



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
UNIDAD PROFESIONAL ZACATENCO

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN.

**“ESTIMACION DE LA TENACIDAD A LA FRACTURA
INTERFACIAL DEL SISTEMA CoB/Co₂B FORMADO EN
UNA ALEACIÓN BORURADA ASTM F1537 ALEACIÓN 1”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

PRESENTA:

ING. HUGO IVÁN MONDRAGÓN NAVA

DIRECTORES:

DR. IVÁN ENRIQUE CAMPOS SILVA

DR. JOSÉ MARTINEZ TRINIDAD



CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE DEL 2018



Resumen

En el presente trabajo de investigación, se estimaron los valores de tenacidad a la fractura interfacial de la aleación borurada ASTM F1537 aleación 1. La aleación ASTM F1537 aleación 1 fue tratada superficialmente por medio del proceso termoquímico de boruración, exponiendo las probetas a temperaturas de 1173 y 1223 K con tiempos de exposición de 6 y 8 h respectivamente, obteniendo espesores de capa de 15 a 22 μm en capa CoB y espesores de capa de 8 a 10 μm para capa Co₂B.

La estimación del valor de tenacidad a la fractura interfacial del sistema CoB/Co₂B se llevó a cabo haciendo marcas de huella de indentación en la interface con un equipo UMT-2 Bruker con indentador del tipo piramidal de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM C1327. Las cargas que se aplicaron fueron de 1, 1.3, 1.6, 1.9, 2 y 2.3 N, todas las cargas aplicadas en la interfase del sistema CoB/Co₂B.

Las marcas de las huellas de indentación fueron observadas y analizadas por medio de un microscopio marca Olympus y por medio del software Image Pro Plus 6.0. Así mismo se llevó a cabo la medición de las marcas de indentación y su respectivo agrietamiento para la recopilación de los datos experimentales obtenidos de la prueba de microindentación sensada.

Una vez obtenidos los datos experimentales y usando un modelo de estimación de tenacidad a la fractura interfacial, se determinaron valores de tenacidad a la fractura en la interface del sistema CoB/Co₂B para las dos condiciones de borurado (1173 y 1223 K con 6 y 8 h de exposición), obteniendo valores de tenacidad a la fractura para la primer condición de $K_{IC} = 3.5 \pm 0.1 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$, y para la segunda condición de $K_{IC} = 3.7 \pm 0.1 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$.



Abstract

In the present work of investigation, interfacial fracture toughness values of the boride alloy ASTM F1537 alloy 1 were estimated. The alloy ASTM F1537 alloy 1 was treated superficially by the boride thermochemical process, exposing the probes to temperatures of 1173 and 1223 K with exposure times of 6 and 8 h respectively, obtaining layer thicknesses of 15 to 22 μm in CoB layer and layer thicknesses of 8 to 10 μm for Co₂B layer.

The estimation of the interfacial fracture toughness value of the CoB / Co₂B system was carried out by making indentation fingerprint marks at the interface with a Bruker UMT-2 device with a pyramidal indenter in accordance with the specifications of the ASTM C1327 standard. . The loads that were applied were 1, 1.3, 1.6, 1.9, 2 and 2.3 N, all the loads applied in the interface of the CoB / Co₂B system.

The marks of the indentation traces were observed and analyzed by means of an Olympus brand microscope and by means of the Image Pro Plus 6.0 software. Likewise, the measurement of the indentation marks and their respective cracks was carried out for the collection of the experimental data obtained from the sensed microindentation test.

Once the experimental data were obtained and using an interfacial fracture toughness estimation model, fracture toughness values were determined at the CoB / Co₂B system interface for the two boring conditions (1173 and 1223 K with 6 and 8 h), obtaining values of fracture toughness for the first condition of $K_{\text{c}} = 3.5 \pm 0.1 \text{ MPa } \sqrt{\text{m}}$ and for the second condition of $K_{\text{c}} = 3.04 \pm 0.1 \text{ MPa } \sqrt{\text{m}}$.



INDICE

1. Lista de figuras	I
2. Lista de tablas	III
3. Resumen	IV
4. Abstract	V
5. Antecedentes	VI
6. Justificación	VIII
7. Objetivo general.....	IX
8. Objetivos específicos.....	IX
9. Metodología.....	X

CAPÍTULO I Tratamiento termoquímico de borurización en la aleación ASTM

F1537 aleación 1	1
1.1 Generalidades de la aleación ASTM F1537.....	1
1.2 Generalidades del tratamiento termoquímico de boruración	2
1.3 Borurización en polvo	3
1.4 Características generales de los compuestos intersticiales CoB y Co ₂ B.....	4
1.5 Propiedades de tenacidad a la fractura en capas boruradas CoB/Co ₂ B.....	5
Referencias.....	7

CAPÍTULO II Tenacidad a la fractura por microindentación Vickers.....8

2.1 Introducción.....	8
2.2 Antecedentes de la técnica de fractura por microindentación.....	9
2.3 Efecto del tamaño de la huella de indentación en el valor de dureza.....	10
2.4 Tenacidad a la fractura por microindentación Vickers en capas boruradas.....	11
2.5 Tenacidad a la fractura interfacial aparente Inducido por microindentación tipo Vickers	14
2.5.1 Principio del ensayo de indentación interfacial.....	14
2.5.2 Calculo de la tenacidad a la fractura interfacial.....	18
Referencias	20

CAPÍTULO III Diseño experimental.....21

3.1 Tratamiento termoquímico de borurización en polvo de la aleación ASTM F1537 aleación 1.....	21
3.2 Preparación metalográfica de las muestras boruradas.....	22
3.3 Ensayo de tenacidad a la fractura interfacial aparente en el sistema CoB/Co ₂ B.....	26
Referencias.....	33



CAPÍTULO IV Resultados y discusiones	34
4.1 Microestructura de las capas CoB y Co ₂ B.....	34
4.2 Propiedades mecánicas interfaciales en el sistema CoB/Co ₂ B.....	36
4.3 Tenacidad a la fractura aparente interfacial en la aleación borurada ASTM F1537 aleación 1.....	39
Referencias.....	40
 Conclusiones.....	 44
 Perspectivas de trabajo.....	 46



Lista de Figuras.

Figura 1.1. Representación esquemática de la celda unitaria de los boruros de cobalto. a) CoB y, b) Co₂B.

Figura 2.1. Representación esquemática de los dos grupos de agrietamiento generados por microindentación Vickers: a) Ejemplo de una indentación superficial (vista superior), b) Agrietamiento tipo Palmqvist, c) Agrietamiento tipo radial media.

Figura 2.2. Regímenes de agrietamiento (modificado de Bravo, 2014).

Figura 2.3. Principio del ensayo de indentación interfacial. Se observa la marca de la huella del indentador con el agrietamiento generado en los vértices de la indentación, para la obtención de parámetros como “a” (mitad de la diagonal de indentación), “l” (longitud de la grieta) y $c = a + l$.

Figura 2.4 Representación semántica del $\ln c$, $\ln a$ vs $\ln P$ en el régimen de agrietamiento radial media.

Figura 2.5 Ejemplo del ensayo de indentación interfacial en CoB/Co₂B. La carga aplicada es de 2 N.

Figura 3.1 Contenedor de acero inoxidable AISI 304L donde se coloca la muestra ASTM F1537 aleación 1 para efectuar el proceso termoquímico de borurización.

Figura 3.2 Proceso de borurización y preparación metalográfica en la aleación ASTM F1537; a) Preparación de la probeta antes del borurado, b) Colocación de la probeta en el contenedor con la mezcla borurante (Ekabor II), c) Proceso de precalentamiento y posteriormente proceso de borurado (horno Felisa), d) Muestra borurada, e) Montaje de la muestra, f) Proceso de desbaste, g) Proceso de pulido h) Revelado de las fases, i) Observación y determinación de los espesores de capa.



Figura 3.3 Proceso para determinar el espesor de las fases CoB y Co₂B llevado a cabo con el analizador de imágenes Image Pro Plus V 6.0.

Figura 3.4 Fotomicrografías de las muestras boruradas ASTM F1537 aleación I con la presencia de las capas CoB y Co₂B obtenidas a las temperaturas de a), b) 1173 K con 6 h de exposición, c), d) 1123 K con 8 h de exposición.

Figura 3.5 Equipo UMT-2 Bruker con indentador piramidal de diamante tipo Vickers (Cortesía, Laboratorio Ingeniería de Superficies).

Figura 3.6 Microindentaciones interfaciales en el sistema CoB/Co₂B formado a 1173 K con 6 h de exposición. Cargas de indentación de: a) 1 N, b) 1.3 N, c) 1.6 N, d) 1.9 N, e) 2 N y f) 2.3 N

Figura 3.7 Microindentaciones interfaciales en el sistema CoB/Co₂B formado a 1223 K con 8 h de exposición. Cargas de indentación de: a) 1 N, b) 1.3 N, c) 1.6 N, d) 1.9 N, e) 2 N y f) 2.3 N

Figura 3.8. Representación esquemática de las variables experimentales obtenidas por la técnica de indentación interfacial sobre el sistema CoB/Co₂B.

Figura 4.1 Micrografía de la capa borurada obtenida del proceso termoquímico de borurización en la aleación ASTM F1537 aleación 1 obtenida a la temperatura de 1173 K con 6 h de exposición.

Figura 4.2 Curvas carga - desplazamiento obtenidas en la interfase del sistema CoB/Co₂B con rango de cargas de 1 a 2.3 N para las dos condiciones: a) Temperatura de 1173 K con 6 h de exposición y b) Temperatura de 1223 K con 8 h de tratamiento.

Figura 4.3 Comportamiento del agrietamiento régimen radial media “c” en la interfase CoB/Co₂B en función de la carga de indentación “P” y la dureza aparente “Hv”, para muestras boruradas ASTM F1537 con las dos condiciones de tratamiento a) 1173 K con 6 h de exposición y b) 1223 K con 8 h de exposición.



Lista de Tablas.

Tabla 1.1. Composición química de la aleación CoCrMo aleación 1 (American Society for Testing Materials, F1537-11, 2011).

Tabla 1.2. Información cristalográfica de los boruros de cobalto (CoB y Co₂B).

Tabla 1.3. Valores de tenacidad a la fractura obtenidas por medio de la prueba de microindentación sensada en capas boruradas CoB y Co₂B.

Tabla 3.1. Espesores de la capa de boruro de cobalto

Tabla 3.2 Variables experimentales estimadas a partir de la indentación interfacial Vickers en el sistema CoB/Co₂B.

Tabla 4.1 Módulos de elasticidad y durezas obtenidas en la interfase del sistema CoB/Co₂B para las dos condiciones de tratamiento.

Tabla 4.2 Valores de tenacidad a la fractura aparente interfacial, coordenadas del punto crítico y coeficiente de resistencia obtenidos en la interfase del sistema CoB/Co₂B por medio de la ecuación de Chicot, para las dos condiciones de tratamiento.

Tabla 4.3 Comparación de los valores de tenacidad a la fractura para capas boruradas



Antecedentes

Hoy en día el proceso de borurización en caja es ampliamente utilizado para el endurecimiento superficial de diferentes tipos de aleaciones, con la finalidad de mejorar ciertas propiedades mecánicas del material como lo son resistencia al desgaste, a la corrosión y dureza.

La literatura y las pruebas experimentales han demostrado que el tratamiento termoquímico denominado borurización en polvo difunde átomos de boro sobre la superficie del material base, formando de este modo boruros del elemento de mayor porcentaje de aleación. Por ejemplo llevando a cabo el proceso en un elemento de base hierro (Fe) se forman boruros de hierro (FeB , Fe_2B), confiriéndole al material base mayor dureza y resistencia al desgaste. De igual manera, llevando a cabo el proceso de borurización de un elemento de base Cobalto (Co) se forman boruros de cobalto (CoB , Co_2B) confiriéndole al material mayor dureza en la superficie.

El espesor de estas capas varía de acuerdo a cuatro parámetros importantes, la temperatura, tiempo de exposición a la que es sometida la muestra, composición química del material y el potencial de boro que rodea la superficie de la muestra (Campos y cols., 2014).

La tenacidad a la fractura mide la capacidad del material con defectos para resistir las fuerzas que se apliquen sin causar su fractura. Para medir la resistencia al agrietamiento del material, se define el factor de intensidad del esfuerzo, el cual se representa por el símbolo K . El valor de K que hace que el defecto comience a crecer y cause la fractura del material se llama intensidad del esfuerzo crítico o tenacidad a la fractura, el cual se representa por K_c .

La evaluación de la tenacidad a la fractura a lo largo de una unión entre dos materiales mejor conocida como interfase es llamada tenacidad a la fractura interfacial. La tenacidad a la fractura interfacial es usada para crear y propagar grietas en la interfase entre un material y otro. Esta metodología permite definir la tenacidad a la fractura aparente, el cual representa la adhesión entre dos materiales.

El análisis de la tenacidad a la fractura interfacial en materiales que han sido expuestos al tratamiento termoquímico de boruración, ha presentado en los últimos años un importante



tema de estudio, ya que permite conocer bajo qué condiciones de carga las capas boruradas presentaran agrietamiento critico provocando la fractura de las mismas.

Es posible conocer o estimar valores de tenacidad a la fractura por medio de la técnica de indentación instrumentada. La técnica de indentación instrumentada se lleva a cabo aplicando una serie de cargas ascendentes con un indentador piramidal tipo Vickers sobre una muestra que ha sido expuesta al proceso termoquímico de borurización, con la finalidad de generar grietas en los vértices de la indentación. Para conocer o estimar valores de tenacidad a la fractura interfacial se aplica el mismo procedimiento experimental previamente mencionado, pero las indentaciones son llevadas a cabo a todo lo largo de la interfase de unión de las capas boruradas.

Trabajos previos realizados por Campos y cols. (2011) determinaron en forma experimental la tenacidad a la fractura aparente interfacial en boruros de hierro del sistema FeB-Fe₂B sobre la superficie de aceros inoxidable AISI 316L. Se emplearon modelos de tenacidad a la fractura interfacial para evaluar el comportamiento de K_{Ic} empleando la técnica de la mecánica de la fractura por indentacion para el régimen de grietas tipo radial-media, seleccionando probetas boruradas a temperaturas de 1173, 1223 y 1273 K con tiempos de exposición de 2 a 10 h. Los resultados de tenacidad a la fractura interfacial aparente que se obtuvieron en ese estudio variaron en un rango de 3.74 a 4.31 MPa m^{1/2}, el cual es dependiente del espesor de capa FeB.



