante el PRD (Modificada de Campos y cols., 2017)



Se asume que durante este proceso, no hay flujo de boro proveniente del medio hacia la capa borurada ( $J_1$ ), y que, por el gradiente de concentración de boro entre la fase FeB, la fase Fe<sub>2</sub>B y el sustrato, los átomos de boro se mueven unidireccionalmente hacia el sustrato, lo que implica una pérdida de átomos de boro en la fase FeB, resultando en la transformación de la fase FeB a Fe<sub>2</sub>B. Debido a que el sustrato se satura en un periodo corto de tiempo y que la solubilidad de boro en la estructura  $\gamma$ -Fe es extremadamente baja, se considera que el flujo proveniente de la fase Fe<sub>2</sub>B hacia el sustrato ( $J_3$ ) es igual a 0. De acuerdo al perfil de concentración de boro para el PRD (Fig. 2.1), las ecuaciones de balance de masa quedan expresadas como:

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

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

El flujo  $J_2$  se puede expresar aplicando la primera ley de Fick, de la siguiente manera:

$$J_2 = D_{Fe_2B} \frac{a_3}{l} \quad (2.9)$$

Sustituyendo la ecuación (2.9) en las ecuaciones (2.7) y (2.8), las ecuaciones de balance de masa en las interfaces de crecimiento pueden expresarse como:

$$\left( a_2 + \frac{a_1}{2} \right) \frac{du}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{a_3}{l} \quad (2.10)$$

$$\left( a_4 + \frac{a_3}{2} \right) \frac{dl}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{a_3}{l} - (a_4 + a_3) \frac{du}{dt} \quad (2.11)$$

Reescribiendo las ecuaciones (2.10) y (2.11):

$$\frac{du}{dt} = -D_{Fe_2B} P_1 \frac{1}{l} \quad (2.12)$$

$$\frac{dl}{dt} = D_{Fe_2B} P_2 \frac{1}{l} \quad (2.13)$$



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

La expresión de  $l(t)$  se obtiene a partir de la integración de la ecuación (2.13):

$$\frac{l^2}{2} = D_{Fe_2B} P_2 t + C_1 \tag{2.14}$$

$$l(t) = \sqrt{2D_{Fe_2B} P_2 t + 2C_1} \tag{2.15}$$

Sustituyendo la ecuación (2.13) en la ecuación (2.12) se obtiene la relación entre  $du/dt$  y  $dl/dt$  :

$$\frac{du}{dt} = -0.5458 \left( \frac{dl}{dt} \right) \tag{2.16}$$

La expresión  $u(t)$  se obtiene de la integración de la ecuación (2.16):

$$u(t) = (-0.5458)l(t) + C_2 \tag{2.17}$$

Resolviendo las ecuaciones 2.14 y 2.17 para  $u(t) = 0$ , se obtiene la expresión del tiempo requerido para disolver completamente la fase FeB de la capa borurada:

$$t = \left[ \frac{\left[ (u(t) - C_2)(-1.8318) \right]^2}{2} - C_1 \right] \frac{1}{D_{Fe_2B} P_2} \tag{2.18}$$

donde  $C_1 = \frac{l_0^2}{2}$  y  $C_2 = u_0 + 0.5458l_0$  dependen de las condiciones iniciales del problema

( $u_0$  y  $l_0$  corresponden a los valores experimentales de los espesores de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B obtenidos del proceso de borurización).

Adicionalmente, de las ecuaciones (2.12) y (2.13) se puede obtener una expresión para estimar el espesor de la fase Fe<sub>2</sub>B que se obtendrá después de realizar el PRD ( $l'$ ):



$$l'(t) = l + 1.8309u(t)$$

(2.19)



## CAPÍTULO

### III

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 Introducción

En el presente capítulo se describe el procedimiento experimental llevado a cabo para realizar este trabajo de investigación, que consistió en:

- Proceso de borurización en polvo en un acero AISI 1045.
- Proceso de recocido por difusión en un acero borurado AISI 1045.
- Preparación metalográfica de las probetas sometidas al proceso de borurización en un acero AISI 1045 y al proceso de recocido por difusión en un acero borurado AISI 1045.
- Microscopía óptica de las capas obtenidas del proceso de borurización en un acero AISI 1045 y del proceso de recocido por difusión en un acero borurado AISI 1045.
- Microscopía electrónica de barrido de las capas obtenidas del proceso de borurización en un acero AISI 1045 y del proceso de recocido por difusión en un acero borurado AISI 1045.
- Caracterización fisicoquímica por difracción de rayos X de las capas obtenidas del proceso de borurización en un acero AISI 1045 y del proceso de recocido por difusión en un acero borurado AISI 1045.

### 3.2 Proceso de borurización

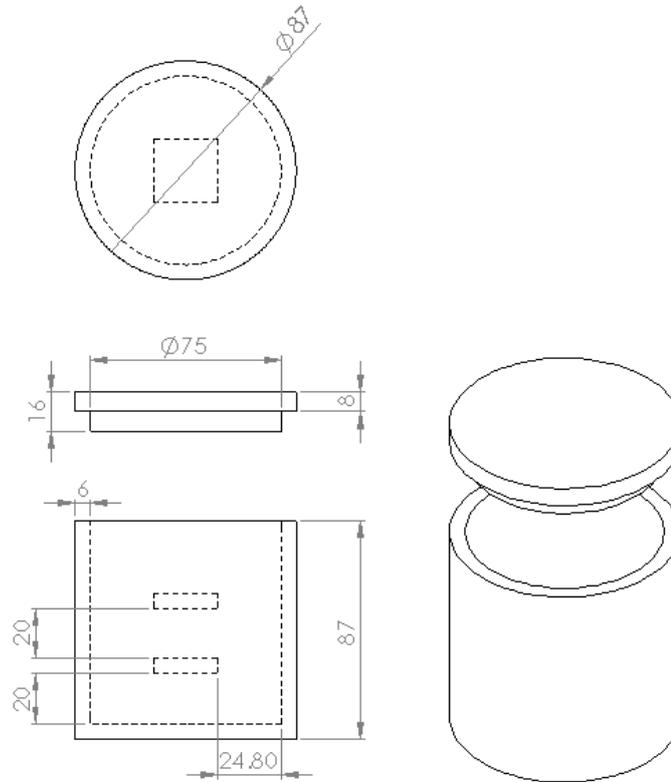
Utilizando una cortadora de precisión marca Leco modelo VC-50 (Figura 3.1), se maquinaron probetas de 25.4 x 25.4 x 6 mm, a partir de una barra de acero AISI 1045.



