



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



DIVISIÓN DE INGENIERÍAS, CAMPUS GUANAJUATO

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MINAS,
METALURGIA Y GEOLOGÍA**

**Obtención de boruros como capas protectoras para
aceros utilizados en molienda mecánica**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

INGENIERO METALÚRGICO

P R E S E N T A:

Muñoz Segoviano Dario Eduardo

GUANAJUATO, GTO

OCTUBRE 2017

Agradecimientos

Quiero ampliar mi agradecimiento a mis señores padres Arcadio Muñoz Ramírez y Martha Segoviano Sánchez, por su apoyo incondicional durante mi formación integral y académica, muchas gracias, sin su apoyo no sería posible salir adelante.

Al Dr. Israel López Báez, por haber confiado en mí para llevar a cabo el proyecto, por su apoyo en cada momento y su asesoría incondicional.

A la empresa FUNVIGO y al Ing. Cipriano González Romo por su donación de FeSi, parte fundamental del proyecto.

Al laboratorio LIDTRA de CINVESTAV, Querétaro, y al Laboratorio LICAMM del Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, por prestar sus instalaciones para el desarrollo del proyecto.

A Andrea Maldonado, por su apoyo y motivación a seguir adelante en mi carrera profesional.

Al Ing. Verónica González Ortega por aceptarme a llevar acabo mis prácticas profesionales en su empresa, razón por la cual me llevo a elegir y apasionarme por la rama metal mecánica de la metalurgia, de antemano muchas gracias.

A Vanessa Goretti Muñoz Segoviano, Kyria Ainara Márquez Muñoz, han sido mi motivación en los momentos buenos y malos, gracias por todo.

A todas las personas que he conocido y han sido parte de mi vida, gracias a ellos soy quien soy, por sus consejos, motivación,

aprendizaje, momentos agradables, muchas gracias: Barbara Odeth Juárez Zaragoza, Rubén Darío Ortiz Alvarado, José Luís Rivera, Joel Medina y Eduardo Emiliano.

En general quiero agradecer a todas aquellas personas que de alguna u otra manera han confiado en mí, por su apoyo, consejos y motivación, en verdad mil gracias por todo, esto va para Ustedes.

Contenido

Lista de figuras	6
Lista de tablas	10
Nomenclatura	11
Resumen	12

Capítulo I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes del tratamiento termoquímico de borurado.....	13
1.2 Justificación.....	15
1.3 Objetivos	16
1.3.1 Objetivo general	16
1.3.2 Objetivos específicos	16
1.4 Hipótesis	16

Capítulo II. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

2.1 Generalidades del Boro.....	17
2.2 Proceso termoquímico de borurado en aceros	17
a) Borurado en sales	18
b) Borurado mediante gases	19
c) Borurado en medio sólido	20
d) Borurado mediante pasta.....	21
2.3 Difusión	22

2.3.1 Gradiente de concentración (primera ley de Fick).....	23
2.3.2 Perfil de concentración (segunda ley de Fick).....	24
2.4 Formación de la capa de boruros.....	24
2.5 Influencia de los elementos aleantes sobre la microestructura	25
2.6 Composición química y estructural de la capa	28
2.7 Propiedades físicas, químicas y mecánicas	30
2.8 Molienda mecánica	30

Capítulo III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Diagrama de interacción del proceso de fabricación.....	32
3.2 Preparación y tratamiento termoquímico de muestras	33
3.3 Composición química de los aceros empleados	38
3.4 Uso de equipos para el proceso de borurado	38
3.5 Equipos para preparación de muestras.....	39
3.6 Ensayo de microdureza.....	42
3.7 Molienda mecánica del polvo Ni20Cr	43
3.8 Difracción de rayos x.....	44
3.9 Microsonda electrónica para microanálisis.....	46

Capítulo IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Formación de capas de boruros.....	48
4.1.1 Acero AISI D2.....	48
4.1.2 Acero AISI H13.....	55
4.1.3 Acero AISI 1085	56
4.2 Identificación de las capas de boruros	58
4.3 Microdureza de la capa de boruros y su interfase.....	61
4.3.1 Acero AISI D2.....	61
4.3.2 Acero AISI 1085.....	64
4.4 Morfología de la capa de boruros.....	67
CONCLUSIONES	71
ANEXO 1	72
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

Lista de figuras

Figura No.	Descripción de la figura	Página No.
Figura 1	Piezas con su superficie endurecida con una capa de boruros.	14
Figura 2	Diagrama esquemático del procedimiento de formación de capas de boruros (FeB/ Fe ₂ B) en acero.	21
Figura 3	Mecanismo de difusión en materiales (difusión intersticial).	23
Figura 4	Representación esquemática de las etapas del proceso de formación de la capa de boruros.	25
Figura 5	Tipos de crecimiento de capa borurada.	26
Figura 6	Diagrama de fase B-Fe.	29
Figura 7	Proceso de molienda mecánica.	31
Figura 8	Diagrama de flujo empleado para obtener capas de boruros.	33
Figura 9	Bórax expandido en crisol a 700 °C.	36
Figura 10	Recipientes de acero inoxidable dispuestos para contener las muestras a ser boruradas.	36

Figura 11	Horno de resistencia de 220V.	39
Figura 12	a) Cortadora metalográfica, b) montadora.	40
Figura 13	Desbastadora metalográfica de doble estación.	41
Figura 14	Microscopio metalográfico de platina invertida.	41
Figura 15	Microdurómetro Vickers.	42
Figura 16	Penetrador piramidal de diamante y huella generada.	43
Figura 17	Molino de alta energía, SPEX 8000 D.	44
Figura 18	Geometría de la difracción de rayos X.	45
Figura 19	Difractómetro Ultima IV (laboratorio LICAMM).	46
Figura 20	Microscopio electrónico para microanálisis (laboratorio LIDTRA)	47
Figura 21	Morfología de las capas de boruros empleando las mezclas de la serie A. a) Muestra A1-B, b) muestra A2-B, c) muestra A3-B, d) muestra A4-B y e) muestra A5-B.	49
Figura 22	a) Muestra B1-B, b) muestra B2-B, c) muestra B3-B, d) muestra B4-B.	53
Figura 23	a) Muestra C1-B, b) muestra C2-B.	55