Justificación

El presente trabajo de investigación contempla el endurecimiento superficial de la aleación ASTM F1537, empleando el proceso de borurización en caja.

A pesar de los estudios llevados actualmente acerca de la estimación de la tenacidad de la fractura en capas boruradas, en la literatura no se tiene conocimiento o estudio específico acerca de la estimación de la tenacidad a la fractura interfacial en el sistema CoB-Co₂B de un material de base cobalto.

Es por lo anterior que el presente trabajo está enfocado en determinar el soporte mecánico de las capas CoB y Co₂B, empleando la técnica de fractura por microindentación Vickers. El soporte mecánico es interpretado por la tenacidad a la fractura interfacial estimado en el rango de cargas de indentación de 1 a 2.3 N, para temperaturas y tiempos de borurización de 1173 y 1223 K para 6 y 8 h. Es importante mencionar, que el modelo empleado para la estimación de este parámetro mecánico, es del tipo radial-media.

Con la determinación de valores de tenacidad a la fractura interfacial para diferentes condiciones de tratamiento de una aleación borurada ASTM F1537, se pretende generar conocimiento nuevo en la evaluación y comportamiento de la adhesión entre las capas CoB y Co₂B formadas en la superficie de una aleación base cobalto (ASTM F1537).



Objetivo general

Realizar la caracterización mecánica del sistema CoB-Co₂B formadas en las muestras boruradas de la aleación ASTM F1537 aleación 1, mediante la prueba de microindentación Vickers, para determinar la tenacidad a la fractura interfacial del sistema bicapa (CoB-Co₂B)

Objetivos específicos

- Realizar el endurecimiento superficial de la aleación ASTM F1537 aleación 1 por medio de boruración en caja empleando tres temperaturas de exposición de 1173 y 1223 K y tiempos de exposición de 6h y 8h respectivamente para obtener diferentes espesores de capas en las muestras.
- Observar el espesor de las capas formadas en las muestras obtenidas por medio del proceso de boruración utilizando la técnica de microscopia óptica para determinar los espesores de capa formada de las fases CoB, Co₂B y capa total de las tres muestras del conjunto experimental empleado.
- Realizar las pruebas de indentación instrumentada en las muestras boruradas ASTM F1537 aleación 1 por medio del equipo UMT-2 Bruker aplicando cargas variables de 1 a 2.3N para generar las huellas de indentación en la interfase CoB/Co₂B.
- Estimar la tenacidad a la fractura aparente (K_{IC}) en la interfase CoB-Co₂B obtenidas a las temperaturas de 1173 y 1223 K con 6 y 8 h de tratamiento, utilizando los principios de fractura por microindentación en materiales cerámicos, para evaluar el comportamiento de la resistencia a la fractura en función del espesor de la capas de boruros de cobalto y cargas de indentación.



Metodología

La metodología del presente trabajo de investigación consiste en las siguientes etapas:

1. Realizar del proceso de endurecimiento superficial del material por medio del proceso de borurización en caja el cual consiste en colocar una probeta de CoCrMo (ASTM F1537 aleación 1) dentro de un contenedor de material AISI 316L con una mezcla borurante (Ekabor II) y someterla a dos temperaturas de 1173 y 1223 K y un rango de tiempos de exposición de 6 y 8 h respectivamente.
2. Medición de los espesores de capa formadas en la superficie de la aleación borurada ASTM F1537 aleación 1 utilizando un microscopio óptico metalúrgico marca Olympus GX51 y un analizador de imágenes Image Pro-Plus V 6, realizando un total de 50 mediciones del espesor de capa en cada fase (CoB, Co₂B) en diferentes secciones de la aleación endurecida.
3. Determinación de la tenacidad a la fractura interfacial aparente en el sistema CoB-Co₂B. Se seleccionaron las muestras boruradas con tiempos de 6 y 8 h a las temperaturas de 1173 y 1223 K. Se empleó un modelo de agrietamiento tipo radial media bajo cargas de 1 a 2.3 N. Tres microindentaciones se establecieron por cada carga de aplicación, para dar un total de 36 indentaciones. Por otro lado se recabaron los datos experimentales de la mitad de la diagonal de indentación, la longitud de las grietas generadas en los vértices de la huella y las microdurezas de las capas, empleando un microscopio óptico Olympus GX51 y el software *Image Pro-Plus V6*.



Referencias

Campos-Silva I, Bravo-Bárceñas D, Cimenoglu H, Figueroa-López U, Flores-Jiménez M and Meydanoglu O (2014), 'The boriding process in CoCrMo alloy: Fracture toughness in cobalt boride coatings', *Surface and Coatings Technology*, 260, 362-368.

Campos I, Ortíz D M, Bravo B O, Doñu R M A, Bravo B D, Tapia Q C, Jiménez R M Y, (2011), "Formation and kinetics of FeB/Fe₂B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels", *Surface and Coatings Technology*, 205, 403-412.



Capítulo 1

Tratamiento termoquímico de borurización en la aleación ASTM F1537 aleación 1

1.1 Generalidades de la aleación ASTM F1537

La aleación ASTM F1537 tiene un porcentaje del 50% de cobalto, lo que proporciona a este material una gran resistencia a la abrasión en caliente. El alto porcentaje de cromo en la aleación le confiere al material alta resistencia a la corrosión, así mismo el alto contenido de molibdeno le otorga alta dureza y resistencia a la aleación. El cobalto es metalúrgicamente parecido al níquel, siendo un material duro y con gran resistencia al desgaste y a la corrosión, especialmente en temperaturas elevadas. Este es empleado generalmente como elemento de aleación, gracias no solo a su resistencia a la corrosión sino también a sus propiedades magnéticas.

Existen básicamente dos tipos de aleaciones cobalto-cromo:

- a) La aleación CoCrMo obtenida por fundición
- b) La aleación CoNiCrMo la cual es usualmente forjada en caliente.

La fundición CoCrMo ha sido usada por mucho tiempo atrás en odontología y, recientemente, en la producción de articulaciones artificiales. La aleación de Cobalto-Cromo-Molibdeno posee alta resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste, siendo no magnética (Carpenter, 2016). Puede presentarse en versiones de alto contenido de nitrógeno y bajo contenido de carbono de acuerdo a la norma ASTM F1537-11. Las propiedades de la aleación, se deben en su mayoría, a la naturaleza cristalográfica del elemento base (cobalto). El cobalto es un metal alotrópico con una estructura hexagonal compacta (hcp) a temperatura ambiente, que se transforma a una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) a los 740 K, y un posee un punto de fusión de 1766 K (Crook, 2004, Medlin y Compton, 2004). En la tabla 1.1 se muestra la



composición química obtenida de la hoja técnica del fabricante y que se encuentran en cumplimiento con esta norma.

Tabla 1.1

Composición química de la aleación CoCrMo aleación 1 (American Society for Testing Materials, F1537-11, 2011).

Composición % (masa/masa)						
Elemento	Aleación 1 UNS R31537 (Bajo carbón)		Aleación 2 UNS R31538 (Alto carbón)		Aleación 3 UNS R31539 (Dispersión fortificada)	
	min.	máx.	min.	máx.	min.	máx.
Carbón	0.14	0.15	0.35	0.14
Aluminio	0.30	1.00
Lantano	0.03	0.20
Cromo	26.0	30.0	26.0	30.0	26.0	30.0
Molibdeno	5.0	7.0	5.0	7.0	5.0	7.0
Níquel	1.0	1.0	1.0
Hierro	0.75	0.75	0.75
Silicio	1.0	1.0	1.0
Manganeso	1.0	1.0	1.0
Nitrógeno	0.25	0.25	0.25
Cobalto	Elemento a balancear		Elemento a balancear		Elemento a balancear	

1.2 Generalidades del tratamiento termoquímico de borurización

La borurización es un método de endurecimiento termoquímico superficial que se puede aplicar a una amplia gama de materiales ferrosos y no ferrosos. El proceso involucra someter el material a una temperatura en un rango de 973 a 1273 K, durante un tiempo de exposición de 1 a 12 horas, en contacto con algún medio borurante (ASM Handbook, 1991). El proceso implica la difusión de átomos de boro en la red del metal base y la formación de un compuesto de boro intersticial duro en la superficie del material. Al



someter un material a altas temperaturas en un ambiente rico en boro, los átomos de boro, se difunden en la matriz de la superficie metálica, para posteriormente, ser absorbidos en los intersticios de la red. Dicho tratamiento termoquímico se realiza para obtener capas duras de una o dos fases dependiendo la aplicación del material o aleación base (Campos y cols., 2013).

Otras ventajas asociadas con la borurización son la retención de la dureza a temperaturas elevadas, la resistencia a la corrosión en medios ácidos, la reducción en el uso de lubricantes y una disminución en la tendencia a la soldadura en frío (Mejía Caballero, 2015).

Los diferentes tipos de borurización que existen en la actualidad se mencionan a continuación:

- a) En polvo.
- b) En estado líquido.
- c) En estado gaseoso.
- d) En plasma.
- e) En pasta.

1.3 Borurización en polvo

El proceso de borurización en polvo requiere introducir las muestras en un recipiente resistente al calor, las muestras se deben cubrir con un polvo (medio borurante), el recipiente debe ser herméticamente sellado y después introducirlo en un horno precalentado a una temperatura de 1173 y 1223 K. Dentro del contenedor, a consecuencia de la alta temperatura, el boro comienza a difundirse hacia el sustrato de la muestra, formando una capa de boruros en la superficie del mismo. Transcurrido el tiempo del tratamiento, el recipiente que contiene las piezas es retirado cuidadosamente del horno y enfriado a temperatura ambiente.

Para garantizar un flujo constante y uniforme de boro hacia la superficie de las piezas, se sugiere colocar una base del polvo borurante en el fondo del recipiente de por lo menos



10 mm, las piezas se colocan sobre esta base separadas entre sí a una distancia mínima de 10 mm, finalmente, se cubren con polvo borurante entre 50 y 100 mm por encima de las muestras; éstas recomendaciones propician un proceso controlado, donde la formación y el crecimiento de la capa de boruros dependa sólo de las condiciones del mismo proceso (temperatura y tiempo del tratamiento, composición del material de las piezas y el potencial de boro del agente borurante (Campos y cols., 2013)).

El agente borurante en polvo se constituye de una fuente activa que suministra el boro a difundir (B_4C), una carga inerte que controle el flujo de boro (SiC) y un activador, que promueve la nucleación de boruros en la superficie de las piezas ($NaBF_4$, KBF_4 , $(NH_4)_3 BF_4$, NH_4Cl , Na_2CO_3 , BaF_2 y $Na_2B_4O_7$).

1.4 Características generales de los compuestos intersticiales CoB y Co₂B

Las capas cerámicas han sido ampliamente usadas en diferentes tipos de sistemas de ingeniería para contrarrestar los efectos de la temperatura, corrosión, erosión y desgaste. La formación de capas boruradas en la superficie de una aleación ferrosa y no ferrosa usando el proceso de borurización puede incrementar las propiedades mecánicas y químicas del material base.

El borurado del cobalto puro y aleaciones de cobalto han recibido un gran interés en recientes años ya que la formación de las capas CoB y Co₂B mejora ampliamente las propiedades mecánicas de la aleación siempre y cuando se tenga controlado el crecimiento de las capas formadas (Campos y cols., 2014).

De acuerdo al diagrama de fase Co-B, la capa CoB está compuesta de 15.5 % en peso de B (capa externa) y 8.4 % en peso de B (capa interna Co₂B).

La capa CoB presenta una estructura cristalina ortorrómbica con una dureza aproximada de 18 – 20 GPa (Fig. 1.1.a), mientras que la capa Co₂B presenta una estructura cristalina tetragonal con una dureza aproximada de 15 -16 GPa (Fig. 1.1.b). Se ha demostrado por medio de pruebas experimentales que las propiedades mecánicas y químicas de las aleaciones boruradas están asociados con el tipo de microestructura y espesor de las capas boruradas, las cuales están relacionadas con el método de borurización (Campos y cols., 2014).

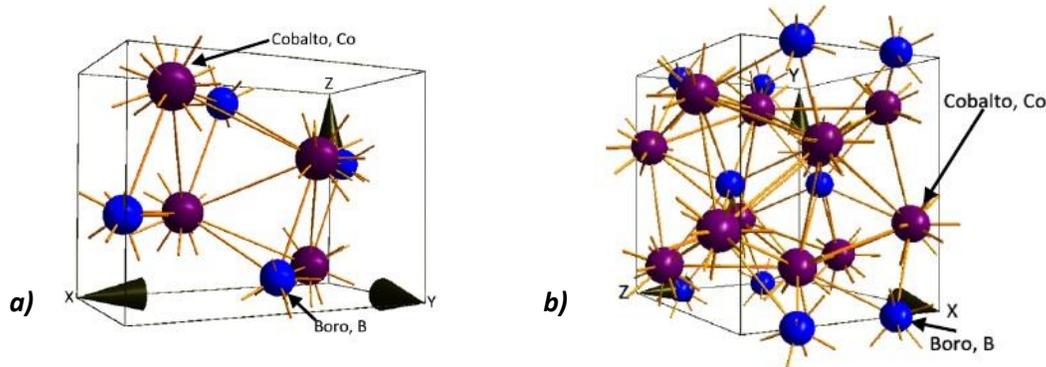


Figura 1.1 Representación esquemática de la celda unitaria de los boruros de cobalto. a) CoB y, b) Co₂B.

Tabla 1.2

Información cristalográfica de los boruros de cobalto (CoB y Co₂B).

Capa CoB			Capa Co ₂ B		
Parámetros de red			Parámetros de red		
a= 0.525 nm	b= 0.304 nm	c= 0.395 nm	a= 0.501 nm	b= 0.501 nm	c= 0.422 nm
Estructura cristalina Ortorrómbica			Estructura cristalina Tetragonal		
Símbolo de Pearson oP8			Símbolo de Pearson tI12		
Grupo Espacial Pnma			Grupo Espacial I4/mcm		

1.5 Propiedades de tenacidad a la fractura en capas boruradas CoB/Co₂B

Como se ha mencionado en la literatura la estimación de la tenacidad a la fractura en aleaciones cerámicas son de suma importancia para el estudio de su comportamiento mecánico, ya que al determinar los valores de la tenacidad a la fractura, se estiman las condiciones de carga a la cual un material presenta agrietamiento crítico provocando la falla del material o aleación. Así mismo también es posible establecer un criterio de



adhesión entre capas boruradas tomando en consideración la carga crítica, la cual es la fuerza mínima necesaria para generar el agrietamiento entre las capas (CoB/Co₂B). En la tabla 1.2 se muestran valores de la tenacidad a la fractura en una aleación borurada ASTM F75. Así mismo se mencionan los tiempos y las temperaturas a las que fueron expuestas las muestras. (Bravo, 2014).