**Figura 3.1** Cortadora de precisión Leco VC-50, equipo perteneciente al Grupo Ingeniería de Superficies, GIS<sup>®</sup>, del IPN

Las probetas fueron desbastadas con hojas abrasivas de carburo de silicio grado 80 hasta grado 1000, para que la calidad de las capas obtenidas por el proceso de borurización no fuera afectada por la irregularidad de la superficie.

Se colocaron 6 probetas junto con una mezcla borurante en contenedores cilíndricos de acero inoxidable 304 (2 probetas por contenedor) (Figura 3.2). Se dejaron 20 mm de separación entre las probetas y las paredes del contenedor, así como entre probeta y probeta. Se utilizaron 0.4 kg de mezcla borurante por contenedor. La mezcla borurante estuvo compuesta de 70% de carburo de silicio (SiC), 20% de carburo de boro ( $B_4C$ ) y 10% de tetrafluoroborato de potasio ( $KBF_4$ ).



**Figura 3.2. Contenedor de acero AISI 304 (mm)**

Los contenedores se precalentaron en un horno tipo mufla marca Felisa a 873 K, y posteriormente el proceso de borurización se realizó en un horno tipo mufla marca Lindberg a 1173 K con tiempos de exposición de 4, 6 y 8 h.

### 3.3 Proceso de Recocido por Difusión

Las probetas de acero AISI 1045 sometidas al proceso de borurización fueron seccionadas en partes de 12.7 x 12.7 x 6 mm, las cuales fueron colocadas en contenedores cilíndricos de acero inoxidable 304 con carburo de silicio de tamaño de partícula de 12  $\mu\text{m}$  (1 probeta por contenedor). Se dejaron 20 mm de separación entre la probeta y las paredes del contenedor. Se utilizaron 0.4 kg de carburo de silicio por contenedor. Los contenedores sellados se colocaron en un horno tipo mufla marca Felisa a una temperatura de 873 K para precalentarse, y posteriormente en un horno tipo mufla marca Lindberg para realizar el proceso de recocido por difusión, a una



temperatura de 1173 K. Los tiempos de recocido por difusión para disolver totalmente la fase FeB fueron estimados con el modelo propuesto en el Capítulo 2. Adicionalmente se realizó el proceso de recocido por difusión a tiempos menores al requerido para disolver gradualmente la fase FeB (Tabla 3.1).

**Tabla 3.1 Tiempos de exposición aplicados durante el proceso de recocido por difusión en el acero borurado AISI 1045**

Tiempo de exposición al proceso de borurización (h)	Tiempo de exposición al PRD (h)
4.0	1.0
	2.0
	2.4
6.0	2.0
	4.0
	5.8
8.0	4.0
	6.0
	8.9

### 3.4 Preparación metalográfica

Las probetas de acero AISI 1045 boruradas y de acero borurado AISI 1045 sometidas al proceso de recocido por difusión fueron montadas en bakelita para realizar la preparación metalográfica y observar las capas obtenidas. Cada probeta fue desbastada utilizando hojas abrasivas de carburo de silicio de grado 80 hasta 2000, y posteriormente pulidas utilizando un paño microcloth con alúmina con un tamaño de partícula de 0.3  $\mu\text{m}$ , y con sílica coloidal con un tamaño de partícula de 0.015  $\mu\text{m}$ . El revelado de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B se realizó mediante un ataque químico utilizando nital (compuesto por 4% de HNO<sub>3</sub> y 96% de etanol) durante 5 segundos.

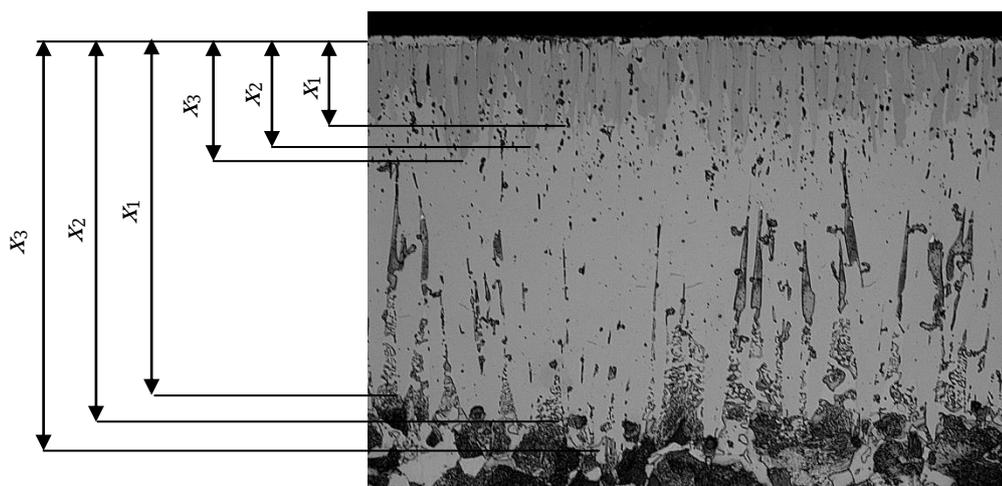
### 3.5 Microscopia óptica

Utilizando un microscopio óptico marca Olympus Gx51 y el analizador de imágenes Image Pro-Plus V6.0, se realizó la observación y medición de las capas boruradas FeB y Fe<sub>2</sub>B obtenidas en cada condición de borurado y PRD (Figura 3.3).



**Figura 3.3. Microscopio óptico Olympus GX51, equipo perteneciente al Grupo Ingeniería de Superficies, GIS<sup>®</sup>, del IPN**

Se tomaron 400 mediciones para cada condición de tratamiento, en 5 secciones diferentes de la probeta, con el fin de obtener un valor estadístico confiable. Las mediciones se realizaron desde la superficie hasta las puntas de las aserraciones (figura 3.4).