Figura 24	Micrografía de la sección transversal del acero AISI H13 borurado empleando la mezcla A3.	56
Figura 25	Micrografía de la sección transversal de la bola de acero borurada con la mezcla B1 .	56
Figura 26	Micrografía de la sección transversal de la bola de acero borurada con la mezcla A3.	57
Figura 27	Identificación de fases de la muestra A3-B.	58
Figura 28	Difractograma de la muestra A3-B.	59
Figura 29	a) Difractograma de la muestra A3-B, b) bola de acero desgastada.	60
Figura 30	Difractograma del polvo Ni20Cr después de la molienda.	60
Figura 31	Perfil de microdureza de la muestra A3-B.	62
Figura 32	Mapeo de la capa de boruros, acero AISI D2. a) Micrografía por WDS de la capa; b) identificación de Cr, c) identificación de V, y d) identificación de Fe.	63
Figura 33	Perfil de microdureza de la sección transversal de la bola de acero AISI 1085. a) Uso de la mezcla A3 y b) uso de la mezcla B1.	65

Figura 34 Sección transversal de la bola de acero AISI 1085 comercial. **66**

Figura 35 Morfología de la capa borurada y microestructura del acero AISI D2 convencional. a) sección transversal del acero, dirección axial, b) sección transversal del acero, dirección perpendicular, y c) superficie de la capa de boruros. **68**

Figura 36 Morfología de la capa borurada y microestructura del acero AISI D2 con recocido total. a) Sección transversal del acero, y b) superficie de la capa de boruros. **69**

Lista de tablas

Tabla No.	Descripción de la tabla	Pag. No.
Tabla 1	Propiedades físicas del FeSi.	19
		19
Tabla 2	Propiedades físicas del SiC.	
Tabla 3	Compuestos químicos de la serie A.	34
Tabla 4	Compuestos químicos de la serie B.	34
Tabla 5	Compuestos químicos de la serie C.	35
Tabla 6	Elementos químicos contenidos en los aceros AISI 1085, D2 y H13.	38
Tabla 7	Espesor promedio de las capas de boruro empleando las mezclas de la serie A.	52
Tabla 8	Espesor promedio de las capas de boruro empleando las mezclas de la serie B.	53
Tabla 9	Espesor promedio de las capas de boruro empleando las mezclas de la serie C.	54

Nomenclatura

- AISI** American Iron and Steel Institute (Instituto Americano del Hierro y del Acero)
- ASTM** American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales)
- DRX** Difracción de rayos X
- HRC** Dureza Rockwell C
- HV** Dureza Vickers
- T.T.** Tratamiento térmico
- WDS** Wavelength dispersive spectroscopy (Espectrometría por dispersión de longitud de onda)
- EDS** Energy dispersive x-ray spectroscopy (Dispersión de energía de rayos x)
- u.a.** Unidades arbitrarias

Resumen

El presente trabajo comprende el estudio del tratamiento termoquímico de endurecimiento superficial por medio de Boro a alta temperatura; esta temperatura fue establecida a 950°C por 6 horas continuas en aire. Las muestras de acero D2, H13 y AISI 1085 fueron tratadas con sales de boro, tales como bórax y ácido bórico, se utilizó FeSi como principal diluyente. El FeSi mostró ser un diluyente que permitió una mayor disponibilidad de Boro en la superficie de los aceros tratados. Los aceros que se sometieron al tratamiento son AISI 1085, D2 y H13, éstos son comúnmente empleados como medios de molienda. Los principales productos del proceso de borurado que se obtuvieron son FeB y Fe₂B con durezas aproximadas de 1600 y 2000 HV, respectivamente. Los espesores de capa fueron variados debido a las mezclas que se propusieron. En este sentido, se observó el efecto de los elementos aleantes del acero (**C, Cr, Mn, S, P, V**), siendo éstos los principales causantes del espesor alcanzado. El acero con alto contenido de carbono alcanzó el mayor espesor de capa en comparación con los otros 2 aceros (**D2 y H13**) con una estructura completamente dentada y compuesta de la fase Fe₂B en su mayoría.

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Antecedentes del tratamiento termoquímico de borurado

En 1895 H. Moissan realizó la primera propuesta para la difusión de Boro en aceros. Así, Rusia llevo a cabo la primera aplicación del tratamiento en herramientas utilizados para la perforación de pozos profundos. Posteriormente Kunst y Schaaber fueron los pioneros en realizar estudios sobre las condiciones de borurado empleando sustancias borurantes en estado sólido tales como el silicio y ferroaleaciones de Boro, por otro lado, Minkevic A.N. determinó la formación de capas delgadas y porosas, llegando a la conclusión de que esas sustancias borurantes no eran añadidas en porcentajes adecuados o no eran las adecuadas para dicha aplicación. (*Othmer, 1961*)

Más tarde, en los primeros trabajos dedicados al efecto del Boro en el acero, fueron empleados porcentajes de Boro tan grandes que el acero se volvía demasiado frágil en caliente, obteniendo resultados poco convincentes. Fue hasta 1938 donde se realizaron pruebas muy completas relacionadas con la adición del Boro en los aceros, descubriendo que se puede obtener una templabilidad completa con porcentajes pequeños de Boro (alrededor de 0.003 %) acompañados de un desoxidante potente.

Es importante saber que, si una parte dura de un acero, no tiene la tenacidad suficiente, esto podría provocar que la más mínima grieta en la superficie pudiera propagarse con rapidez desarrollando una falla total.

Para ello, el endurecimiento superficial mejora la resistencia a la fatiga, resistencia a la oxidación y desgaste de la superficie (**Schmidt, 2008**). La aplicación característica del endurecimiento superficial es en piezas sometidas a trabajos mecánicos tales como engranes de acero, levas de motocicleta, bolas para molienda, matrices de acero, entre otras. En la **figura 1** muestra piezas con su superficie endurecida mediante una capa de boruros.



Figura 1. Piezas con su superficie endurecida con una capa de boruros.

1.2 Justificación

El desgaste del medio de molienda por trabajo mecánico provoca contaminación en el polvo que se está moliendo, por ende se busca áreas de oportunidad para implementar procesos que incrementen las propiedades mecánicas y químicas de sus superficies. El proceso termoquímico de borurado por sales, es una opción, ya que es económico y tiene la facilidad de experimentar nuevas mezclas y tratamientos que disminuyan la fragilidad de sus productos de Boro.

Los materiales empleados y estudiados en el actual proyecto son los aceros AISI 1085, D2 y H13, empleados generalmente en los medios de molienda, entre otras aplicaciones industriales. Con el propósito de incrementar las propiedades mecánicas y químicas de los medios de molienda, como primer etapa se trabajó con bolas de molienda de 1/2 pulgada. El tamaño y disponibilidad de las bolas de molienda, permitió el empleo del horno de resistencia que se encuentra en el Laboratorio de Vía Seca ubicado en el Departamento de minas, metalurgia y geología.