Tabla 1.3

Valores de tenacidad a la fractura obtenidas por medio de la prueba de microindentación sensada en capas boruradas CoB y Co₂B.

Condiciones del borurado		Rango de cargas aplicadas (mN)	Tenacidad a la fractura Kc MPa *√m	
Temp (K)	Tiempo (h)		Capa CoB	Capa Co ₂ B
1223	6	15 -450	0.52	4.63
1248	8	15 -450	0.56	5.50
1273	10	15 -450	0.59	5.03



Referencias

Bravo Bárcenas D. I. (2014). Caracterización mecánica y estructural de una aleación Co-Cr-Mo ASTM F-75 endurecida superficialmente por difusión de boro. Tesis de Doctorado. Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.

Campos-Silva I, Bravo-Bárcenas D, Cimenoglu H, Figueroa-López U, Flores-Jiménez M, Meydanoglu O (2014), 'The boriding process in CoCrMo alloy: Fracture toughness in cobalt boride coatings', *Surface and Coatings Technology*, 260, 362-368.

American Society for Metals, (2004), *Handbook Volume 2 Cobalt and Cobalt Alloys*, Cleveland Ohio USA, ASM International.

American Society for Metals, (2004), *Handbook Volume 9 Metallography of Biomedical Orthopedic Alloys*, Cleveland Ohio USA, ASM International.

Carpenter, CarTech Micro-Melt BioDur CCM Alloy Technical Datasheet, (2016).

Mejía Caballero I (2015). Evaluación de la resistencia a la corrosión en aceros aleados de uso industrial endurecidos por difusión superficial de boro. Tesis de Doctorado. Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.

ASTM Standard F1537-11 (2011) Specification for Wrought Cobalt-28Chromium-6Molybdenum Alloys for Surgical Implants, West Conchohoken PA, ASTM International.



Capítulo 2

Tenacidad a la fractura por microindentación tipo Vickers

2.1 Introducción

El comportamiento de la dureza de un material está normalmente relacionado con su resistencia a la deformación plástica, que por lo general se determina por medio de una prueba mecánica denominada indentación. Para medir esta resistencia, varias pruebas basadas en la penetración bajo una carga de indentadores apropiados en la superficie de un material se han desarrollado. Para medir la dureza de un material, los ensayos de dureza consisten en penetrar perpendicularmente la superficie de la pieza hasta generar una huella que sea un indicador de la resistencia a la penetración del espécimen en estudio (Campos y cols., 2015)

En la práctica, existen dos técnicas experimentales: (1) la medición de las dimensiones de las impresiones residuales después de retirar el indentador (pruebas convencionales de indentación) y (2) el cálculo del área a través de la gráfica carga-profundidad de contacto.

En materiales frágiles como cerámicos la técnica de microindentación provee ventajas como la de ser un ensayo no destructivo y este puede aplicarse en especímenes cuyo tamaño sea del orden de micras. El equipo utiliza un indentador piramidal de diamante universal; la geometría del indentador sobre la superficie del material puede generar grietas en los vértices de la indentación. Estas huellas y grietas formadas son fácilmente visibles por medio de microscopía óptica. Es importante mencionar que la prueba es rápida y de muy bajo costo, agregando que se pueden hacer varias indentaciones en una misma pieza de tamaño pequeño.



2.2 Antecedentes de la técnica de fractura por microindentación

El estudio para la determinación de la tenacidad a la fractura de algún material por medio de indentaciones tipo Vickers ha generado una considerable cantidad de modelos divididos en dos grupos: El de grietas tipo radial y el de grietas tipo Palmqvist (ver figura 2.1). Los modelos basados en grietas tipo radial determinan que el agrietamiento generado al aplicar la carga por medio del indentador tipo piramidal no solo se presenta sobre la superficie, sino que además crece en dirección normal al plano de indentación formando un perfil de agrietamiento radial en el material (Anstis y cols., 1981)

Por otra parte los modelos basados en agrietamiento tipo Palmqvist son empleados comúnmente en materiales cerámicos frágiles; por ejemplo, fases intermetálicas precipitadas en una aleación ferrosa mediante algún tratamiento termoquímico como la cementación, la nitruración o la borurización (Campos y cols., 2008). Se considera que el perfil de agrietamiento no es del tipo radial, ya que la superficie se encuentra en un estado de esfuerzos diferente al substrato del material, el cual no se ve considerablemente afectado al momento del impacto del indentador (Miranzo y Moya, 1984) (ver figura 2.1).

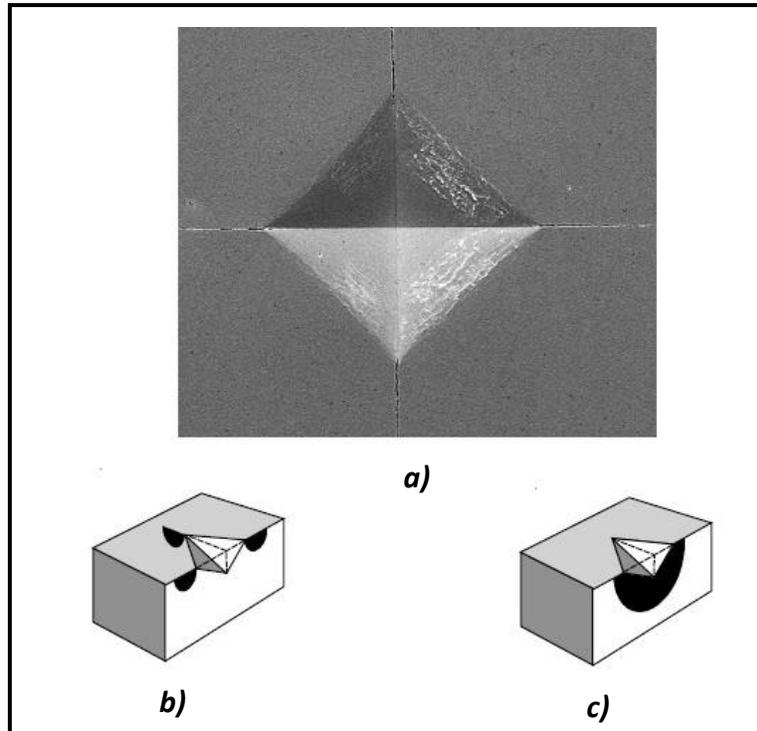


Figura 2.1 Representación esquemática de los dos grupos de agrietamiento generados por microindentación Vickers: a) Ejemplo de una indentación superficial (vista superior), b) Agrietamiento tipo Palmqvist, c) Agrietamiento tipo radial media.

2.3 Efecto del tamaño de la huella de indentación en el valor de dureza

En ingeniería, la dureza de un material es un criterio de diseño de gran importancia. La dureza aparente de un material depende directamente de la carga aplicada durante el ensayo de dureza, especialmente en cerámicos. El valor de dureza disminuye al incrementar la carga de prueba, conforme aumenta el tamaño de la indentación. A este fenómeno se le conoce como “efecto de tamaño de indentación” (ISE por sus siglas en inglés).



En particular, cuando los materiales cerámicos son evaluados bajo técnicas de indentación instrumentada, experimentan una dependencia del tamaño de huella producida en función de la carga aplicada (ISE) (Bravo, 2010). A medida que se incrementa el valor de carga de indentación se produce un incremento del tamaño de huella, produciendo valores bajos de dureza y de manera contraria se obtienen valores altos de dureza a menores cargas de indentación.

Por esta razón, es claramente insuficiente considerar el valor de dureza a una carga constante como criterio de diseño. Es conveniente establecer un valor de dureza real, independiente de la carga empleada, considerando modelos representativos que evalúan el efecto ISE a través de los datos experimentales obtenidos (por ejemplo, del análisis de curvas carga de indentación (P) versus (h_c), mediante la técnica de indentación instrumentada Vickers).

2.4 Tenacidad a la fractura por microindentación Vickers en capas boruradas

Mediante la técnica de indentación instrumentada Vickers es posible determinar la tenacidad a la fractura de un material (K_{IC}) en capas o recubrimientos, mediante la medición de grietas producidas por el contacto mecánico entre el indentador y la superficie del material.

Tradicionalmente, se han empleado los modelos que consideran agrietamiento tipo radial-media y Palmqvist para evaluar la tenacidad a la fractura en las capas boruradas formadas en aceros, por ejemplo, el acero AISI 1045. Sin embargo, Campos y cols., (2010) y Chicot y cols. (2009), propusieron un modelo alternativo para evaluar la tenacidad a la fractura en capas boruradas a partir de un ajuste en el modelo propuesto

por Miranzo y Moya (1984). El modelo fue inicialmente empleado para estudiar el agrietamiento múltiple producido por indentación Vickers en alúmina y óxido de zirconia. Así mismo, el modelo agrega un tipo de agrietamiento denominado intermedio a los regímenes ya establecidos radial-media y Palmqvist (Figura 2.2).

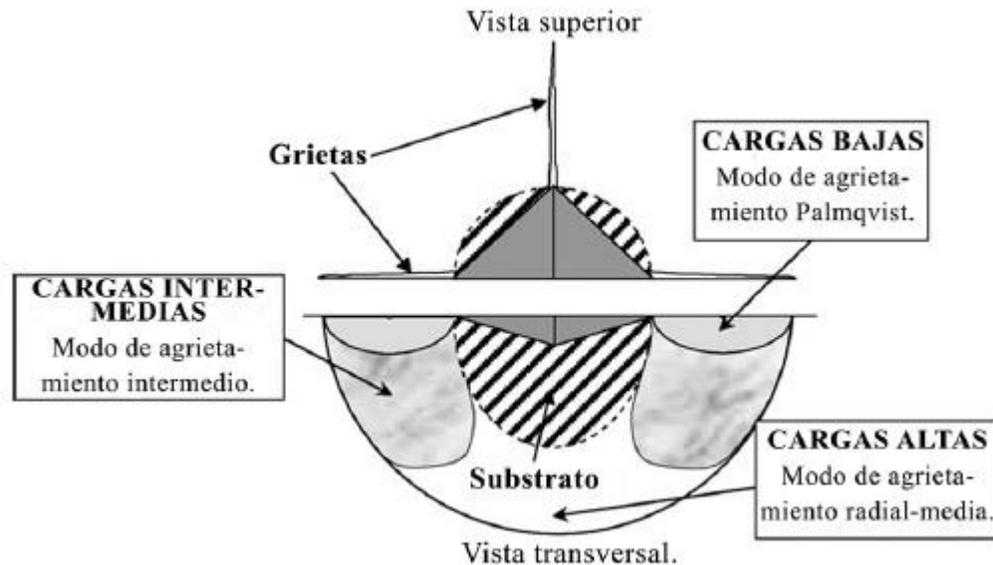


Figura 2.2 Regímenes de agrietamiento (modificado de Bravo, 2014).

Los indentadores piramidales son patrones de fractura en materiales frágiles, pues están limitados a flujos irreversibles cerca del punto de contacto, y sirven como precursor para el crecimiento de grieta. El agrietamiento se detiene, cuando la tensión residual en la punta de la grieta está en equilibrio con K_{Ic} . Por lo tanto, puede evaluarse midiendo la longitud de las grietas inducidas por la indentación.

Por consiguiente, K_{Ic} se define como el factor de intensidad de esfuerzos que es un parámetro de diseño que indica la tenacidad a la fractura de un material.

Existe gran diferencia en los resultados provistos por distintos modelos de tenacidad a la fractura K_{Ic} inducida por microindentación Vickers, los cuales dependen de la geometría



del indentador, y la morfología de la grieta. Por lo cual, numerosas ecuaciones han sido propuestas y aplicadas para el agrietamiento tipo Palmqvist y radial-media. La idea básica del método consiste en relacionar la longitud de las grietas radiales generadas con el tamaño de la diagonal de la impresión y la carga aplicada. Una de las expresiones ampliamente utilizada para grietas radial-media es la relación propuesta por Antstis y cols. (1981).

$$K_c = \chi \frac{P}{c^{3/2}} = \zeta \left[\frac{E}{H} \right]^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (2.1)$$

donde P es la carga de indentación y c la longitud de la grieta, E el módulo de Young, H la dureza y ζ es un coeficiente de calibración que depende de la geometría del indentador y de la geometría de la grieta.

En particular estudios realizados por Bravo (2014) han establecido que las capas boruradas CoB y Co₂B exhiben dos modos de agrietamiento, intermedio y radial media, respectivamente. Basándose en los resultados de la prueba de indentación, se estimaron los valores de K_c de las capas de boruro de cobalto usando la ecuación de agrietamiento universal, que es aplicable independientemente del modo de agrietamiento. Los valores de tenacidad a la fractura de los boruros de cobalto obtenidos por Bravo (2014) fueron de 0.5 MPa m^{1/2} para la capa CoB y de 5.4 MPa m^{1/2} para la capa Co₂B, concluyendo que la resistencia a la fractura de la capa Co₂B fue 10 veces mayor que la capa CoB.



2.5 Tenacidad a la fractura interfacial aparente inducido por microindentación tipo

Vickers

La indentación interfacial es usada para crear y propagar una grieta en la interfase entre dos materiales utilizando un indentador piramidal Vickers. El ensayo permite estimar el valor del punto crítico, el cual es la carga crítica de indentación necesaria para el inicio del agrietamiento (ésta última denominada longitud crítica). Con los valores del punto crítico y la longitud crítica obtenidos por medio del ensayo de indentación, así como el coeficiente de resistencia presente en la interfase del sistema, es posible determinar la tenacidad a la fractura interfacial.

2.5.1 Principio del ensayo de indentación interfacial

La indentación se ejecuta en forma perpendicular a la superficie sobre el plano de la interface de dos materiales. El principio de este método se representa en la figura 2.3, el cual, emplea un indentador del tipo piramidal tipo Vickers. En esta condición, la huella de indentación interfacial genera una grieta de modo semicircular, que se localiza en el plano de la interface.