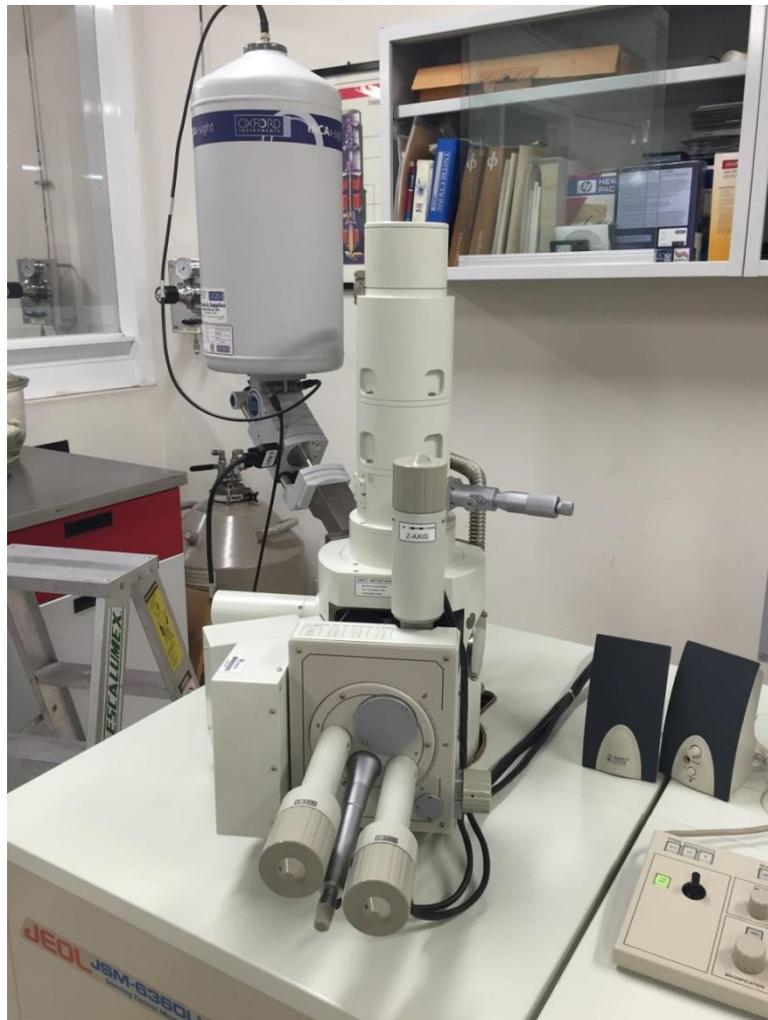


$$\text{Tamaño de fase} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

**Figura 3.4. Criterio de medición para las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B obtenidas de los procesos de borurización y recocido por difusión**

### 3.6 Microscopia electrónica de barrido

Para obtener micrografías de las capas formadas en el acero AISI 1045 sometido a los procesos de borurización y recocido por difusión con una calidad superior a las obtenidas con la técnica de microscopía óptica, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) haciendo uso del equipo marca JEOL modelo JSM-6360LV (figura 3.5). Se utilizó un campo de corriente de 20 kV a bajo vacío, y el modo de detección de electrones secundarios.



**Figura 3.5** Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6460LV, equipo perteneciente al Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Estado de México

### 3.7 Caracterización físico-química por difracción de rayos X

Para verificar la presencia de los boruros FeB/Fe<sub>2</sub>B en la probeta de acero AISI 1045 sometida al proceso de borurización durante 8 h y la disolución de la fase FeB en la probeta de acero borurado AISI 1045 sometida al proceso de recocido por difusión durante 8.9 h, se realizó un análisis por difracción de rayos X, utilizando un difractómetro X'Pert PRO PANalytical (Figura 3.6). La preparación de las probetas consistió en un desbaste ligero con hoja abrasiva de carburo de silicio grado 1000, con el propósito de limpiar la superficie de residuos de polvo de mezcla borurante y de carburo de silicio. La radiación utilizada fue de lámpara de cobalto CoK<sub>α</sub>, con una longitud de onda de 1.79 Å y ángulo rasante de 1°.



**Figura 3.6. Difractómetro de rayos X X'Pert PRO PANalytical, equipo perteneciente al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN**

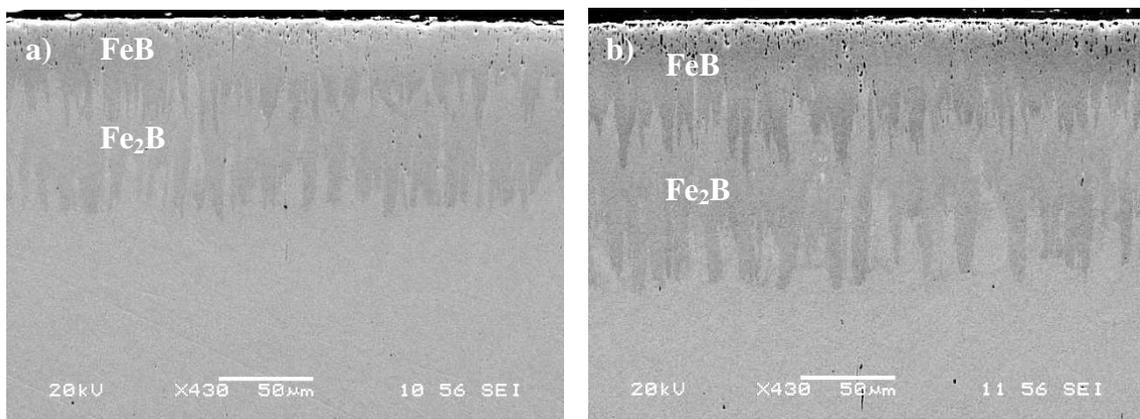
## CAPÍTULO

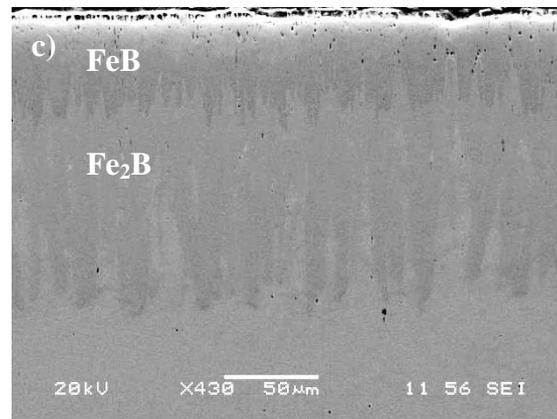
### IV

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1 Proceso de Borurización

La morfología de la capa obtenida del proceso de borurización en caja fue aserrada, con la presencia de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B (Figura 4.1), que corresponde al tipo B de la clasificación propuesta por Kunst and Schaaber (1967). Esta morfología aserrada es característica en aceros de baja aleación y bajo contenido de carbono, como es el caso del acero AISI 1045. Ninham y Hutchings (1986) atribuyeron esta morfología al crecimiento dendrítico que ocurre de manera similar al visto durante la solidificación de muchos sistemas metálicos. Los boruros pasan a través de la banda de impurezas, lo que permite un crecimiento local acelerado, resultando en la característica interfase dentada.