El proceso de borurado en sales se llevó a cabo en el Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, está recientemente implementándose, por lo que el presente trabajo asentará una metodología para fabricar capas de boruro en aceros con diversos aleantes, así como sus beneficios y desventajas bajo ciertas condiciones de aplicación.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Obtención y caracterización de capas de boruro en superficies de aceros empleados como medios de molienda mecánica. Las capas se producirán mediante un proceso termoquímico empleando componentes químicos comerciales accesibles que permitan obtener capas homogéneas.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Implementar a nivel laboratorio el proceso de borurado mediante sales.
2. Obtener capas de boruro en aceros aleados y de alto carbono empleados como medio de molienda mecánica.
3. Caracterizar la microestructura y determinar la microdureza de las muestras boruradas.
4. Optimizar y economizar el proceso de borurado en muestras de acero comercial.

1.4 Hipótesis

El tratamiento termoquímico de borurado puede ser un proceso muy costoso si se emplean mezclas o compuestos comerciales específicos, implicando el uso de equipo o equipamiento especial. Para economizar dicho proceso, se propone utilizar una mezcla homogénea de sales comerciales a base de Boro y emplear un horno de resistencia convencional. Las capas de boruro obtenidas en los aceros para medios de molienda mecánica estarán compuestas principalmente de Fe_xB con espesores mayores a 50 μm en un tiempo de 6 horas.

CAPÍTULO II

Fundamentos de la investigación

2.1 Generalidades del Boro

El Boro pertenece al grupo III del sistema periódico de elementos, teniendo como principal característica el no tener carácter metálico. En la naturaleza no se presenta en estado libre, solo en forma de boratos o ácido bórico (*Othmer, 1961*). El Boro tiene una estructura cristalina romboédrica, radio atómico de 87 pm, punto de fusión de 2076 °C y punto de ebullición de 3920 °C (*Hammond, 2004*).

En las industrias de metales, generalmente este elemento es utilizado elementalmente, ya que este reacciona fuertemente a temperaturas elevadas, especialmente con los elementos, tales como el oxígeno y el nitrógeno.

2.2 Proceso termoquímico de borurado en aceros

El borurado es un tratamiento termoquímico de endurecimiento superficial, en el que el Boro se difunde y se combina con el acero para formar una bicapa borurada en su superficie. Esta capa protectora modifica las propiedades físicas, químicas y mecánicas, tales como la resistencia a la abrasión, desgaste por deslizamiento, resistencia a la corrosión y límite de fatiga. (*Askeland D. P., 2004*)

El intervalo de temperatura empleado para el proceso difusivo del Boro en los aceros va de 800 a 1000°C. Los tiempos empleados para dicho proceso pueden ser de 30 minutos y hasta de 12 horas. Después del tratamiento se define un medio de enfriamiento (aire, o aceite) con base en las propiedades que se deseen para el substrato (**C. Fischer, 1989**).

Los metales seleccionados para ser borurados, deben ser térmicamente estables, libres de toda tensión natural del mecanizado, para ello, es recomendable eliminar las tensiones térmicas mediante un tratamiento de recocido previo.

Este tratamiento lleva a cabo la difusión por transferencia de masa, para ello es necesario la implementación de una atmosfera activa comprendida por medios salinos, sólidos y gaseosos. A continuación, se muestran los tipos de borurado empleados para el tratamiento de las piezas de acero.

a) **Borurado en sales**

Para este método se emplea una serie de mezclas conformadas por sales, la principal es el tetraborato de sodio, también conocido como bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) (**\$61.2 por kilogramo**) y el ácido bórico o ácido trioxobórico III (H_3BO_3) (**\$86.7 por kilogramo**). Ambas sustancias son proveedoras del Boro, suelen acompañarse de un diluyente o reductor que controla el flujo de Boro activo, suele utilizarse FeSi (ferroaleación compuesta por hierro y silicio, este último por lo general se encuentra al 75% en peso) o carburo de silicio (SiC). Sus porcentajes varían de 60% bórax, 20% ácido bórico y 20% FeSi o SiC. Es un proceso relativamente económico, ya que los compuestos a utilizar son de fácil obtención.

Las Tablas 1 y 2 muestran las propiedades físicas del FeSi y del SiC, respectivamente.

Tabla 1. Propiedades físicas del FeSi.

Estado físico	Sólido
Color	Gris oscuro
Olor	Inodoro
Punto de fusión	1210-1360 °C
Punto de ebullición	2355 °C
Densidad relativa	3.4- 5.1 g/cm ³

Tabla 2. Propiedades físicas del SiC.

Estado físico	Sólido
Color	Gris oscuro
Olor	Inodoro
Punto de fusión	2,730°C
Densidad relativa	3.21 g/cm ³

b) **Borurado mediante gases**

Para este método, es necesario la implementación de una atmósfera cerrada, es decir, libre de cualquier otro compuesto, ya que sus elementos son muy volátiles, además de presentar reacciones demasiado violentas al tener contacto con el agua, por lo tanto, su uso no es muy popular ni recomendable (*Matuchska, 1980*).

El proceso solo es posible mediante las siguientes mezclas en estado gaseoso:

- ✓ (B_2H_6) - H_2 (Diborano, altamente tóxico y explosivo)
- ✓ N_2 - H_2
- ✓ Componentes orgánicos de Boro como $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ y $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$

c) **Borurado en medio sólido**

Este método consiste en la colocación de un reactivo en forma sólida sobre la superficie de un material metálico o cerámico, se eleva la temperatura para que los átomos incrementen su energía cinética, logrando obtener la energía necesaria para activar el proceso de difusión. (**Sinha, 1995**). Es un procedimiento de fácil manipulación y buena seguridad, ya que no requiere la inducción en la cámara del horno. Los agentes borurantes, o polvo, están constituidos de fuente de Boro (B_4C), diluyente para controlar el flujo de Boro activo (SiC), y activadores tales como **NaBF_4 , KBF_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{BF}_4$, NH_4Cl y Na_2CO_3** .

Como desventaja tenemos la complejidad para realizarlo en piezas de un solo lote que requieren tratamiento con diferentes rangos de temperatura y tiempo, ya que es necesario la implementación de diversos crisoles o refractarios por muestra, representando un costo extra en el proceso.