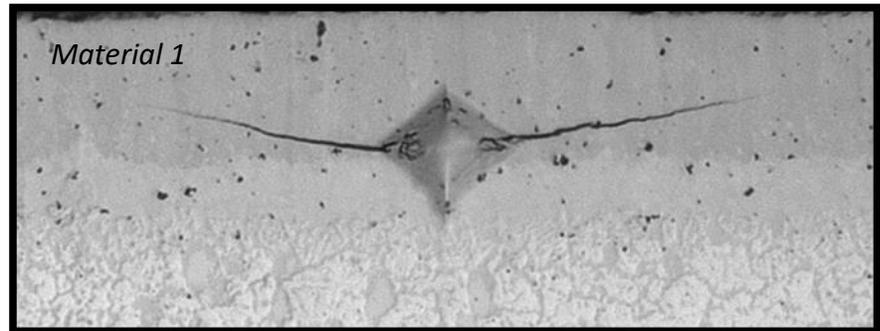
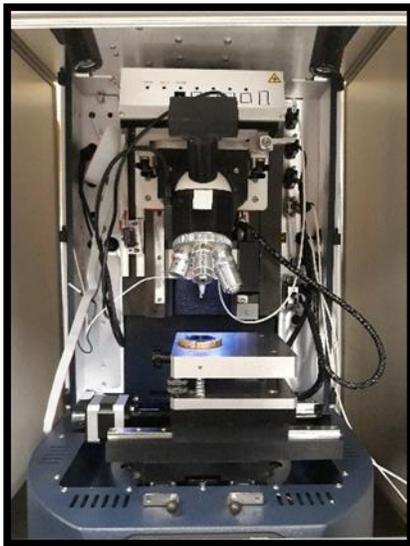


Figura. 2.3 Principio del ensayo de indentación interfacial. Se observa la marca de la huella del indentador con el agrietamiento generado en los vértices de la indentación, para la obtención de parámetros como “a” (mitad de la diagonal de indentación), “l” (longitud de la grieta) y $c = a + l$.

La metodología para el ensayo de indentación interfacial es la siguiente:

1. Aplicar cargas variables de microindentación. La indentación debe coincidir en el plano de la interface del material 1- material 2.
2. La medición de la mitad de la huella del indentador a , la longitud de la grieta l generada en los vértices de indentación y la longitud de la grieta medida desde el centro de la huella del indentador $c = a + l$, es determinado por microscopía óptica.
3. La pendiente representada por la mitad de la diagonal de la huella $a = d/2$ en función de la carga aplicada P en escala logarítmica, se llama “la dureza aparente” (ver figura 2.4).

4. La pendiente representada por $c = a + l$ en función de la carga aplicada P en escala logarítmica, se llama región de agrietamiento (ver figura 2.4).
5. El punto de intersección de las pendientes en una escala logarítmica, representada por la mitad de la diagonal de la huella $a = d/2$ y la longitud del régimen de grieta radial media c , ambas en función de la carga aplicada P , determina el punto crítico (P_c, a_c) tal y como se observa en la figura 2.4.

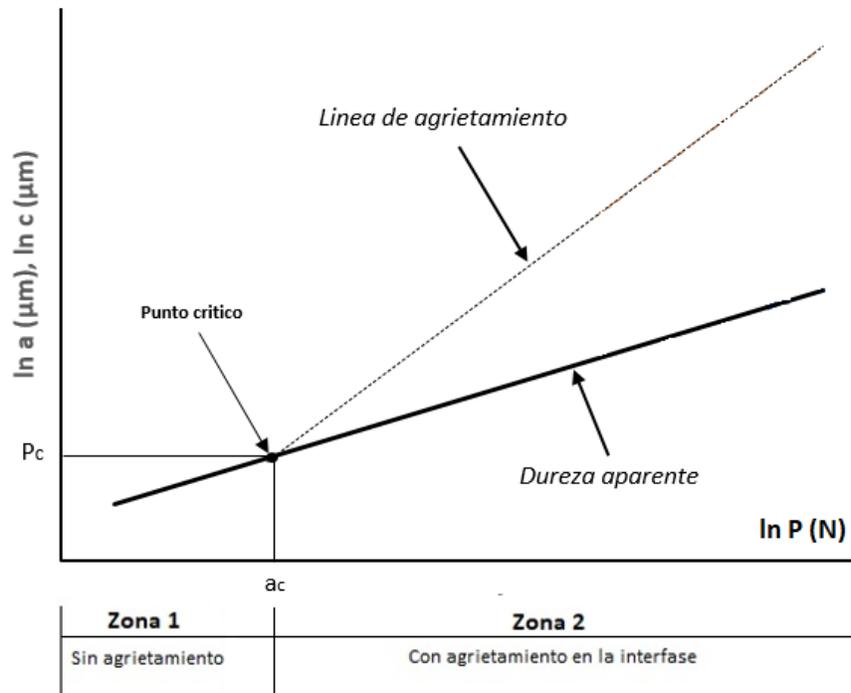


Figura. 2.4 Representación semántica del $\ln c$, $\ln a$ vs $\ln P$ en el régimen de agrietamiento radial media.

La carga necesaria para iniciar una grieta es interpretada en términos de tenacidad aparente interfacial, el cual puede representar la adhesión del sistema bicapa. La

ventaja de este ensayo es obtener resultados cuantitativos, por la determinación del fenómeno de propagación de grieta (ver figura 2.5).

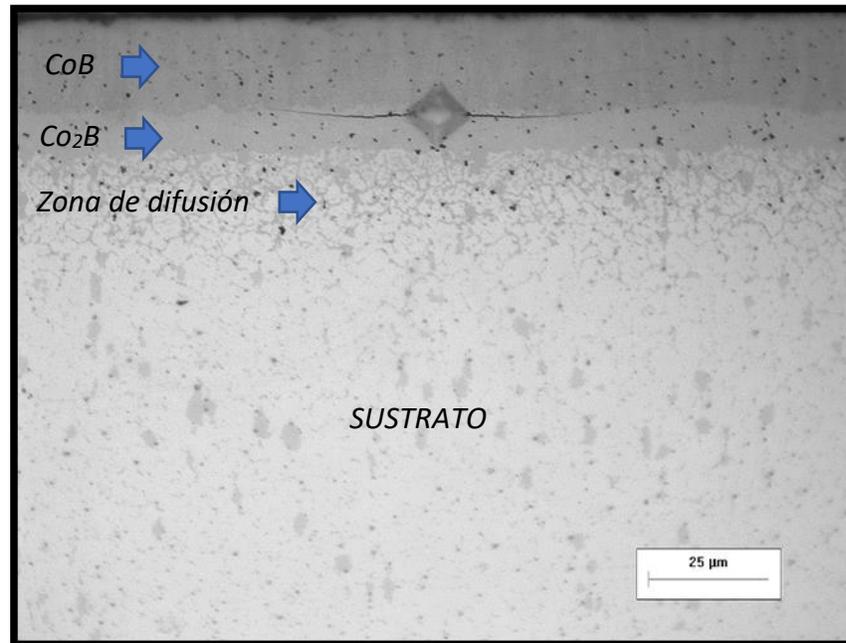


Figura 2.5 Ejemplo del ensayo de indentación interfacial en CoB/Co₂B. La carga aplicada es de 2 N.

Utilizando una escala logarítmica, la relación entre la longitud de grieta (c) y la carga aplicada (P), está representada por una línea recta, por consiguiente, la medida de la longitud de la grieta incluye la mitad de la huella ($a = d/2$) de indentación, es decir $c = a + l$. Entonces, cuando la carga aplicada no es suficiente para generar agrietamiento en la interface, el valor de c es $a = a_c$, el cual corresponde a la dureza aparente.

La grieta localizada en el plano de la interfase, el cual se muestra por la zona 1, donde no hay propagación de la grieta, y la zona 2, que corresponde a la propagación de la grieta en la interface. Así mismo, es posible definir la tenacidad a la fractura aparente K_{fc} en



parámetros del punto crítico (P_c, a_c) , donde P_c es la carga crítica, y a_c es la huella de la diagonal sin agrietamiento.

2.5.2 Cálculo de la tenacidad a la fractura interfacial

Los modelos de tenacidad a la fractura en materiales cerámicos implican una relación $P_c/a_c^{3/2}$ que es una constante, a partir del punto crítico obtenido. Chicot y cols., (1996), proponen la siguiente ecuación para estimar la tenacidad a la fractura interfacial aparente:

$$K_{ca} = 0.015 \frac{P_c}{a_c^{3/2}} \left(\frac{E}{H_v} \right)_I^{1/2} \quad (2.2)$$

donde la relación $\left(\frac{E}{H_v} \right)_I^{1/2}$ y el coeficiente de 0.015, son próximas a las propuestas por Lawn y Swain, (1975). El factor de intensidad de esfuerzos K_{ca} representa la magnitud de intensificación del esfuerzo en la región de la punta de la grieta.

De acuerdo a la figura 2.4, la representación gráfica del punto P_c , y del punto a_c , permite obtener los coeficientes m_i y b_i

$$\ln (d/2) = m_1 \ln P + b_1 \quad (2.3)$$

$$\ln (c) = m_2 \ln P + b_2 \quad (2.4)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones simultaneas se obtienen las coordenadas del punto crítico (P_c, a_c) , cuando $a_c = d/2 = c$.

$$P_c = 10^{(b_2 - b_1)/(m_2 - m_1)} \quad (2.5)$$



$$a_c = 10^{\left(\frac{m_2(b_2-b_1)}{m_2-m_1}+b_2\right)} \quad (2.6)$$

Para el caso particular donde el ensayo de indentación interfacial, se realiza sobre la interface del crecimiento entre dos fases (ver figura 2.5), la contribución en las propiedades mecánicas de ambas capas se refleja en la razón $(E/H_v)_I$ que se conoce como coeficiente de resistencia (Chicot y cols., 1996).

Para el caso particular del sistema CoB-Co₂B (ver figura 2.5), $(E/H_v)_I^{1/2}$ es estimado a partir de la siguiente ecuación:

$$\left[\frac{E}{H}\right]_I^{1/2} = \left[\frac{\left(\frac{E}{H}\right)_{CoB}^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_{CoB}}{H_{Co_2B}}\right)^{1/2}} + \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_{Co_2B}^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_{Co_2B}}{H_{CoB}}\right)^{1/2}} \right] \quad (2.7)$$

dónde E_{CoB} y E_{Co_2B} es el módulo de elasticidad de la capa CoB y capa Co₂B respectivamente H_{CoB} , H_{Co_2B} , es la dureza de la capa CoB y Co₂B respectivamente.



Referencias.

Anstis, G R, Chantikul, P, Lawn, B R, Marshall, D B, (1981), "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct Crack Measurements", Journal of the American Ceramic Society, 64, 533-538.

Bravo Bárcenas David (2014). Caracterización mecánica y estructural de una aleación Co-Cr-Mo ASTM F-75 endurecida superficialmente por difusión de boro (Tesis de Doctorado). Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.

Bravo Bárcenas David (2010). Formación y caracterización de capas duras en aceros AISI 1045 (Tesis de Maestría). Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.

Campos I, Ramírez G, Villa V C, Figueroa U, Rodríguez G, (2008), "Study of microcracks morphology produced by Vickers indentation on AISI 1045 borided steels", Material Science and Engineering A, 475, 285-292.

Campos-Silva I, Ortiz-Domínguez M, Hernández-Sánchez E, Bravo-Bárcenas D, Martínez-Trinidad J, Jiménez-Bernal J A and Domínguez-Galicia Y (2010), "Fracture indentation on AISI 1018 borided steels", Key Engineering Materials, 449, 9-14.

Campos I, Bravo-Bárcenas D, Flores-Jiménez M, Arzate-Vázquez I, López-García C, Bernabé-Molina S (2015), "Diffusion Boride Coatings in CoCrMo Alloy and Some Indentation Properties", Metallography Microstructure and Analysis, 4,158-168.

Chicot D, Démrecaux P, Lesage J, (1996), "Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests", Thin Solid Films, 283, 151-157

Chicot D, Duarte G, Tricoteaux A, Jorgowski B, Leriche A, Lesage A, (2009), "Vickers Indentation fracture (VIF) modeling to analyze multi-cracking toughness of titania, alumina and zirconia plasma sprayed coatings", Material Science and Engineering, A, 527, 65-76.

Lawn B R and Swain M V, (1975), "Microfracture beneath point indentations in brittle solids", Journal of Materials Science, 10, 113-122.

Miranzo P and Moya J S (1984), "Elastic/plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination method", Ceramics International, 10, 147-152.



Capítulo 3

Diseño experimental

3.1 Tratamiento termoquímico de borurización en polvo de la aleación ASTM F1537 aleación 1

Para poder llevar a cabo el proceso de borurización correctamente es importante identificar las variables que influyen en el tratamiento termoquímico, y por ende, en la evolución del crecimiento de las capas $\text{CoB-Co}_2\text{B}$.

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

1. Composición química de la mezcla borurante.
2. Composición química del sustrato.
3. Preparación del contenedor (normalmente hecho de acero inoxidable AISI 304L) donde se colocará la muestra.
4. Distancia de separación entre las muestras embebidas en la mezcla borurante.
5. Geometría y preparación de las muestras antes del tratamiento termoquímico.
6. Temperatura del proceso de borurización en polvo.
7. Tiempo de exposición del tratamiento termoquímico.
8. Enfriamiento de las muestras boruradas (normalmente a temperatura ambiente).

Se prepararon probetas de una aleación ASTM F1537 con dimensiones de 5 mm de largo y 10 mm de ancho y con una composición química (porcentaje en peso) de Cr 26 -30, Mo

5-7, N (máx.) 0.25, C (máx.) 0.14, Si (máx.) 1, Ni (máx.) 1, Fe (máx.) 0.75, Mn (máx.) 1 y Co como balance (Carpenter, 2016).

Para el proceso de borurización, las probetas se empacaron en un contenedor de acero AISI 304L (figura 3.1) con el agente borurante (Ekabor II). El tratamiento termoquímico de borurización se llevó a cabo precalentando las muestras a 846 K en un horno Felisa, para posteriormente, introducir las en una mufla convencional (marca Felisa) a una temperatura de 1173 K y tiempo de exposición de 6 h y a 1223 K con tiempo de exposición de 8 horas. Una vez que el tratamiento concluye, el contenedor fue removido de la mufla y enfriado a temperatura ambiente.