**Figura 4.1** Micrografías de la capa borurada obtenida del proceso de borurización en el acero AISI 1045 a tiempos de exposición de a) 4 h, b) 6 h y c) 8 h

Utilizando el espesor promedio de la fase FeB y de la fase Fe<sub>2</sub>B obtenidos del proceso de borurización (tabla 4.1) y las constantes de crecimiento parabólico al graficar el espesor de fase vs tiempo de tratamiento, se estimó, a través del modelo de difusión presentado en la sección 2.2, el coeficiente de difusión del boro en la fase Fe<sub>2</sub>B, siendo este de:

$$D_{Fe_2B} = 1.4033 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

**Tabla 4.1** Espesores de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B obtenidos del proceso de borurización a 1173 K

Tiempo de tratamiento (h)	Espesor de fase (µm)	
	FeB	Fe <sub>2</sub> B
4	39 ± 3	77 ± 6
6	61 ± 6	120 ± 8
8	80 ± 8	155 ± 9



## 4.2 Proceso de Recocido por Difusión

### 4.2.1 Estimación del tiempo requerido para disolver la fase FeB de la capa borurada

Debido a que el proceso de recocido por difusión se realizó a la misma temperatura que el proceso de borurización, la difusión del boro en la fase  $Fe_2B$  es idéntica para ambos procesos. Para estimar los tiempos de disolución total de la fase FeB en el acero AISI 1045 borurado durante 4, 6 y 8 h, se utilizaron los espesores de las fases FeB y  $Fe_2B$  presentados en la tabla 4.1, y el coeficiente de difusión del boro en la fase  $Fe_2B$ , considerando el modelo de difusión presentado en la sección 2.3.

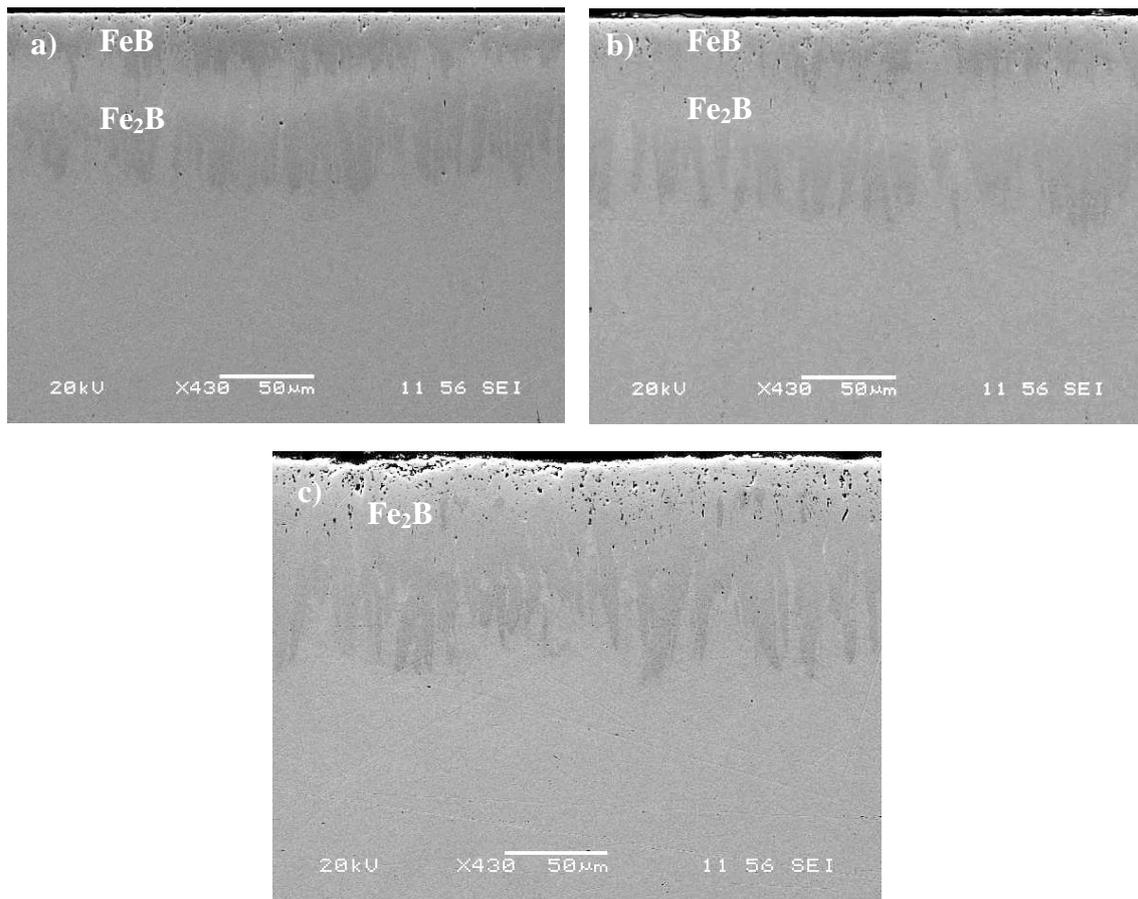
Los tiempos de disolución total de la fase FeB fueron estimados mediante 2 métodos. El primero fue utilizando la solución analítica propuesta en la ecuación (2.18). El segundo método fue utilizando las ecuaciones (2.12) y (2.13) para obtener una solución numérica utilizando el software Matlab 2015 y el método de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE 45). Los tiempos obtenidos para cada condición de borurización se presentan en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2 Tiempos estimados de exposición al PRD para eliminar la fase FeB de la capa borurada**