Cuando los elementos de aleación aumentan su concentración en el sustrato, la formación y morfología del crecimiento de interfaz en la superficie de la muestra, tiende a ser plana (**I. Campos G. R., 2007**). La **figura 2** muestra la estructura de la bicapa ($\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$) que se presenta usualmente en los aceros endurecidos por boruración.

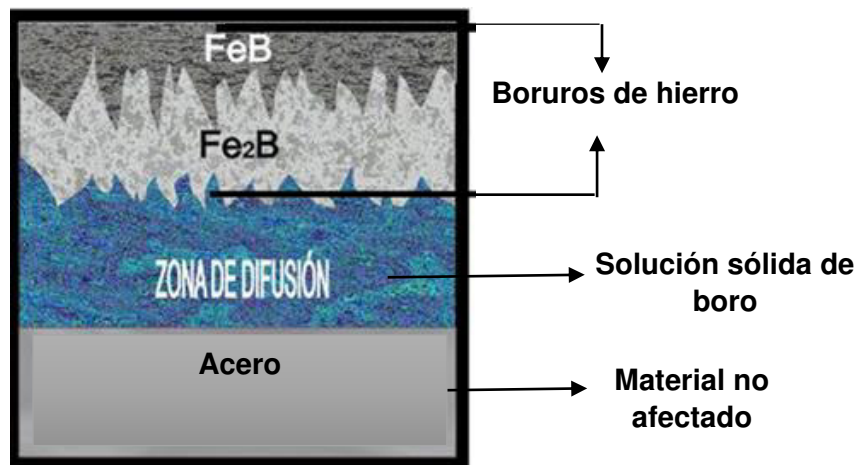


Figura 2. Diagrama esquemático del procedimiento de formación de capas de boruros (FeB/ Fe₂B) en acero.

d) **Borurado mediante pasta.**

Una de las pastas utilizadas contiene B₄C y Na₃AlF₆ (**pasta curferit durborit, \$2,784.00 por kilogramo**). Esta técnica consiste en preparar una pasta con una relación de agua/ polvo, rociándola sobre el sustrato repetidamente hasta obtener un espesor de pasta de carburo de Boro entre 1 y 4 mm. (**I. Campos Silva, 2010**). Mientras mayor sea el espesor de la pasta de carburo de Boro, la cinética de crecimiento de la capa borurada aumenta. Posteriormente, la pieza es calentada a una temperatura promedio entre 850 y 1000 °C, en un intervalo de tiempo que va desde 2 hasta 8 horas. Generalmente se utiliza una atmósfera inerte de argón o nitrógeno puro para evitar la oxidación de la pasta y de las partes expuestas de la pieza metálica. Al aplicar la pasta de carburo de Boro manualmente sobre la superficie deseada, permite tener un proceso de borurado más controlado y específico en secciones del espécimen, siendo un proceso selectivo y de alto costo. (**Noe, 2008**).

2.3 Difusión

El proceso termoquímico es heterogéneo, es decir, se efectúa mediante la formación de capas contiguas, aisladas unas de otras por superficies interfaciales. Los procesos heterogéneos transcurren en tres etapas primordiales relacionadas entre sí.

- 1. Reacciones en el medio saturante.** Esta etapa de transferencia de masas se distingue por dos procesos, formación de átomos activos en un ambiente saturante y difusión de átomos hacia la superficie del metal a tratar.
- 2. Reacciones en el límite de separación de las fases.** Se da un proceso de quimisorción, en el cual tiene lugar una interacción entre los átomos del elemento saturante y la superficie sujeta al tratamiento, debido al carácter e intensidad, éste se aproxima a una reacción química.
- 3. Difusión intersticial,** Traslado dentro del metal de los átomos adsorbidos, a medida que se acumulan los átomos del elemento difusor en la superficie de saturación, surge un flujo difusivo que va desde la superficie hacia el interior del metal o aleación a tratar. El proceso puede ocurrir únicamente a condición de que el elemento difusor sea soluble en el metal a tratar y la temperatura sea bastante alta para asegurar a los átomos la energía necesaria (**Martínez, 1988**). Este mecanismo no necesita la existencia de vacancias, ya que el número de sitios intersticiales es mucho mayor que el de las vacantes, por tanto, se espera que esta difusión sea rápida. (**Askeland D. R., 2004**). En la **figura 3**, se observa el mecanismo de difusión intersticial.



Figura 3. Mecanismo de difusión en materiales (difusión intersticial).

2.3.1 Gradiente de concentración (Primera ley de Fick)

El gradiente de concentración muestra la forma en que la composición del material varía con la distancia, por tanto Δc es la diferencia de concentración a lo largo de una distancia Δx . Algunas veces se observa que el flujo es inicialmente alto, reduciéndose gradualmente, conforme disminuye el gradiente de concentración por difusión.

La velocidad a la cual se difunden los átomos en determinado material se puede medir mediante el flujo neto de átomos (J), definiéndose como el número de átomos que pasan a través de un plano de superficie unitaria por unidad de tiempo. La ley de Fick determina dicho flujo, la cual se define por la siguiente fórmula.

$$J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (1)$$

Donde J es el flujo neto de átomos (átomos/cm²*s), D es la difusividad o coeficiente de difusión (cm²/s) y $\frac{\Delta c}{\Delta x}$ es el gradiente de concentración (átomos/cm³*cm).

2.3.2 Perfil de concentración (Segunda ley de Fick)

La segunda Ley de Fick (**fórmula 2**) permite calcular la concentración de una de las especies en difusión cerca de la superficie del material en función del tiempo y la distancia. El coeficiente de difusión (D) debe permanecer constante y las concentraciones del átomo en difusión en la superficie (c), y dentro del material (c_0) se mantengan sin modificación.

$$\frac{c_s - c}{c_s - c_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2)$$

Donde, c_s , es la concentración constante de los átomos a difundir en la superficie del material, c_0 es la concentración de átomos inicial en el material y c , es la concentración de átomos en difusión en una posición x por debajo de la superficie después de un tiempo t .

2.4 Formación de la capa de boruros.

Al someter un metal a altas temperaturas en presencia de una alta concentración de Boro, los átomos de éste se difunden en la superficie metálica, siendo adsorbidos en los intersticios de la red cristalina del metal. En la superficie se forman boruros de una sola fase o varias fases, por lo general estos son FeB y Fe₂B teniendo una elevada dureza. La capa adquiere un espesor que va de los 50 a 120 μm , la fase de FeB contiene el 16% de B, la fase de Fe₂B contiene un 8% de B en peso (**U. Sen, 2004**). La fase rica en B se presenta en la parte externa de la capa, observándose más oscura. Debajo de esta capa tenemos la fase comprendida por Fe₂B, la cual se forma generalmente cuando la capa es de una sola fase, y se diferencia por la extensión de agujas dendríticas claras (**U. Sen, 2004**) (**I. Campos O. B., 2005**).