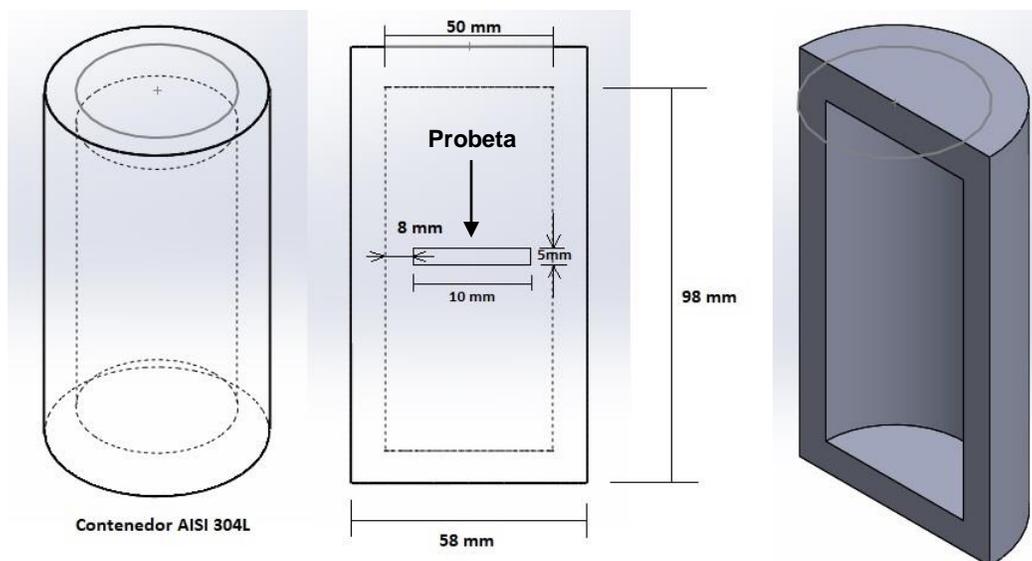


Figura 3.1. Contenedor de acero inoxidable AISI 304L donde se coloca la muestra ASTM F1537 aleación 1 para efectuar el proceso termoquímico de borurización.

3.2 Preparación metalográfica de las muestras boruradas

Las probetas boruradas fueron seccionadas para su preparación metalográfica. Las probetas se desbastaron con papel de carburo de silicio a partir del grado 80 hasta 2000.

Finalmente, se realizó el pulido de las muestras con un paño micro-cloth utilizando como abrasivo silica coloidal con un tamaño de partícula de 0.3 y 0.05 μm (figura 3.2).

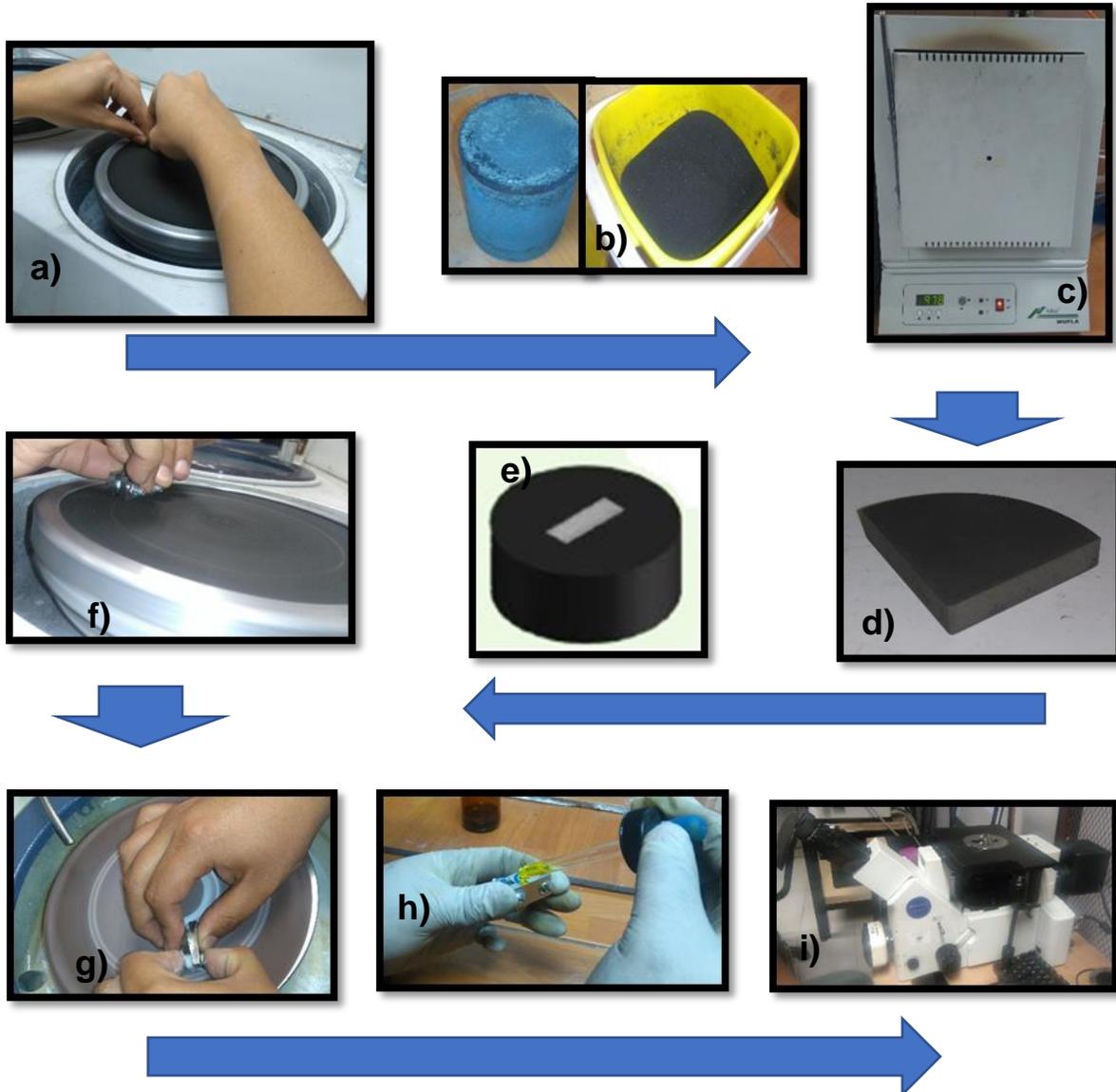


Figura 3.2. Proceso de borurización y preparación metalográfica en la aleación ASTM F1537; a) Preparación de la probeta antes del borurado, b) Colocación de la probeta en el contenedor con la mezcla borurante (Ekabor II), c) Proceso de precalentamiento y posteriormente proceso de borurado (horno Felisa), d) Muestra borurada, e) Montaje de la muestra, f) Proceso de desbaste, g) Proceso de pulido h) Revelado de las fases, i) Observación y determinación de los espesores de capa.

Se realizó un ataque químico de las muestras boruradas con el reactivo vilella (5 ml HCl, 1 g ácido pícrico y, 100 ml de etanol o metanol) por inmersión de 1 a 3 minutos de acuerdo a la norma ASTM E 407-99. La medición del espesor de la capa borurada formada sobre la superficie de la aleación ASTM F1537 aleación 1 se efectuó por microscopía óptica utilizando un equipo Olympus GX51 y el analizador de imágenes Image Pro Plus V 6.0 (figura 3.3). Las micrografías se digitalizaron para la medición del espesor de los boruros de cobalto, obteniendo un promedio de 50 mediciones en cada una de las fases (CoB y CoB+Co₂B) tomando dos zonas representativas por cada condición de tratamiento.

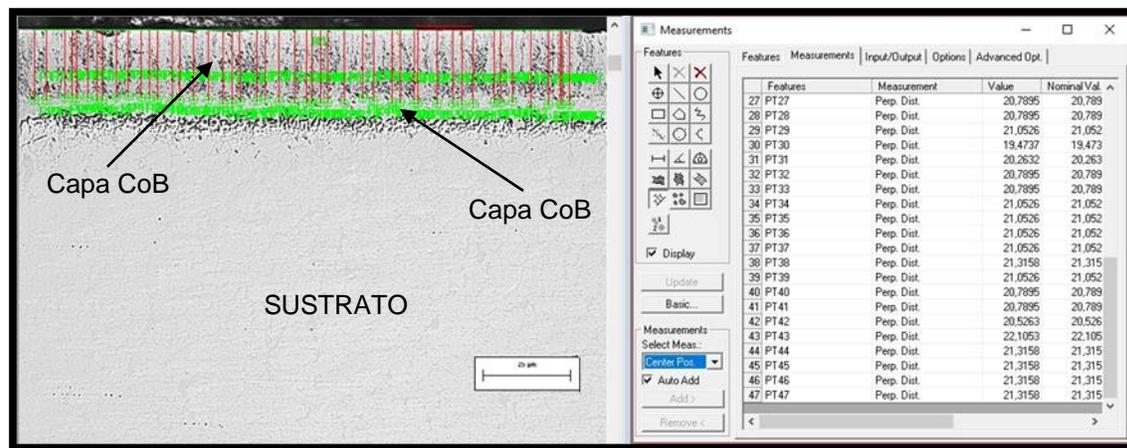


Figura 3.3. Proceso para determinar el espesor de las fases CoB y Co₂B llevado a cabo con el analizador de imágenes Image Pro Plus V 6.0.

La capa formada en la superficie de la aleación ASTM F1537 pertenece al tipo K, es decir capa bifásica, compuesta por dos fases (figura 3.4), interfase eventualmente uniforme sin aserraciones (Matuschka, 1980). En la tabla 3.1 se muestra el espesor de las fases de boruro de cobalto formadas.

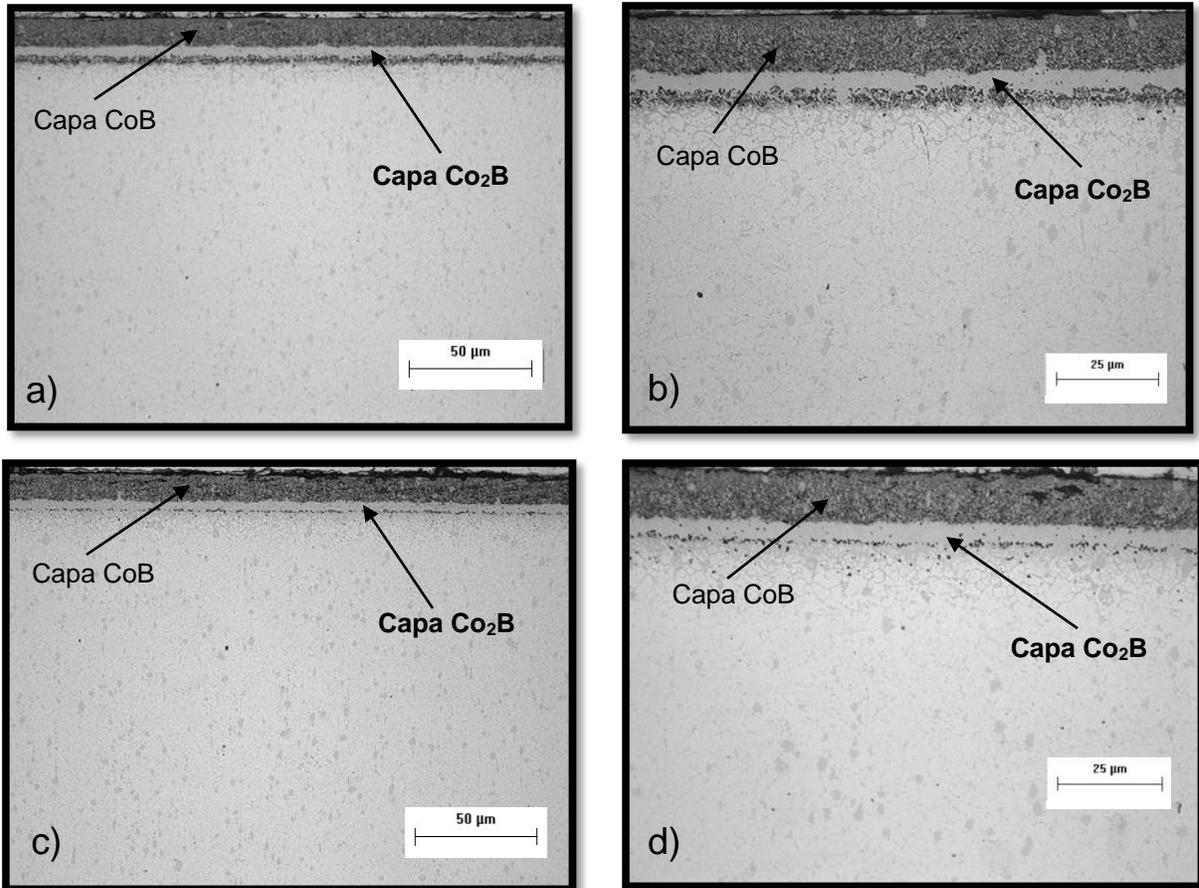


Figura 3.4. Fotomicrografías de las muestras boruradas ASTM F1537 aleación 1 con la presencia de las capas CoB y Co₂B obtenidas a las temperaturas de a), b) 1173 K con 6 h de exposición, c), d) 1123 K con 8 h de exposición.



Tabla 3.1.

Espesores de la capa de boruro de cobalto

Aleación ASTM F1537 borurada a 1173 K con 6 h de exposición	
Fase formada	Espesor (μm)
CoB	16 ± 0.5
Co ₂ B	23 ± 1
Capa total	39 ± 1
Aleación ASTM F1537 borurada a 1223 K con 8 h de exposición	
Fase formada	Espesor (μm)
CoB	22 ± 1
Co ₂ B	31 ± 1
Capa total	53 ± 2

3.3 Ensayo de tenacidad a la fractura interfacial aparente en el sistema CoB/Co₂B

Las pruebas de indentación instrumentada se llevaron a cabo utilizando el equipo UMT-2 Bruker con indentador piramidal de diamante tipo Vickers, (figura 3.5), de acuerdo a la norma ASTM C 1327.