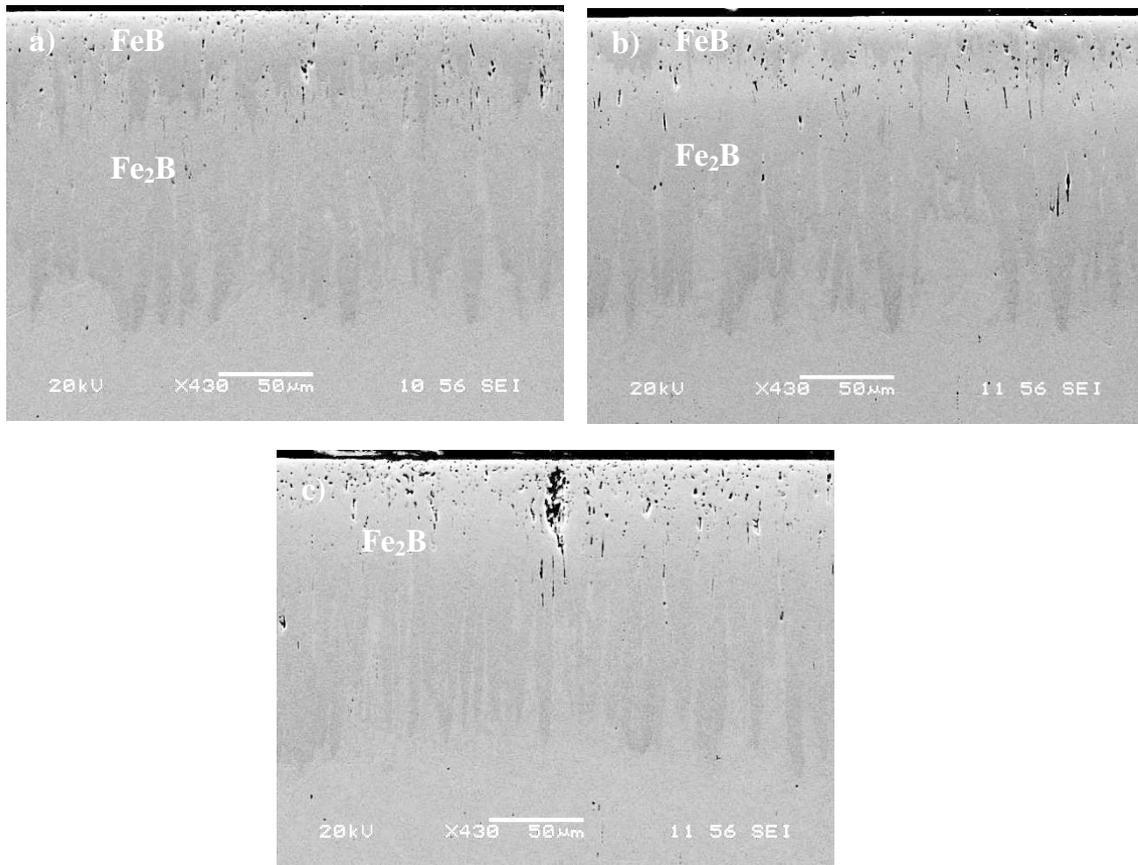
Tiempo de exposición al proceso de borurización (h)	Tiempo de exposición al PRD estimado numéricamente (h)	Tiempo de exposición al PRD utilizando la ecuación (2.18) (h)
4.0	2.38	2.47
6.0	5.84	6.07
8.0	8.86	9.21

Durante el PRD no hay flujo de boro en la superficie de la probeta, lo que provoca una pérdida de átomos de boro de la fase FeB, hasta su completa transformación en  $Fe_2B$ . La evolución de las fases FeB y  $Fe_2B$  durante el PRD se presenta en las figuras 4.2, 4.3 y 4.4, en las que se aprecia el crecimiento de la fase  $Fe_2B$  a expensas de la fase FeB,

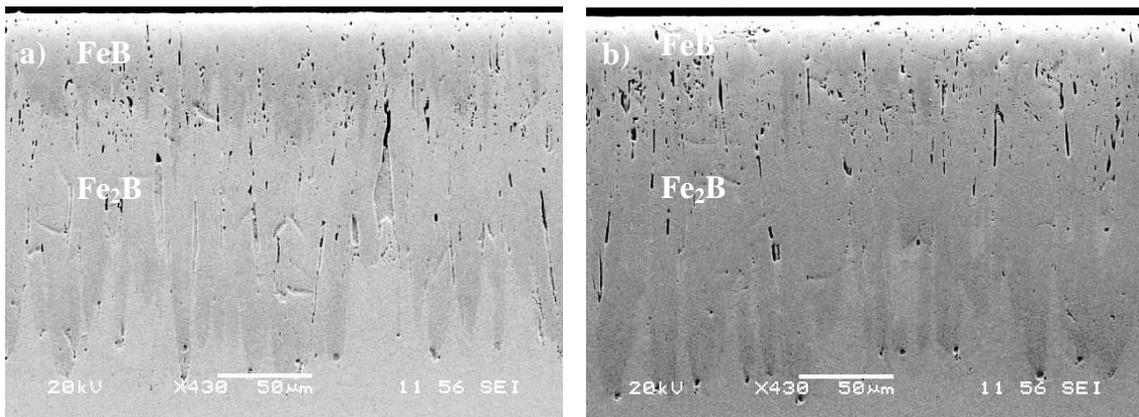
hasta la completa eliminación de la fase FeB (figuras 4.2(c), 4.3(c) y 4.4(c)). Las figuras 4.2(a), 4.2(b), 4.3(a), 4.3(b), 4.4(a) y 4.4(b) corresponden a tiempos de exposición al PRD menores al tiempo requerido para la disolución total de la fase FeB.

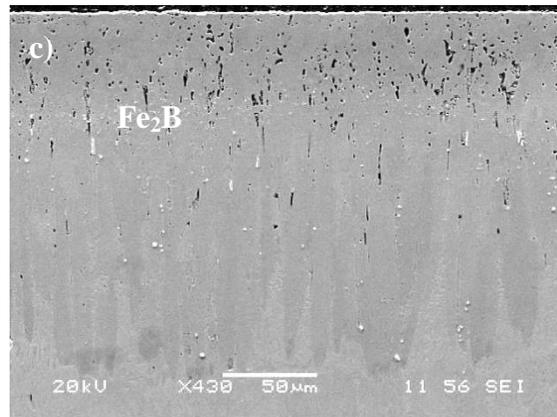


**Figura 4.2** Micrografías de la capa obtenida en el acero AISI 1045 sometido al proceso de borurización durante 4 h y al PRD durante a) 1 h, b) 2 h y c) 2.4 h



**Figura 4.3** Micrografías de la capa obtenida en el acero AISI 1045 sometido al proceso de borurización durante 6 h y al PRD durante a) 4 h, b) 4.8 h y c) 5.8 h





**Figura 4.4** Micrografías de la capa obtenida en el acero AISI 1045 sometido al proceso de borurización durante 8 h y al PRD durante a) 4 h, b) 6 h y c) 8.8 h

#### 4.2.2 Caracterización fisico-química por difracción de rayos X

Los resultados de la caracterización fisico-química por difracción de rayos X realizada en la probeta de acero AISI 1045 sometida al proceso de borurización durante 8 horas, con la mayor intensidad de picos en los ángulos a 44, 53, 59 y 67, corroboraron la presencia de la fases FeB y Fe<sub>2</sub>B en la capa borurada (Figura 4.5a). La caracterización fisico-química llevada a cabo en la probeta de acero borurado AISI 1045 sometida al PRD, con la mayor intensidad de picos en los ángulos 50, 53, 58 y 66, corroboró la disolución total de la fase FeB, al encontrarse únicamente las intensidades características de la fase Fe<sub>2</sub>B (figura 4.5b).