En la **figura 4** se observan las etapas del crecimiento de cristales para la capa de Fe_2B . En la etapa 1 se da el crecimiento de cristales de Fe_2B en todas las direcciones de la superficie metálica; en la etapa 2, se da el crecimiento desde la superficie hacia el interior del metal; en la etapa 3, se da el crecimiento preferencial en $[001]$ con el (002) perpendicular a ésta.

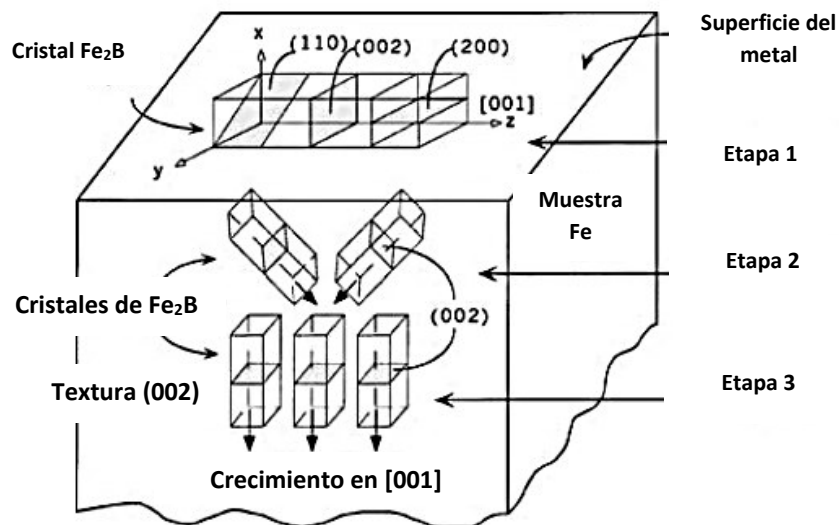


Figura 4. Representación esquemática de las etapas del proceso de formación de la capa de boruros.

2.5 Influencia de los elementos aleantes sobre la microestructura.

Las propiedades mecánicas de los aceros borurados dependen en su mayoría, de la composición química o aleantes que estos contengan, por ejemplo, la capa característica en forma de diente de sierra aparece en el Fe puro, aceros de bajo carbono sin aleación y aceros de baja aleación. Cuando los elementos de aleación y el contenido de carbono aumentan, esta forma de capa desaparece.

En la **figura 5**, se observan los tipos de crecimiento de capa borurada y su descripción (**Matuchska, 1980**).

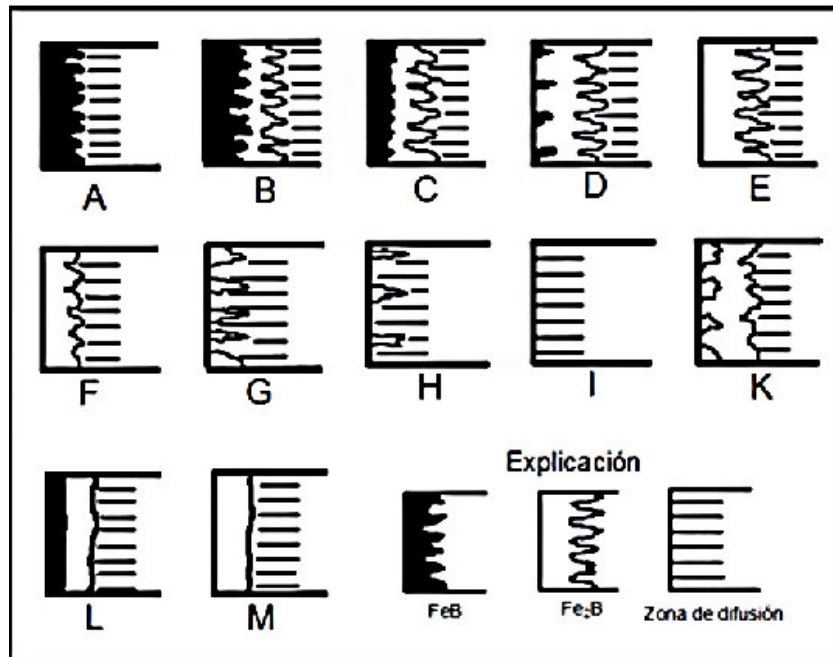


Figura 5. Tipos de crecimiento de capa borurada.

donde:

- A.-** Capa con una sola fase, exclusivamente FeB.
- B.-** Capa con dos fases, FeB y Fe₂B (capa completa).
- C.-** Capa con dos fases, capa FeB disuelta en una capa tipo B.
- D.-** Capa con dos fases, pero únicamente con una formación de FeB dentada aislada.
- E.-** Capa con una sola fase, exclusivamente Fe₂B, claramente dentada.
- F.-** Capa con una sola fase, exclusivamente Fe₂B con una formación dendrítica menos marcada.
- G.-** Capa con dendritas individuales de Fe₂B.
- H.-** Capa con una formación dendrítica de Fe₂B muy aislada.
- I.-** Zona de difusión.

K.- Capa degenerada.

L.-Capa con dos fases de FeB y Fe₂B, con una distribución uniforme o lineal, no dendrítica.

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

Los elementos aleantes disminuyen el espesor de capa, debido a la difusión restringida del Boro en el acero, formándose una barrera de difusión. El Carbono no se disuelve en la capa borurada, pero tampoco se difunde en ella, es decir, durante el proceso el carbono se transmite desde la capa borurada hasta el sustrato, formando junto con el Boro, Borocementita Fe₃(B, C), como una capa separada de la fase Fe₂B y el sustrato. En conclusión, para alto contenido de carbono la capa borurada será más fina.

(Matuchska, 1980)

Silicio: El Silicio y el Aluminio, al igual que el Carbono, no son solubles en la capa de boruro, siendo trasladados desde la superficie, hasta la zona de difusión por el Boro, es decir, aceros con alto contenido de estos elementos, no deben ser empleados para el proceso, ya que reducen la resistencia al desgaste de la capa de boruro.