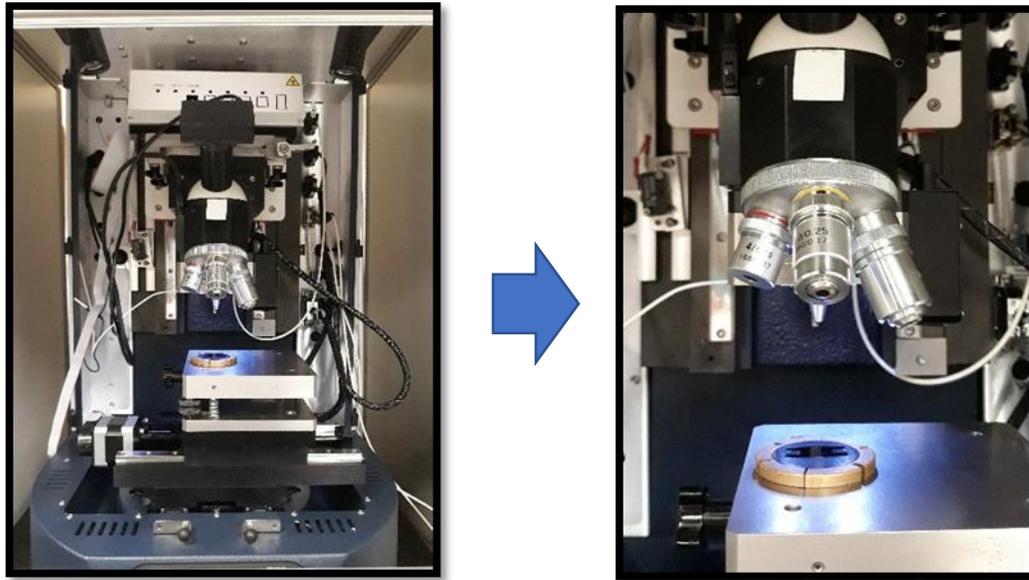


Figura 3.5 Equipo UMT-2 Bruker con indentador piramidal de diamante tipo Vickers (Cortesía, Laboratorio Ingeniería de Superficies).

El procedimiento experimental consistió en determinar la tenacidad a la fractura interfacial del sistema CoB/Co₂B. Las microindentaciones se realizaron bajo cargas de 1 a 2.3 N por cada condición del tratamiento termoquímico de borurización. Se establecieron un total de 3 indentaciones por carga, llevadas a cabo en la interfase para cada condición de tratamiento, tomando un total de 36 indentaciones por las 2 condiciones de tratamiento (1173 K con 6 h de exposición y 1223 K con 8 h de exposición).

Por otro lado, la observación y las mediciones de las huellas de indentación hechas por el indentador Vickers se llevaron a cabo usando un microscopio óptico Olympus GX51 y el software Image Pro-Plus V 6.0. La figura 3.6 muestra las indentaciones representativas en la interface CoB/Co₂B para una temperatura de 1173 K con 6 h de exposición y cargas de aplicación de 1, 1.3, 1.6, 1.9, 2 y 2.3 N. Asimismo, la figura 3.7 muestra las indentaciones

representativas en la interface CoB/Co₂B para una temperatura de 1223 K con 8 h de exposición y con las mismas cargas de aplicación (1 a 2.3 N).

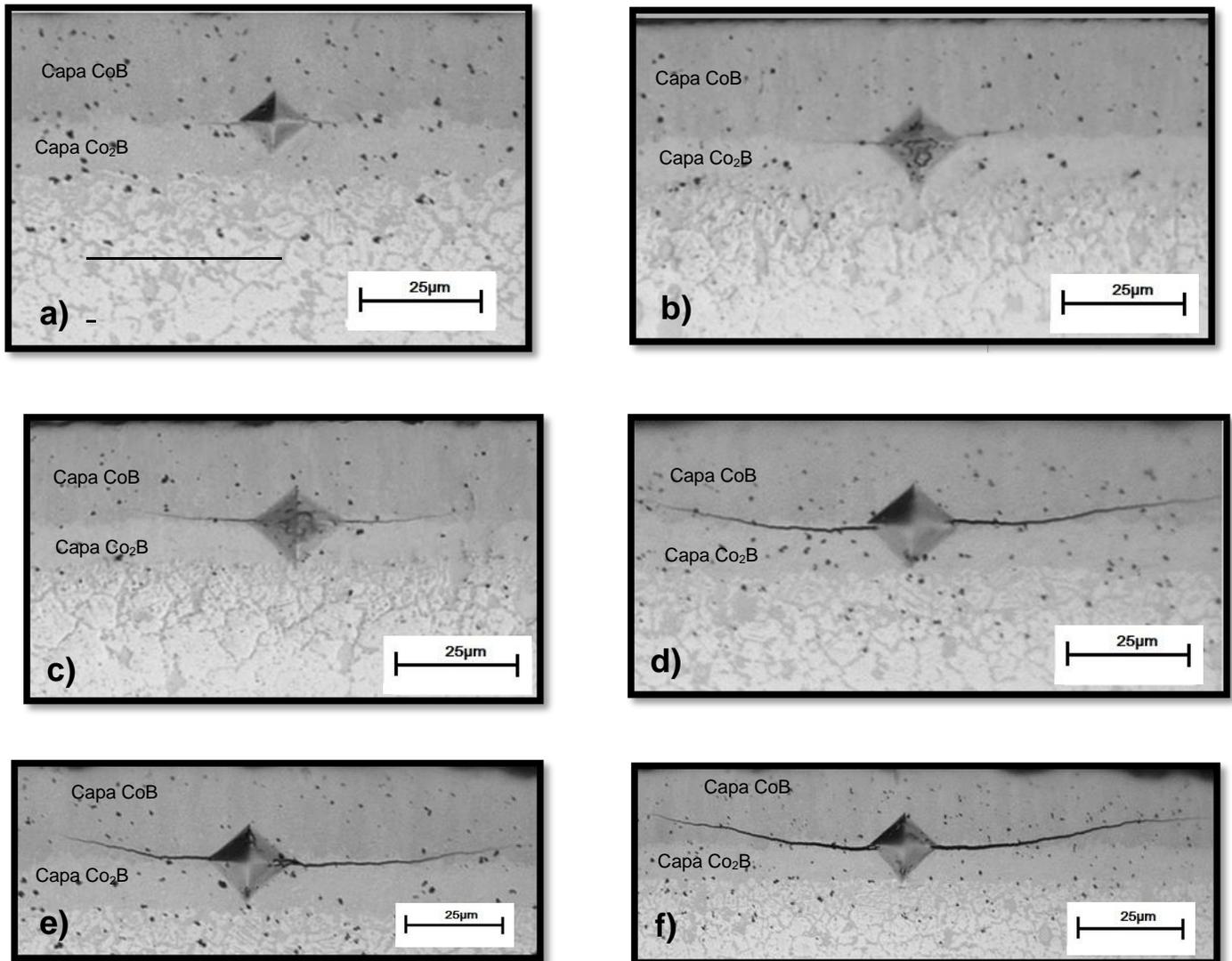


Figura 3.6 Microindentaciones interfaciales en el sistema CoB/Co₂B formado a 1173 K con 6 h de exposición. Cargas de indentación de: a) 1 N, b) 1.3 N, c) 1.6 N, d) 1.9 N, e) 2 N y f) 2.3 N

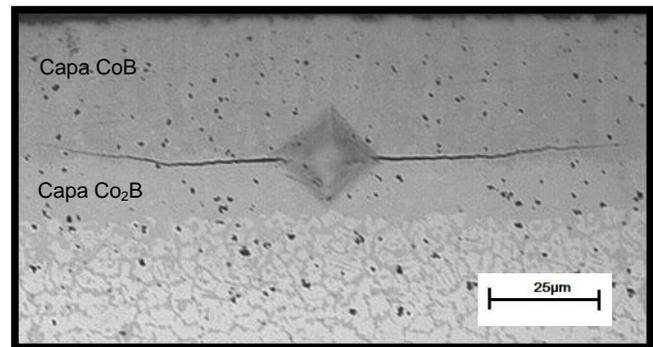
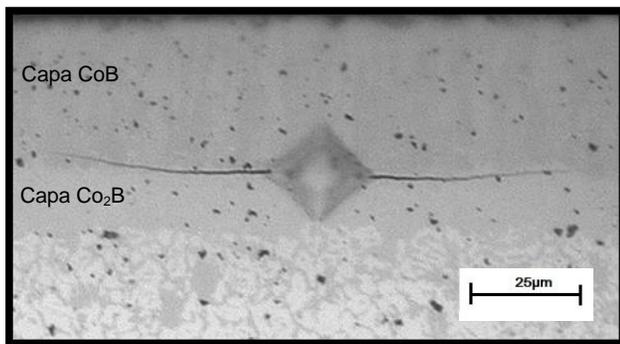
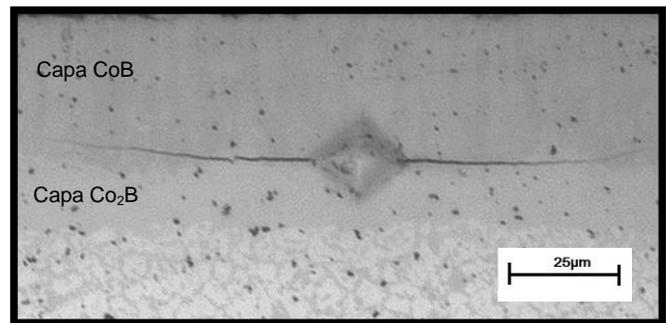
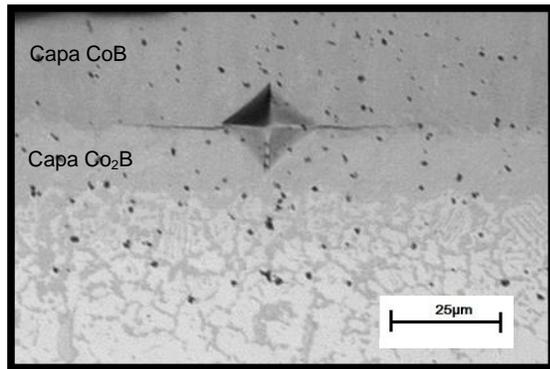
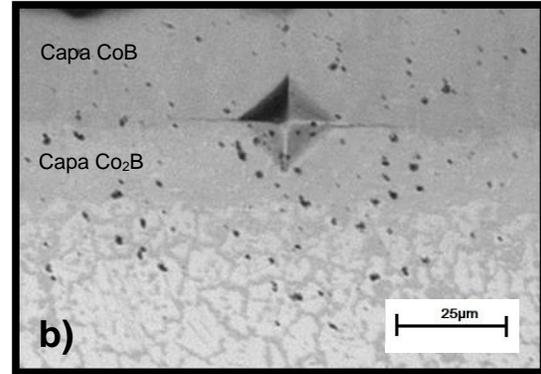
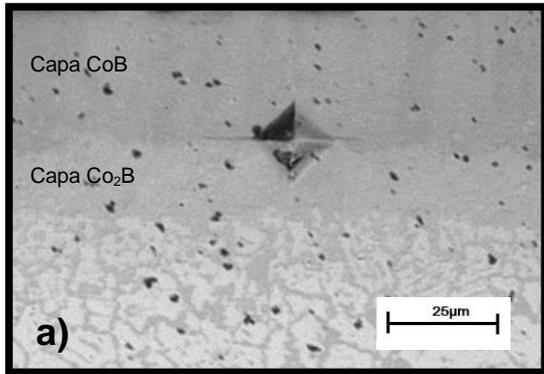


Figura 3.7 Microindentaciones interfaciales en el sistema CoB/Co₂B formado a 1223 K con 8 h de exposición. Cargas de indentación de: a) 1 N, b) 1.3 N, c) 1.6 N, d) 1.9 N, e) 2 N y f) 2.3 N

Una vez realizadas las indentaciones en la interfase y teniendo la marca de la indentación con su agrietamiento en los vértices de la huella, se llevó a cabo la medición de los siguientes parámetros, tal y como se observan en la figura 3.8:

1. Mitad de la diagonal de indentación “ a ”
2. Longitud de la grieta “ l ”
3. Mitad de la diagonal + longitud de la grieta “ $c = a + l$ ”
4. Mitad de la diagonal superior de indentación (Capa CoB) $\frac{d_{\perp CoB}}{2}$
5. Mitad de la diagonal inferior de indentación (Capa Co₂B) $\frac{d_{\perp Co_2B}}{2}$
6. Diagonal completa de indentación “ d_i ”

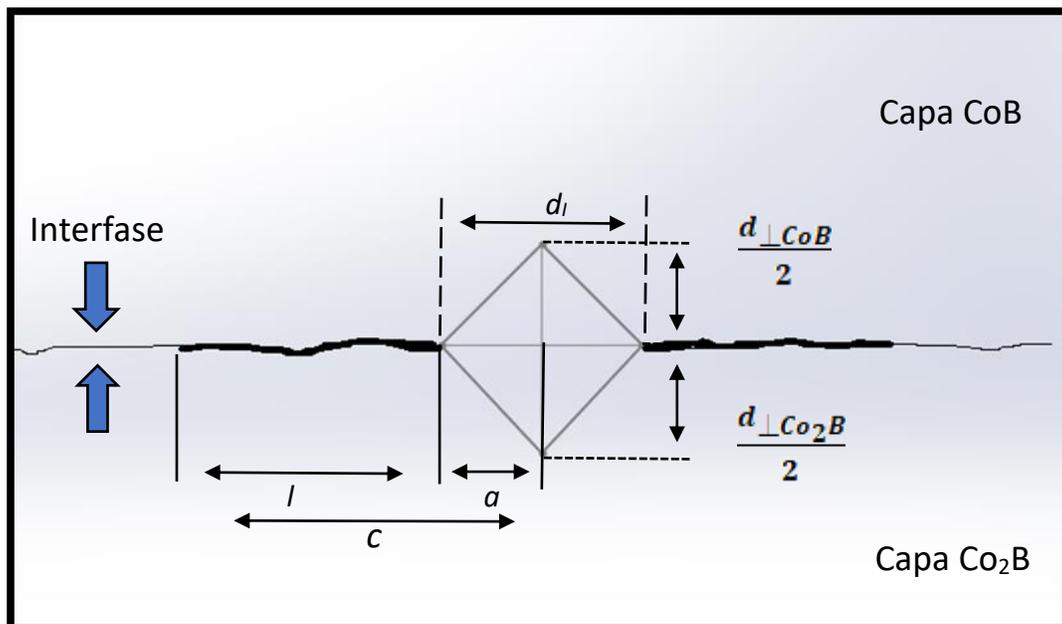


Figura 3.8. Representación esquemática de las variables experimentales obtenidas por la técnica de indentación interfacial sobre el sistema CoB/Co₂B.