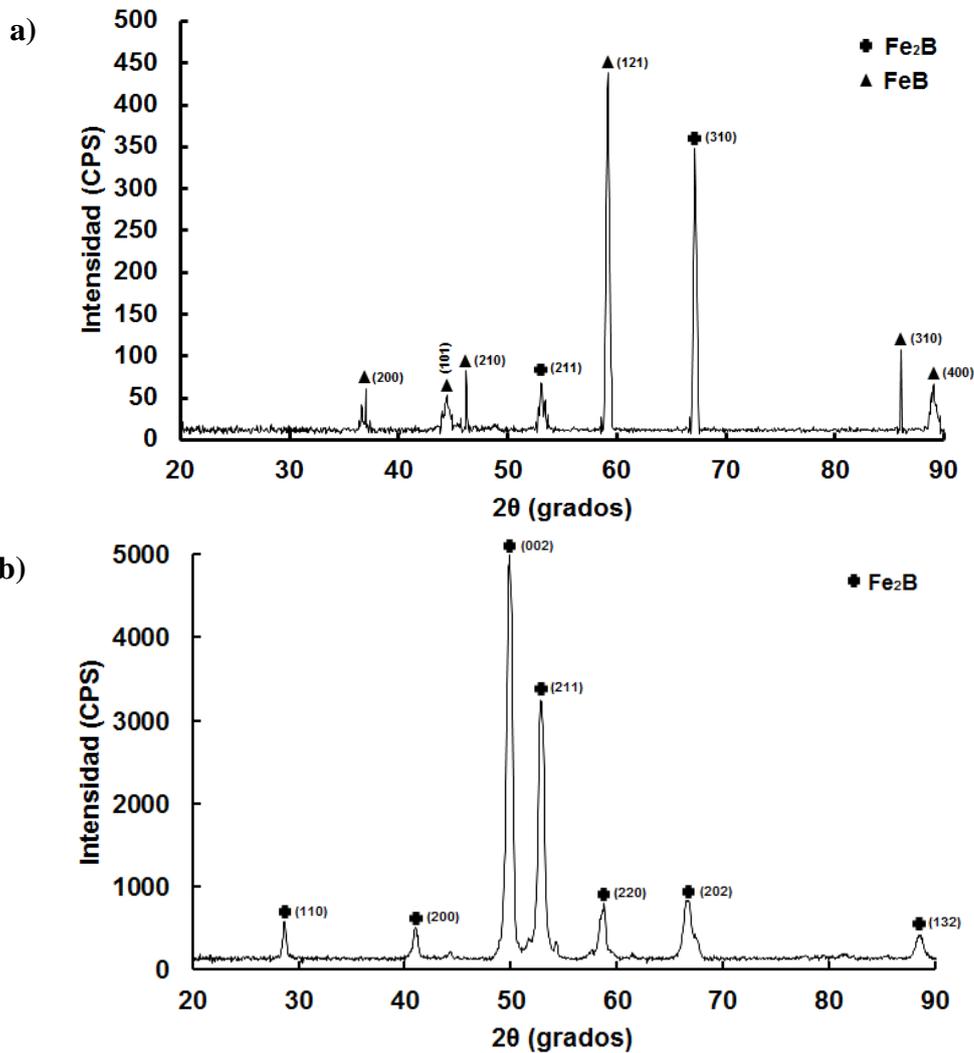


Figura 4.5 Patrones de difracción obtenidos en la superficie de un acero borurado AISI 1045 durante 8 h a) sin PRD y b) sometido al PRD durante 8.8 h

#### 4.2.3 Evolución de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B durante el PRD

Se realizó una simulación de la evolución de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B durante el PRD a partir de las ecuaciones (2.12) y (2.13) utilizando el programa MathLab con el uso del método de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE 45). En la figura 4.6 se muestra la evolución de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B obtenida numéricamente, y los espesores de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B obtenidos experimentalmente. La evolución de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B durante el PRD obtenido numéricamente presenta un comportamiento parabólico, tanto para la gradual disolución de la fase FeB como para el crecimiento de la fase Fe<sub>2</sub>B. Los

espesores de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B durante el PRD obtenidos experimental y numéricamente presentan una buena correlación.