Ahora bien, si se tiene un sustrato más tenaz con respecto a una capa de boruro con dureza alta, se producirá una fractura en la capa de boruros, debido en su mayoría al alto gradiente de dureza **(Sinha, 1995)**.

Níquel: Para los aceros con alto contenido en níquel, este provoca reducción de la zona dentada y del espesor de la capa. La adicción de níquel ayuda a homogenizar el espesor de la capa, disolviéndose

en la fase Fe₂B y en algunos casos provocando la precipitación de Ni₃B. Otra función importante es ayudar a hacer más lisa la interface, otorgando una textura más fina, impidiendo además la formación de la fase FeB (**Badini, 1988**).

Cromo: Este elemento modifica perceptiblemente la microestructura y propiedades de los compuestos de Boro y Hierro. Mientras más contenido de Cromo, la capa de boruros decrecerá, ayudando a la difusión del Boro por los bordes de grano (**Carbucicchio M., 1985**).

El **Manganeso, Wolframio, Molibdeno y Vanadio** reducen el espesor de capa, aplanando la morfología en diente del acero al carbono.

Por lo tanto, está demostrado que el Carbono en los aceros se desplaza de la zona de boruros hacia el interior, y dependiendo de los aleantes que contenga, formarán en el sustrato de acero una zona transitoria de menor o mayor espesor (**Sinha, 1995**).

2.6 Composición química y estructural de la capa

La estructura de un boruro siempre está determinada por el tamaño relativo de los átomos del Boro y del metal en el que se difunde. De acuerdo con el diagrama de fases B-Fe observado en la **figura 6**, se ostentan dos fases peculiares durante dicho tratamiento, indicando que estas tienen regiones de homogeneidad no observadas en el diagrama B-Fe. Por debajo de la capa de boruros se sitúa la capa transitoria de solución de Boro en hierro.

La fase Fe_2B es estable hasta los 1000°C , presentando una estructura cristalina tipo **tetragonal** centrada en el cuerpo, con un porcentaje de Boro del **9% en peso**, 12 átomos por celda, presenta esfuerzos de compresión. La fase FeB es estable hasta los 800°C , tiene una estructura cristalina **ortorrómbica** y un aproximado de **16% en peso de Boro**, con 4 átomos de B por celda, formándose bajo la generación de esfuerzos de tensión, además de ser un intermetálico más frágil que la fase Fe_2B .

La fase de FeB es más frágil debido a que el enlace entre los átomos de hierro y Boro es metálico, siendo más fuerte en Fe_2B que en FeB . La diferencia entre ambas fases permanece en que no hay interacción Boro-Boro en la fase Fe_2B , pero si hay interacción Boro-Boro en la fase FeB originando un zigzag lineal a lo largo de las cadenas moleculares.

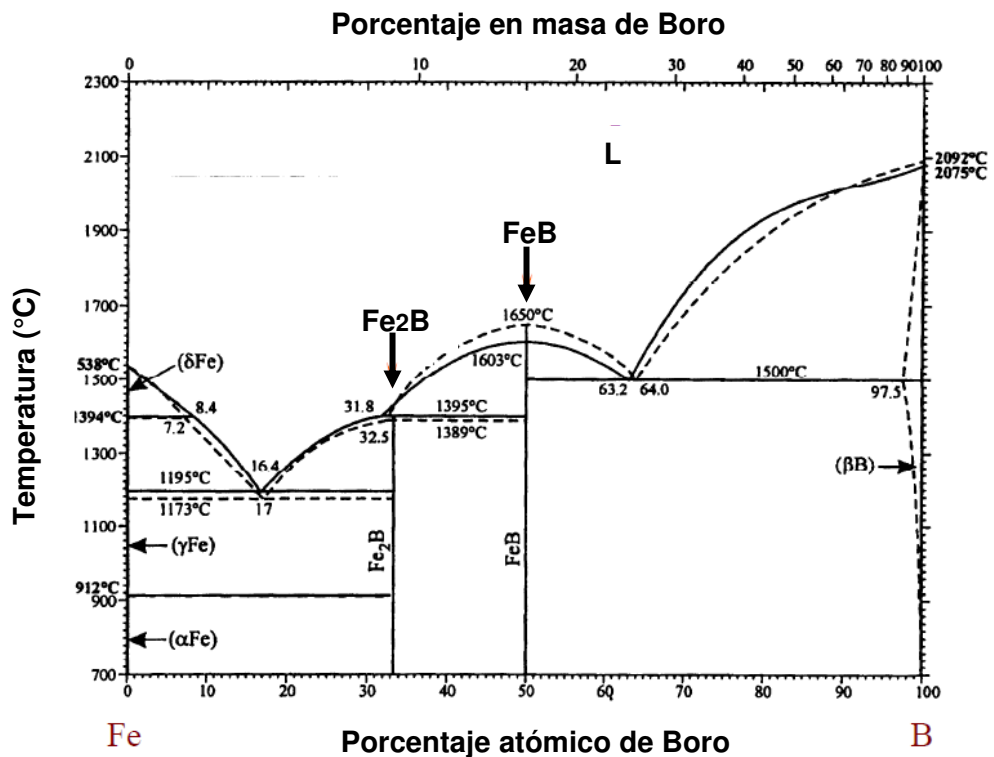


Figura 6. Diagrama de fase B-Fe (*handbook, 1992*).

2.7 Propiedades físicas, químicas y mecánicas

Los boruros obtenidos del proceso son duros y refractarios, poseen una conductividad eléctrica elevada y coeficiente de temperatura negativo, lo que indica que tienen una conductividad eléctrica. Por lo general, los boruros compactos no son atacados por el agua, sin embargo, los ácidos diluidos descomponen algunos boruros. (*I. Campos Silva, 2010*). Se ha observado un mejor comportamiento al desgaste de las capas boruradas cuando éste tiene lugar en una única fase de boruros. Los aceros de alta aleación muestran como responsable a la fase FeB. (*Chatterjee-Fischer, 1976*)

2.8 Molienda mecánica

La molienda mecánica es un proceso que involucra la repetida deformación, fractura y soldadura continua de partículas al estar sujetas a una molienda constante, además, por esta técnica se obtienen aleaciones en estado sólido. El aleado mecánico es una técnica con la cual se obtienen materiales avanzados con propiedades inusuales, debido al enfriamiento microestructural a que son llevados los polvos de elementos metálicos, no metálicos o compuestos. En la molienda, ocurre una combinación atómica hasta obtener una aleación verdadera de los compuestos.