A partir de los parámetros obtenidos de la indentación interfacial CoB/Co₂B, se establece el valor del agrietamiento régimen radial-media ($c = a + l$). Este régimen se establece a partir del promedio de la mitad de la diagonal de la indentación (a) más el promedio de la longitud del perfil del agrietamiento (l). En la tabla 3.2 se muestran los valores promedio experimentales de las indentaciones realizadas en la interfase. Los valores fueron estimados con la ayuda de microscopía óptica, empleando la herramienta *Measurement Thickness* del software *Image Pro-Plus V 6.0*.



Tabla 3.2

Variables experimentales estimadas a partir de la indentación interfacial Vickers en el sistema CoB/Co₂B.

Aleación ASTM F1537 borurada a 1173 K con 6 h de exposición					
Carga aplicada P (N)	Mitad de la diagonal de indentación a (μm)	Longitud de la grieta l (μm)	Longitud total c = a + l c (μm)	Mitad de la diagonal superior de indentación $\frac{d_{\perp CoB}}{2}$ (μm)	Mitad de la diagonal inferior de indentación $\frac{d_{\perp Co_2B}}{2}$ (μm)
1	4.7 ± 0.3	6.9 ± 1	11.7 ± 1	4.2 ± 0.7	4.6 ± 0.1
1.3	5.4 ± 0.2	17 ± 0.5	22.5 ± 0.7	5 ± 0.2	5.4 ± 0.3
1.6	6.4 ± 0.6	23.4 ± 2	30 ± 2	5.7 ± 0.2	6 ± 0.1
1.9	7 ± 0.4	28 ± 2	35 ± 2	6 ± 0.2	6.5 ± 0.1
2	7.6 ± 0.5	25 ± 2	36 ± 2	6.3 ± 0.1	6.6 ± 0.2
2.3	8 ± 0.5	31 ± 2	40 ± 2	7.2 ± 0.1	7.6 ± 0.2
Aleación ASTM F1537 borurada a 1223 K con 8 h de exposición					
Carga aplicada P (N)	Mitad de la diagonal de indentación a (μm)	Longitud de la grieta l (μm)	Longitud total c = a + l c (μm)	Mitad de la diagonal superior de indentación $\frac{d_{\perp CoB}}{2}$ (μm)	Mitad de la diagonal inferior de indentación $\frac{d_{\perp Co_2B}}{2}$ (μm)
1	4.5 ± 0.3	6.4 ± 1	11 ± 1	4.2 ± 0.1	4.6 ± 0.1
1.3	5.2 ± 0.3	10 ± 1	15 ± 1	5 ± 1	5.2 ± 1
1.6	5.6 ± 0.4	11.6 ± 1	17 ± 1	5.4 ± 0.1	5.7 ± 0.1
1.9	6.7 ± 0.4	25 ± 3	31.4 ± 3	6 ± 0.1	6.4 ± 0.1
2	7 ± 0.3	25 ± 2	32 ± 2	6.4 ± 0.1	6.7 ± 0.1
2.3	7.5 ± 0.4	31.4 ± 3	39 ± 3	6.6 ± 0.1	7 ± 0.1



Referencias.

Carpenter, CarTech Micro-Melt BioDur CCM Alloy Technical Datasheet, (2016).

Matuschka A Graf Von (1980), "Boronizing", Carl Hanser Verlag. Munich, FRG.

Capítulo 4

Resultados y discusiones

4.1 Microestructura de las capas CoB y Co₂B

La microestructura de la capa de la aleación borurada ASTM F1537 aleación 1 fue obtenida mediante el tratamiento termoquímico de borurización (figura 4.1), donde se puede apreciar que durante el proceso de borurización se desarrolló un sistema bifásico (CoB/Co₂B) sobre la superficie de la aleación ASTM F1537 aleación 1.

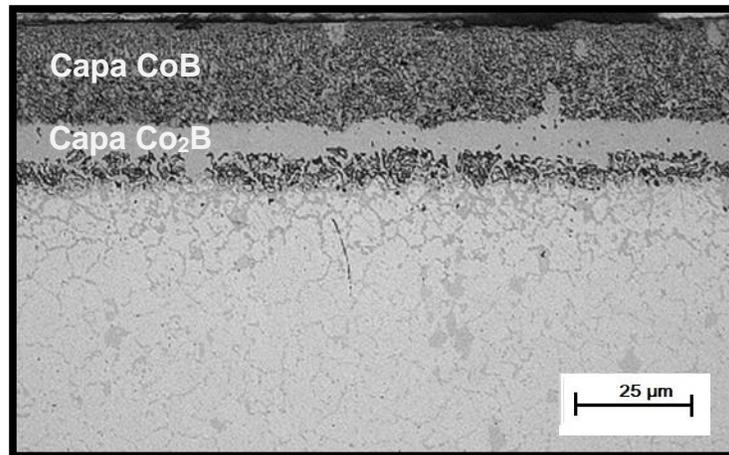


Figura 4.1 Micrografía de la capa borurada obtenida del proceso termoquímico de borurización en la aleación ASTM F1537 aleación 1 obtenida a la temperatura de 1173 K con 6 h de exposición,

De acuerdo a estudios llevados a cabo por **Campos y cols. (2013)**, la presencia de las capas boruradas CoB y Co₂B fue determinada por medio de la técnica de XRD, además por medio de este método, también se encontraron otros elementos aleantes tales como CrB y Mo₂B.



La formación de la capa de boruro de cobalto es controlado por la difusión de boro en la superficie de la aleación, en la cual la velocidad de crecimiento y la composición de la capa borurada son determinados a través de la actividad del boro en la superficie de la aleación ASMT F1537, la temperatura del proceso de borurización, y la composición química del substrato (**Campos y cols., 2013**). La microestructura de las capas boruradas es similar a la microestructura de las capas boruradas formadas en la superficie de aceros altamente aleados así como de aceros inoxidables (**Genel y cols., 2003**).

De acuerdo a la teoría del canal de difusión propuesto por **Kunst y cols. (1967)**, la formación de las capas boruradas ocurren en diferentes etapas: primeramente, el boro difunde dentro del material con una velocidad ligeramente dependiente a la estructura cristalina del substrato (cúbica centrada en el cuerpo). Con una adecuada concentración de boro en algunos puntos en la superficie de la aleación de cobalto, los cristales de Co_2B comienzan a nuclear, y se obtiene una capa compuesta de Co_2B en la superficie de la aleación, bajo las cuales se encuentra una amplia zona de difusión. La nucleación y crecimiento de la capa CoB se realiza en la parte más externa de la aleación ASTM F1537 a consecuencia del alto potencial de boro expuesto en altas temperaturas.

De igual manera, la presencia de los elementos aleantes, tal como, cromo y molibdeno en la aleación de cobalto, fácilmente se difunden en la capa de los boruros de cobalto, y tienden a formar compuestos intersticiales con el boro (CrB y Mo_2B).

Es posible que la morfología plana de las capas $\text{CoB}/\text{Co}_2\text{B}$ es causado por la presencia del cromo y molibdeno que actúan como una barrera de difusión en la interfaz capa borurada/substrato (**Kunst y cols., 1967**). La presencia de una zona de difusión por debajo de las capas boruradas se desarrolla a consecuencia de la precipitación del cromo a lo largo de los bordes de grano. Se ha establecido, como regla general, que cantidades

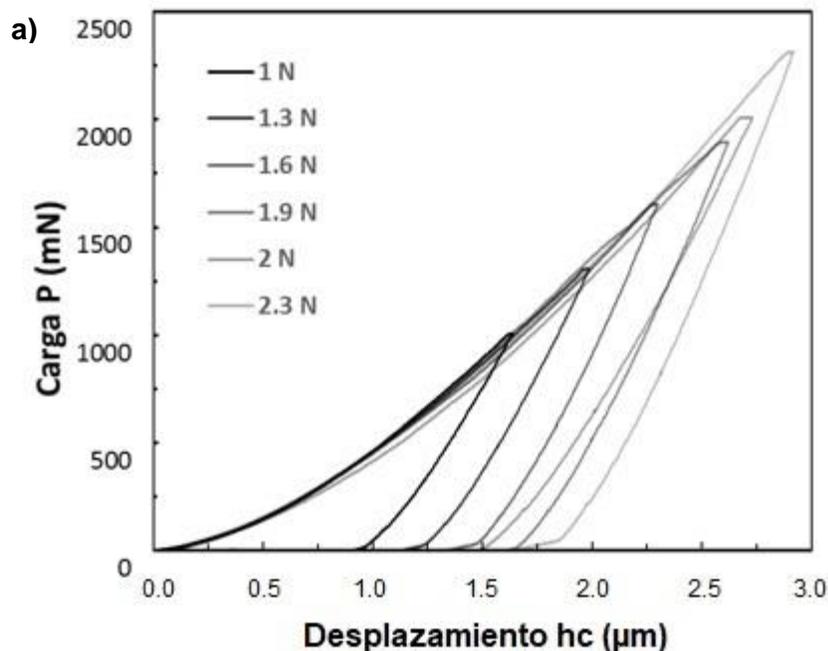


considerables de cromo se pueden concentrar por debajo de las capas boruradas como consecuencia de las reacciones de los carburos de cromo (**Campos y cols., 2013**).

4.2 Propiedades mecánicas interfaciales en el sistema CoB/Co₂B

La interfase del sistema CoB/Co₂B fue indentada con un indentador comercial tipo Vickers. Todas las indentaciones fueron realizadas en la interfase del sistema CoB/Co₂B, en donde se emplearon cargas en un rango de 1 a 2.3 N. Para asegurar la presencia de agrietamiento en los vértices de la indentación, varios diagramas carga-desplazamiento fueron analizados para todo el rango de aplicación de cargas de las 2 condiciones de tratamiento.

En la figura 4.2 se muestra la representación esquemática de la curva carga – desplazamiento para las dos condiciones del borurado y de todo el conjunto de cargas experimentales aplicadas en la interfase del sistema CoB/Co₂B.



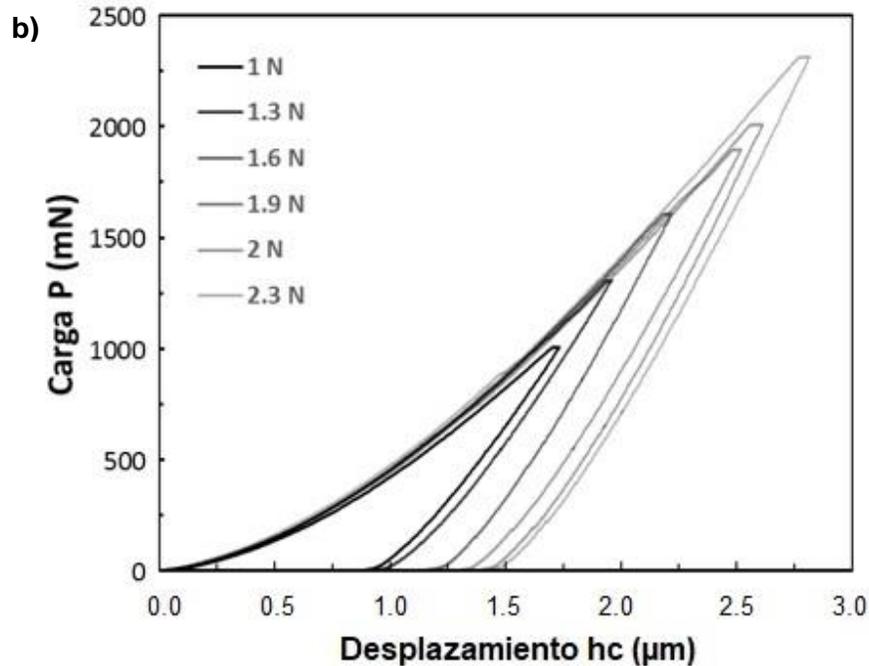


Figura 4.2 Curvas carga - desplazamiento obtenidas en la interfase del sistema CoB/Co₂B con rango de cargas de 1 a 2.3 N para las dos condiciones: a) Temperatura de 1173 K con 6 h de exposición y b) Temperatura de 1223 K con 8 h de tratamiento.

Las curvas carga-desplazamiento fueron obtenidas usando un software CSM Indentation V 4.16 para estimar la dureza (H) en función de la profundidad de contacto (h_c) y el módulo de elasticidad (E) en la interfase del sistema bicapa.

En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos del módulo de elasticidad y dureza en la interfase del sistema bicapa, por medio del ensayo de microindentación sensada.



Tabla 4.1

Módulos de elasticidad y durezas obtenidas en la interfase del sistema CoB/Co₂B para las dos condiciones de tratamiento.