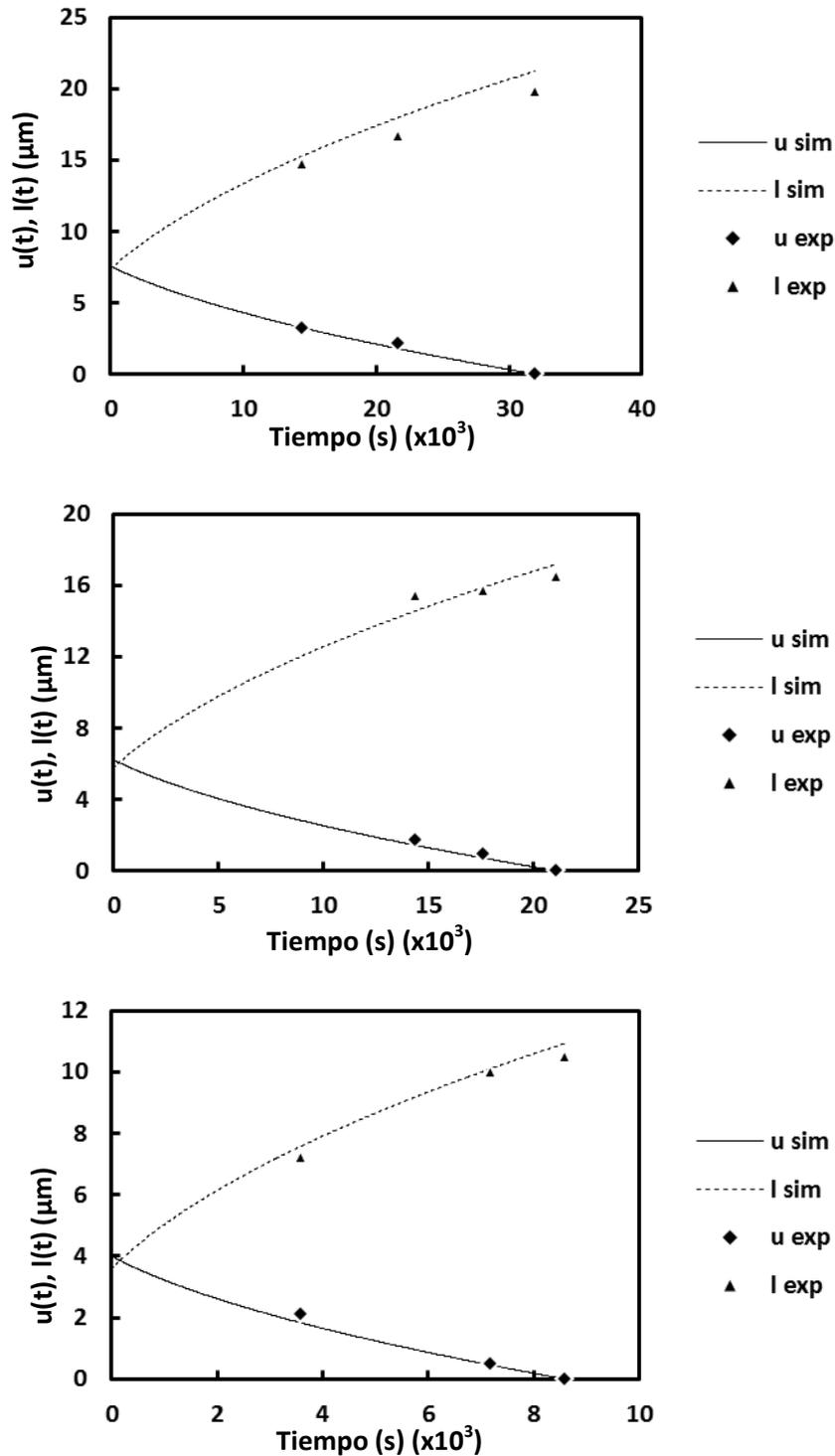


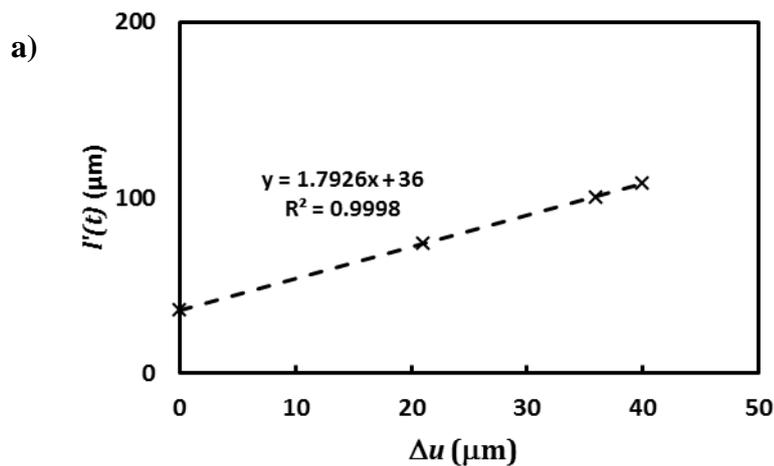
Figura 4.6 Evolución de  $l$  y  $u$  en función del tiempo de exposición al PRD

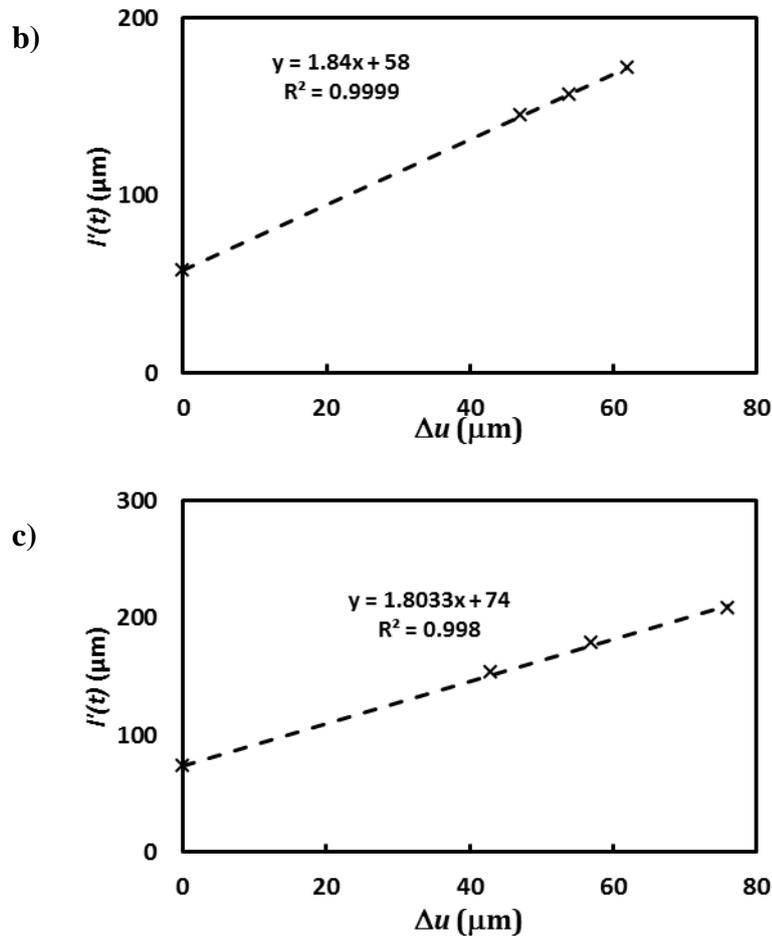
Las velocidades interfaciales FeB/Fe<sub>2</sub>B ( $v'$ ) y Fe<sub>2</sub>B/sustrato ( $v''$ ) se estimaron a partir de los resultados presentados en la figura 4.6. Los resultados obtenidos de las velocidades interfaciales se atribuyen a que, para capas gruesas, la velocidad de difusión de boro en cada fase se reduce, debido a la larga trayectoria de difusión. Lo opuesto ocurre para capas delgadas, en las que las velocidades interfaciales son más altas en comparación con capas gruesas (Campos y cols., 2017).

**Tabla 4.3 Velocidades interfaciales durante el PRD en el acero borurado AISI 1045**

Tiempo de borurización (h)	$v'$ ( $\mu\text{m/s}$ ) ( $\times 10^{-3}$ )	$v''$ ( $\mu\text{m/s}$ ) ( $\times 10^{-3}$ )
4.0	4.9	8.7
6.0	3.0	5.6
8.0	2.5	4.6

La relación entre el incremento/decremento de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B se obtuvo graficando la evolución de  $l$  (espesor de la capa total menos el espesor de la fase FeB) con respecto a la evolución de  $u$  (espesor de la fase FeB) (figura 4.7). El resultado obtenido tiene una buena correspondencia con la ecuación (2.16) presentada en la sección 2.3.





**Figura 4.7** Comportamiento de  $l'(t)$  en función de la reducción de la fase FeB ( $\Delta u$ ) para los distintos tiempos de PRD. El PRD fue realizado en probetas de acero AISI 1045 boruradas durante los tiempos de exposición de: a) 4 h, b) 6 h y c) 8 h

Utilizando la relación entre el incremento/decremento de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B mostrada en la figura 4.7, y los espesores de las fases FeB y Fe<sub>2</sub>B obtenidos del proceso de borurización en la ecuación (2.19), se estimó el crecimiento de la fase Fe<sub>2</sub>B a expensas de la fase FeB. En la tabla 4.4 se presenta el espesor estimado de la fase Fe<sub>2</sub>B después del PRD, considerando el modelo de difusión presentado en la sección 2.3, y el espesor de la fase Fe<sub>2</sub>B después del PRD obtenido experimentalmente. La variación entre el espesor estimado con el modelo de difusión y el obtenido experimentalmente fue menor al 10%, demostrando una buena correlación entre el modelo de difusión aplicado al PRD y los resultados experimentales.