En la práctica, la molienda mecánica se consigue mezclando polvos muy finos de diferentes metales. La mezcla es introducida en un molino de alta energía, donde las partículas en polvo se comprimen unas con otras, hasta que prácticamente se sueldan, obteniendo una combinación a escala atómica (*ver figura 7*)

El tipo de material del vial empleado en el molino es importante, debido a que sobre éste se impactan las bolas con la muestra a pulverizar. El desgaste principal de las bolas de molienda es un factor de contaminación. Los materiales de fabricación de los viales son muy variados, éstos pueden ser de acero endurecido, alúmina, carburo de tungsteno, zirconio, acero inoxidable, nitruro de silicio, ágata, plástico y metacrilato entre otros. (**Hernández, 2009**)

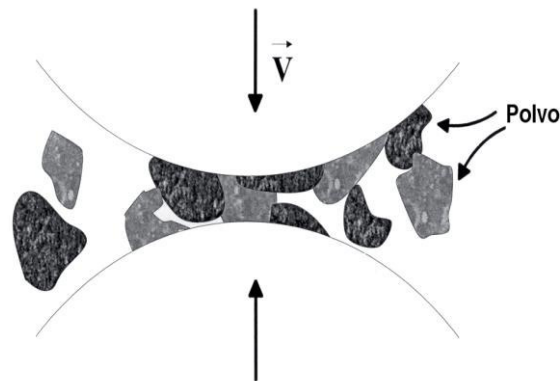


Figura 7. Proceso de molienda mecánica.

CAPÍTULO III

Metodología experimental

El proceso de borurado fue implementado en un horno de resistencias convencional, estableciéndose mezclas que contemplan diversos compuestos aportadores de boro, diluyentes y activadores. Las mezclas de estos compuestos se clasificaron en tres series: A, B y C. Se emplearon aceros AISI D2, H13 y 1085 como muestras para obtener las capas de boruros. Se emplearon bolas de molienda de ½ pulgada de acero AISI 1085, éstas fueron boruradas y posteriormente endurecidas. En un vial convencional de acero D2 se molió polvo de Ni20Cr empleando las bolas tratadas. La finalidad de la molienda fue conocer el comportamiento de las capas de boruros que se formaron sobre la superficie de las mismas.

3.1 Diagrama de interacción del proceso de fabricación

La fusión de sales se llevó a cabo a partir de los 900 °C empleando un horno de resistencia convencional. El diagrama de flujo que se siguió para obtener las capas de boruros se muestra en la **figura 8**.

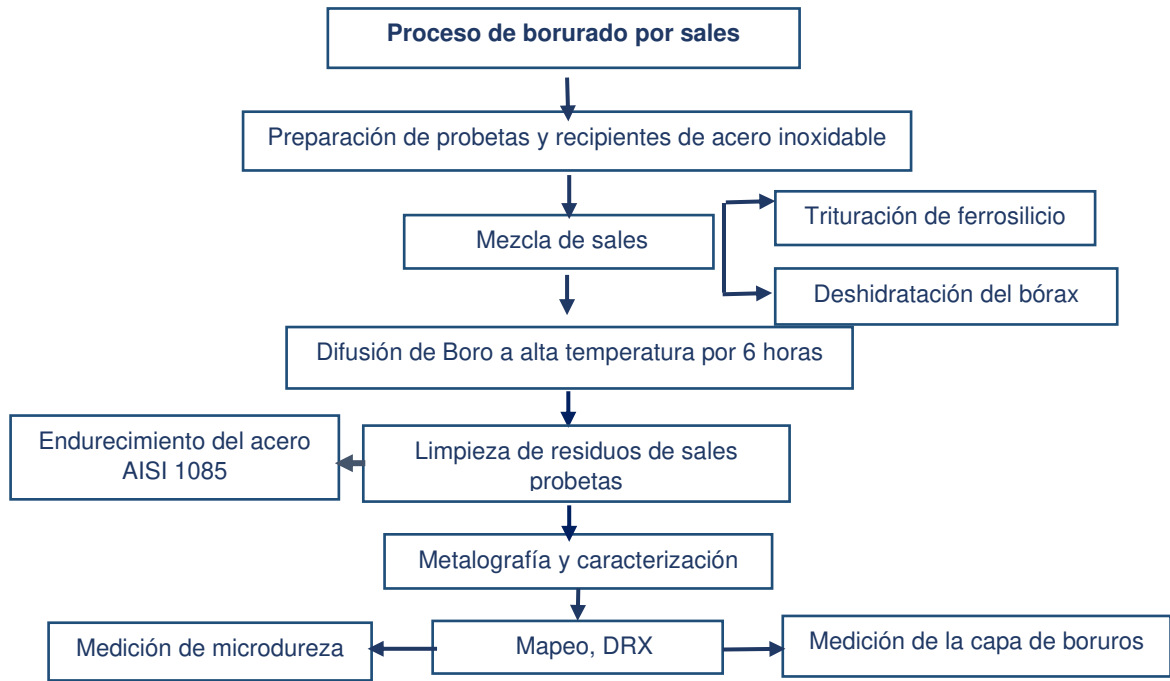


Figura 8. Diagrama de flujo empleado para obtener capas de boruros.

3.2 Preparación y tratamiento termoquímico de las probetas.

Se consideraron 3 conjuntos de experimentos como se mencionó anteriormente, la serie A, B y C. Los compuestos utilizados en las 5 muestras de la serie A (ver **tabla 3**) fue bórax, ácido bórico como fuente principal de Boro, y SiC como diluyente en diferentes proporciones teniendo como referencia las mezclas utilizadas en la literatura (*I. Campos O. B., 2005*) (*Noe, 2008*) (*Ortiz, 2010*). Los compuestos de las mezclas utilizadas en las 4 muestras de la serie B (ver **tabla 4**) fue bórax, ácido bórico como fuente de Boro y FeSi como diluyente o agente reductor. Sin embargo, se realizaron algunos experimentos sin usar el FeSi con la finalidad de conocer el nivel de impacto sobre el espesor de la

capa borurada. Los compuestos de las mezclas utilizadas en las 3 muestras de la serie C (ver **tabla 5**) fueron B₄C como fuente de Boro, SiC como diluyente y Carbonato de Sodio como activador. En cada experimento se consideraron 60 gramos de mezcla total.

Tabla 3. Compuestos químicos de la serie A.