Temperatura de tratamiento y tiempo de exposición	Carga aplicada P (N)	Módulo de elasticidad E (GPa)	Dureza Hv (GPa)
1173 K con 6 h	1	283 ± 5	20 ± 1
	1.3	276 ± 9	19 ± 1
	1.6	276 ± 15	16 ± 1
	1.9	247 ± 8	16 ± 1
	2	251 ± 7	19 ± 1
	2.3	249 ± 2	18 ± 1
1223 K con 8 h	1	237 ± 2	23 ± 1
	1.3	257 ± 10	21 ± 1
	1.6	231 ± 6	22 ± 1
	1.9	216 ± 3	21 ± 1
	2	223 ± 9	22 ± 1
	2.3	230 ± 5	21 ± 1

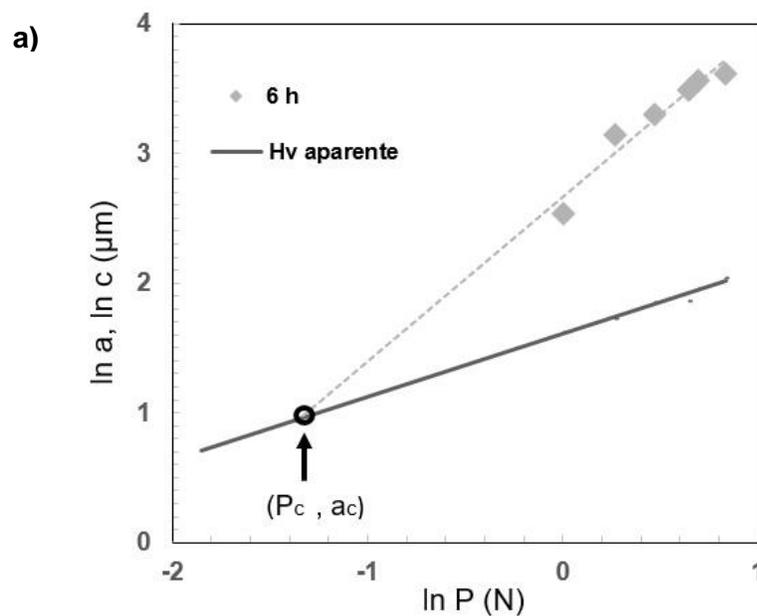
De acuerdo a la tabla mencionada anteriormente el módulo de elasticidad en la interfase del sistema CoB/Co₂B presenta valores de 249 a 283 GPa para la primera condición de tratamiento y valores de 216 a 257 GPa para la segunda condición. De acuerdo al estudio de capas boruradas presentado por **Bravo y cols. (2014)**, los valores de módulo de elasticidad que reporta son de 331 ± 6 para la capa CoB y de 290 ± 7 para la capa Co₂B.



Haciendo una referencia comparativa de los valores obtenidos por **Bravo (2014)** y los valores estimados en el presente trabajo se puede notar que los valores estimados del módulo de elasticidad en la interfase del sistema CoB/Co₂B son menores que los valores del módulo de elasticidad estimados para las capas boruradas CoB y Co₂B. Es importante mencionar que en la interfase del sistema CoB/Co₂B existe una gran cantidad de esfuerzos cortantes los cuales favorecen nucleación y la propagación de las grietas, al ser mayor los esfuerzos cortantes en la interfase, el módulo de elasticidad tenderá a disminuir.

4.3 Tenacidad a la fractura aparente interfacial en la aleación borurada ASTM F1537 aleación 1

En la figura 4.3 se presenta el conjunto de resultados experimentales del ensayo de microindentación instrumentada realizados en la interfase del sistema CoB/Co₂B de la aleación borurada ASTM F1537. Los resultados fueron graficados en escalas logarítmicas, es decir: ***ln a*** versus ***ln P*** y ***ln c*** versus ***ln P***.



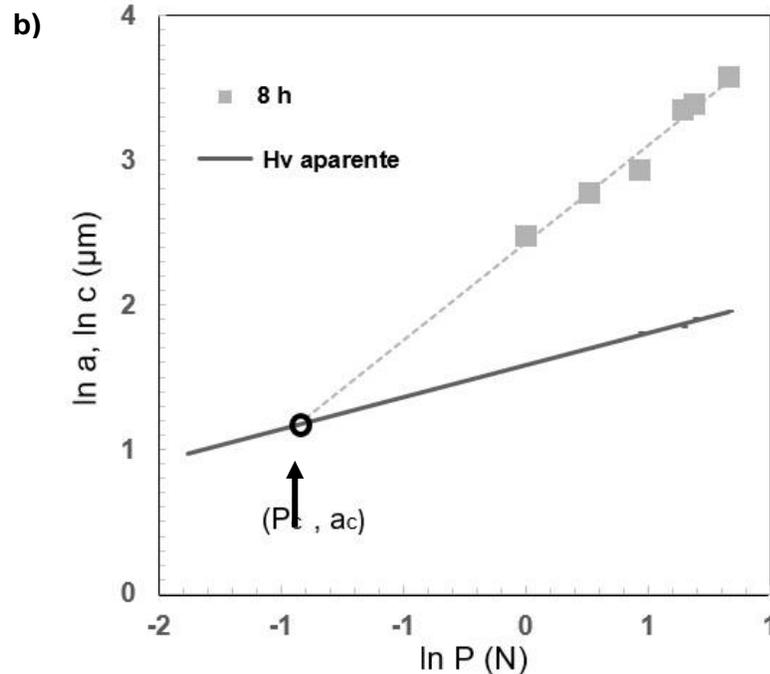


Figura 4.3 Comportamiento del agrietamiento régimen radial media “c” en la interfase CoB/Co₂B en función de la carga de indentación “P” y la dureza aparente “Hv”, para muestras borradas ASTM F1537 con las dos condiciones de tratamiento a) 1173 K con 6 h de exposición y b) 1223 K con 8 h de exposición.

Se puede observar en las gráficas anteriores que tanto la línea de agrietamiento y la línea de la dureza aparente convergen en un punto, este punto se conoce como punto crítico (P_c, a_c), el cual es un indicativo en el que los enlaces atómicos (comúnmente denominado cohesión) comienzan a romperse dando origen al inicio del agrietamiento del material, o en este caso, el comienzo de la separación de las capas CoB y Co₂B. A partir de las ecuaciones 2.5 y 2.6 es posible determinar las coordenadas del punto crítico.

Por consiguiente, para estimar la tenacidad aparente interfacial, se emplea la ecuación empírica de **Chicot (1996)**, el cual incluye las coordenadas del punto crítico (ecuaciones 2.5 y 2.6) y el coeficiente de resistencia en la interfase (ecuación 2.7), los valores del



módulo de elasticidad de las capas CoB y Co₂B para estimar el coeficiente de resistencia, fueron tomados del trabajo de **Bravo y cols. (2014)**.

Para aplicar la relación $\left[\frac{E}{H_v} \right]_I^{1/2}$ se deben conocer las propiedades elasto-plásticas de la capa CoB y Co₂B, una vez teniendo este parámetro y a partir de las coordenadas del punto crítico y los parámetros de la interfase, es posible determinar el valor de la tenacidad a la fractura aparente interfacial.

Los valores del punto crítico, coeficiente de resistencia y tenacidad a la fractura aparente interfacial se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2

Valores de tenacidad a la fractura aparente interfacial, coordenadas del punto crítico y coeficiente de resistencia obtenidos en la interfase del sistema CoB/Co₂B por medio de la ecuación de Chicot, para las dos condiciones de tratamiento.

Aleación ASTM F1537 borurada a 1173 K con 6 h de exposición							
<i>P_c</i>	<i>a_c</i>	<i>H_{CoB}</i>	<i>H_{Co2B}</i>	<i>E_{CoB}</i>	<i>E_{Co2B}</i>	$\left[\frac{E}{H_v} \right]_I^{1/2}$	<i>K_c</i>
(N)	(μ)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)		(MPa √m)
0.2	2.6	23.2 ± 2	20.6 ± 2	331 ± 6	290 ± 7	3.8 ± 0.5	3.5 ± 0.1
Aleación ASTM F1537 borurada a 1223 K con 8 h de exposición							
<i>P_c</i>	<i>a_c</i>	<i>H_{CoB}</i>	<i>H_{Co2B}</i>	<i>E_{CoB}</i>	<i>E_{Co2B}</i>	$\left[\frac{E}{H_v} \right]_I^{1/2}$	<i>K_c</i>
(N)	(μ)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)		(MPa √m)
0.3	3.2	24.2 ± 1	21.7 ± 1	331 ± 6	290 ± 7	3.6 ± 0.5	3.7 ± 0.1



Los valores de carga crítica indican el inicio del agrietamiento y K_c representa la resistencia de propagación al agrietamiento en la interfase. La tenacidad a la fractura aparente interfacial puede entonces construir un criterio para estimar propiedades de adhesión del sistema de boruros CoB/Co₂B. El comportamiento de la tenacidad a la fractura aparente interfacial está en función del punto crítico y de las propiedades elasto-plásticas del sistema CoB/Co₂B. En la tabla 4.3 se presentan valores de tenacidad a la fractura interfacial (K_c) publicados por Doñu y cols. (2010) para un acero AISI 316L endurecido por el tratamiento termoquímico de borurización, comparados con valores de tenacidad a la fractura interfacial (K_c) de la aleación ASTM F1537 endurecido por el tratamiento termoquímico de borurización.

Tabla 4.3

Comparación de los valores de tenacidad a la fractura para capas boruradas

Material borurado	Temperatura y tiempo de exposición	Capas obtenidas	Tipo de prueba	Valores obtenidos de K_c $MPa \sqrt{m}$
AISI 316L	1173 K a 6 h	FeB y Fe ₂ B	Microindentacion sensada en la interfase FeB/Fe ₂ B	3.9
	1223 K a 8 h			4.05
ASTM F1537	1173 K a 6 h	CoB y Co ₂ B	Microindentacion sensada en la interfase CoB/Co ₂ B	3.5 ± 0.1
	1223 K a 8 h			3.7 ± 0.1



De acuerdo a la tabla anterior se puede observar que los valores de tenacidad a la fractura interfacial para el sistema FeB/Fe₂B son mayores que los valores de tenacidad a la fractura interfacial del sistema CoB/Co₂B para las dos condiciones de tratamiento, por lo que el material borurado AISI 316L tiene una mayor resistencia al agrietamiento que la aleación borurada ASTM F1537. Cabe mencionar que la aleación borurada ASTM F1537 presenta una gran cantidad de elementos aleantes como Cr y Mo en los intersticios de las capas boruradas, haciendo que estas presenten alta dureza provocando de esta manera que la interfase del sistema CoB/Co₂B sea frágil, facilitando la propagación del agrietamiento. Como se ha mencionado anteriormente la tenacidad a la fractura aparente interfacial representa una forma de estimar la adhesión entre dos capas o aleaciones.



Conclusiones

La formación de capas duras CoB y Co₂B sobre la aleación ASTM F1537 se estableció a través del tratamiento termoquímico de borurización. La morfología de las capas es de característica uniforme sin aserraciones de crecimiento CoB/Co₂B y Co₂B/Substrato. Esta morfología es producida por los altos elementos aleantes del sustrato y la alta anisotropía de crecimiento de las capas.

Una vez formada las fases de boruro de cobalto (CoB, Co₂B), se realizó la caracterización mecánica por medio de microindentación Vickers. El ensayo de microindentación Vickers constituye un método de caracterización mecánica en capas duras para estimar propiedades tales como módulo de elasticidad, dureza y tenacidad a la fractura.

El presente trabajo se ha centrado en la caracterización mecánica interfacial del sistema CoB/Co₂B para la aleación borurada ASTM F1537 mediante la técnica de indentación Vickers. Se estimó la tenacidad a la fractura interfacial del sistema bicapa empleando la ecuación característica de Chicot (1996).

La dureza aparente estimada en la interfase del sistema obtenidos a las temperaturas de 1173 K y 1223 K para 6 y 8 h respectivamente, presentan una elevada dureza variando de 16 a 20 GPa para la primer condición de tratamiento y de 21 a 23 GPa para la segunda condición, así mismo la dureza en las capas CoB y Co₂B son también altas debido al alto contenido de Cromo y Molibdeno en las capas boruradas. El comportamiento mecánico de la interfase es expresada a partir de las propiedades elasto-plásticas de las capas boruradas.

Se estimó la carga crítica para el inicio del agrietamiento en la interfase, para dos condiciones de borurado (1173 K con 6h de exposición y 1223 K con 8 h de exposición),



por consiguiente, se evaluó que para la fractura en la interfase, la carga crítica aplicada es de 0.2 y 0.3 N y P_c es considerado como un punto crítico teniendo una relación con la fuerza de cohesión de los boruros.

Los valores de tenacidad a la fractura aparente interfacial obtenidos en el presente trabajo fueron de 3.5 ± 0.1 y 3.7 ± 0.1 para la primera y segunda condición de tratamiento termoquímico de borurización, por lo que los valores de dureza y de tenacidad a la fractura en la interfase del sistema CoB/Co₂B en su conjunto son un indicativo del comportamiento mecánico de la interfase, pero dan una solución parcial a la interpretación del agrietamiento interfacial.

Estas capas pueden ser utilizadas para mejorar el comportamiento mecánico del acero y darle distintas y nuevas aplicaciones que en ausencia de la fase CoB y Co₂B no sería posible utilizar.



Perspectivas de trabajo

- Estimar la tenacidad a la fractura interfacial aparente del sistema CoB/Co₂B de una aleación borurada ASTM F1537 aleación 1 por medio de software de modelado virtual o elemento finito y realizar la comparación con los valores de tenacidad a la fractura obtenidos en el presente trabajo.
- Estimar la tenacidad a la fractura de la capa monofásica Co₂B de una aleación borurada ASTM F1537 aleación 1 expuesta al proceso de recocido por difusión y comparar con los valores obtenidos de tenacidad a la fractura en capas boruradas CoB y Co₂B de aleación ASTM F1537 aleación 1.
- Estimar la tenacidad a la fractura interfazial del sistema Co₂B/Substrato de una aleación borurada ASTM F1537 aleación 1 expuesta al proceso de recocido por difusión y comparar con los valores obtenidos de tenacidad a la fractura interfacial del sistema CoB/Co₂B de una aleación borurada ASTM F1537 aleación 1.



Referencias

Bravo Bárcenas David (2014). Caracterización mecánica y estructural de una aleación Co-Cr-Mo ASTM F-75 endurecida superficialmente por difusión de boro (Tesis de Doctorado). Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.

Campos-Silva I, Bravo-Bárcenas D, Meneses-Amador A, Ortiz-Domínguez M, Cimenoglu H, Figueroa-López U and Andraca-Adame J (2013), "Growth Kinetics and Mechanical Properties of Boride Layers Formed at the Surface of the ASTM F-75 biomedical alloy", *Surface and Coatings Technology*, 237, 402-414.

Chicot D, Démrecaux P, Lesage J, (1996), "Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests", *Thin Solid Films*, 283, 151-157

Doñu Ruiz Antonio (2010). Tenacidad a la fractura interfacial aparente inducida por microindentación Vickers en un acero AISI 316L endurecido por borurización (Tesis de Maestría). Grupo Ingeniería de Superficies, SEPI ESIME Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, México.

Genel K, Ozbek I, Bindal C, (2003), "Kinetics of Boriding of AISI W1 Steel", *Mater. Science and Engineering*, A347, 311-314.

Kunst H and Schaaber K, (1967), "Remarks of Boriding of Steel", *Harterei-Technology Mittemeijer*, 22, 1, 1-25.