**Tabla 4.4 Crecimiento de la fase Fe<sub>2</sub>B después del PRD**

Tiempo de borurización (h)	Espesor de la fase Fe <sub>2</sub> B obtenido experimentalmente después del PRD (μm)	Espesor de la fase Fe <sub>2</sub> B usando la ecuación (2.19) después del PRD (μm)
4.0	105.0	$l'(t)=107.7$ $l'(t)=1.7926\Delta u(t)+36$
6.0	165.0	$l'(t)=172$ $l'(t)=1.8400\Delta u(t)+58$
8.0	198.0	$l'(t)=209$ $l'(t)=1.8033\Delta u(t)+74$



## CONCLUSIONES

Se realizó el proceso de recocido por difusión en un acero borurado AISI 1045, mediante la técnica de empaquetamiento en polvo utilizando una atmosfera de SiC, para evaluar el crecimiento de la fase  $Fe_2B$  a expensas de la fase FeB.

Los tiempos de recocido por difusión estimados mediante el modelo de difusión aplicado (solución analítica), tuvieron una buena correlación con los resultados obtenidos experimentalmente, al verificarse la completa disolución de la fase FeB.

De la misma manera, se realizó una simulación de la evolución de las fases FeB y  $Fe_2B$  durante el PRD utilizando el programa MathLab con el uso del método de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE 45). Los espesores de las fases FeB y  $Fe_2B$  obtenidos durante el PRD experimental y numéricamente presentaron una buena correlación.

Las velocidades interfaciales FeB/ $Fe_2B$  y  $Fe_2B$ /sustrato se estimaron a partir de la evolución experimental y numérica de  $l(t)$  y  $u(t)$ , durante el PRD en el acero borurado AISI 1045. Los resultados obtenidos indican que para capas gruesas, la velocidad de difusión de boro en cada interfase se reduce, esto debido a la larga trayectoria de difusión.

Finalmente, se estimaron las expresiones referentes a la reducción de la fase FeB y el crecimiento de la fase  $Fe_2B$  utilizando los datos experimentales obtenidos. Los espesores de la fase  $Fe_2B$  después del PRD estimados mediante el modelo de difusión presentaron una buena correlación con los obtenidos experimentalmente.



## PERSPECTIVAS DE TRABAJO

Se consideran los siguientes puntos como perspectivas de trabajo:

- a) Estudiar la capa formada en el acero borurado AISI 1045 sometido al PRD, mediante pruebas de indentación, desgaste y rasgado, para caracterizar sus propiedades mecánicas y evaluarlas con respecto a las del acero AISI 1045 borurado.
- b) Realizar la metodología propuesta en este trabajo de investigación en otros tipos de aleaciones metálicas boruradas, como los aceros grado herramental, maquinaria, inoxidable, aleaciones de cobalto y superaleaciones, para evaluar la evolución de las capas boruradas durante el proceso de recocido por difusión.



## REFERENCIAS

- Askeland D (1998), *Ciencia e ingeniería de los materiales*, tercera edición, Ciudad de México, International Thomson Editores.
- Avner S (1988), *Introducción a la metalurgia física*, segunda edición, México, McGraw Hill.
- Callister W (2002), *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, Volumen 1, Barcelona, Reverte.
- Campos S I, Bautista O, Ramírez G, Islas M, De la Parra J and Zúñiga L (2005), “Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B boride layers during the boriding process”, *App Surf Sci*, 2005, 243, 429-436.
- Campos S I, Bernabé M S, Bravo B D, Martínez T J, Rodríguez C G and Meneses A A (2016), “Improving the adhesion resistance of the boride coatings to AISI 316L Steel Substrate by Diffusion Annealing” *J Mater Eng Perform*, 2016, 25, 3852-3862.
- Campos S I, Flores J M, Bravo B D, Balmori R H, Andraca A J, Martínez T J and Meda C J (2017) “Evolution of boride layers during a diffusion annealing process” *Surf Coat Tech*, 2016, 309, 155-163.
- Campos S I, Flores J M, Rodríguez C G, Hernández S E, Martínez T J and Tadeo R R (2013), “Improved fracture toughness of boride coating developed with a diffusion annealing process” *Surf Coat Tech*, 2013, 237, 429-439.
- Campos S I, Ortiz D M, Tapia Q C, Rodríguez C G, Jiménez R M and Chávez G E (2012), “Kinetics and boron diffusion in the FeB/Fe<sub>2</sub>B layers formed at the surface of borided high-alloy steel” *J Mater Eng Perform*, 2012, 21, 1714-1723.
- Campos S I and Rodríguez C G (2015) “Boriding to improve the mechanical properties and corrosion resistance of steels” in Mittemeijer, E. and Somers, M. (ed.), *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, Reino Unido, Woodhead Publishing.
- Carrera E R (2014), *Desarrollo e implementación de una formulación con base al potencial de boro, para el proceso de borurización en caja de un acero AISI*



- 1018, Tesis de doctorado, Ciudad de México, Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional.
- Davis J (ed.) (2002), *Surface Hardening of Steels: Understanding the basics*, Ohio, ASM International.
  - Fichtl W (1981), “Boronizing and its practical applications”, *Mater Eng*, 2, 276-286
  - Kalpakjian S y Schmid S (2008), *Manufactura, ingeniería y tecnología*, quinta edición, Edición de Luis Cruz, México, Pearson Educación.
  - Kartal G, Timur S, Sista V, Eryilmaz O and Erdemir A (2011) “The growth of single  $Fe_2B$  phase on low carbon steel via phase homogenization in electrochemical boriding (PHEB)” *Surf Coat Tech*, 206, 2005-2011.
  - Kulka M, Makuch N, Pertek A and Maldziński L (2013) “Simulation of the growth kinetics of boride layers formed on Fe during gas boriding in  $H_2-BCl_3$  atmosphere” *J Solid State Chem*, 199, 196-203.
  - Kunst H and Schaaber K (1967), “Remarks of boriding of steel” *Harterei Tech Mitt*, 22, 1-25
  - Matushka A (1980), *Boronizing*, Carl Hanser Verlag. Munich, FRG.
  - Ninham A and Hutchings I (1986), “On the morphology of thermochemically produced  $Fe_2B/Fe$  interfaces” *J Vac Sci Technol*, 41, 227-258.