Mezcla	Borax (%)	Ácido bórico (%)	SiC (%)
A1	70	---	30
A2	70	10	20
A3	65	15	20
A4	55	25	20
A5	50	30	20

Tabla 4. Compuestos químicos de la serie B.

Mezcla	Borax (%)	Ácido bórico (%)	FeSi (%)
B1	65	15	20
B2	75	25	---
B3	80	20	---
B4	85	15	---

Tabla 5. Compuestos químicos de la serie C.

Mezcla	B₄C (%)	Carbonato de sodio (%)	SiC (%)
C1	85	15	---
C2	75	---	25
C3	50	---	50

Una vez optimizado y analizado la mezcla para formar boruros, se realizó un comparativo entre los tres aceros de interés (**AISI D2, H13 y 1085**), centrando el estudio en el acero D2 por la alta dureza alcanzada cuando es enfriado al aire y 1085 porque es el material del cual están fabricadas las bolas de molienda comerciales.

Dicho tratamiento fue establecido en diferentes etapas que a continuación se describen.

1. El bórax fue tratado a 700°C para deshidratarlo por completo. Una característica que presenta el bórax decahidratado (Borato de sodio decahidratado, grado técnico, Na₂B₄O₇*10H₂O) al incrementar considerablemente su temperatura es que comienza a expandirse una tercera parte de su volumen original. Después de ser completamente deshidratado, el bórax sólido es de color verde claro. (**figura 9**)



Figura 9. Bórax expandido en crisol a 700 °C.

2. Al obtener el bórax en cristales, éste es triturado y mezclado de forma homogénea con los compuestos ácido bórico, carburo de silicio o ferrosilicio, según sea el caso.
3. Para el caso del carburo de Boro, éste únicamente se mezcló con el carbonato de Sodio y/o carburo de Silicio.
4. La mezcla de sales fue fundida en recipientes de acero inoxidable, ya que éstos no reaccionan fuertemente con la mezcla como lo hacen los recipientes de arcilla (**figura 10**).



Figura 10. Recipientes de acero inoxidable dispuestos para contener las muestras a ser boruradas.

5. Para el proceso de borurado fue necesario implementar diferentes porcentajes de mezcla, se seleccionó aquella que proporcionó un mayor espesor de capa de boruros. La temperatura del proceso fue de 950 °C durante 6 horas continuas.
6. Para las muestras de acero AISI 1085 boruradas, éstas fueron austenizadas por dos horas continuas a 850 °C y posteriormente enfriadas en aceite para endurecerlas
7. Corte de las piezas y montaje en baquelita, seguido de desbaste y pulido para observar su microestructura en corte transversal mediante microscopía. Es importante mencionar que el ataque químico se realizó por 5 segundos en solución de Nital al 1% (ácido nítrico con metanol).
8. Observación de la microestructura de las muestras mediante microscopía óptica y mapeo de la composición química.
9. Con la finalidad de conocer el comportamiento de las capas de boruros, se procedió a moler polvo de Ni₂₀Cr con las bolas AISI 1085; Introdujeron 3 bolas de acero y 15 g de polvo Ni₂₀Cr.

3.3 Composición química de los aceros empleados.

La **tabla 6** muestra el porcentaje de los elementos químicos contenidos en los aceros seleccionados en este trabajo. Cabe mencionar que el espesor de las capas de boruros depende de los elementos aleantes, siendo el Cromo el principal aleante que limita la difusión de Boro en los aceros (**Castro, 1999**)

Tabla 6. Elementos químicos contenidos en los aceros AISI 1085, D2 y H13.

Acero	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	S	P
1085	0.80- 0.93	0.70- 1.00	0.10- 0.30	---	---	---	0.050 max	0.040 max
D2	1.55	0.35	0.35	11.80	0.85	0.85	---	---
H13	0.40	---	1.00	5.20	1.30	0.95	---	---

3.4 Uso de equipos para el proceso de borurado.

La característica principal de los equipos empleados en este trabajo para realizar el proceso de borurado fue que son equipos convencionales. A continuación, se describen los equipos utilizados para dicho proceso.

a) Horno de resistencias de alta temperatura

Se utilizó un horno eléctrico de 220 V convencional (marca Thermolyne, modelo FURNATROL I-TYPE 18200-AUTOMATIC CONTROLLER) (**figura 11**) para el proceso de borurado, la temperatura de proceso fue de 950 °C durante 6 horas continuas.



Figura 11. Horno de resistencia de 220V.

3.5 Equipos para preparación de muestras.

Las propiedades mecánicas de una aleación no dependen solamente de su composición química, sino también de la forma en que interactúan estos aleantes. Por ejemplo, los elementos químicos que forman una aleación se pueden encontrar en forma de mezcla eutéctica, compuesto intermetálico, solución sólida, entre otros.

Se empleó una cortadora metalográfica marca ALLIED. Las muestras fueron montadas en baquelita **Black Phenolic mounting Powder # 135-10005**, en caliente (*figura 12*). El análisis de bolas de acero requirió que éstas fueran preparadas en acrílico en frío (Fast Cure) para ser cortadas y observar su sección transversal.



Figura 12. a) Cortadora metalográfica, b) montadora.

Las piezas montadas en baquelita se desbastaron en una debastadora metalográfica marca ALLIED, empleando las lijas 80, 120, 240, 400, 600, 800 y 1200. Para el pulido se utilizó abrasivo alúmina (óxido de aluminio) de 0.3 micras. La **figura 13** muestra la debastadora metalográfica utilizada.



Figura 13. Desbastadora metalográfica de doble estación.

La microestructura de las capas de boruros se observó en un microscopio metalográfico marca **Nikon**, modelo **Eclipse MA200** en su configuración de campo claro (**figura 14**). Las mediciones de las capas de boruros se realizaron con ayuda del *software* **NIS-Elements 4**.



Figura 14. Microscopio metalográfico de platina invertida.

3.6 Ensayo de microdureza

Para la medición de microdureza de las capas de boruros y del sustrato se utilizó un durómetro Vickers, marca EmcoTest, modelo Durascan (**figura 15**). La carga empleada fue de 0.2 kg. La medición de dureza fue manual, ya que las huellas no estaban bien definidas debido a que el borde de la muestra influye en la preparación metalográfica, lo que genera irregularidades.



Figura 15. Microdurómetro Vickers.

Se utilizó un penetrador de punta diamante que tiene la forma de una pirámide regular de cuatro caras con un ángulo de vértice de 136° . (**Figura 16**). Esta pirámide se hace penetrar suavemente en el sustrato con cargas que oscilan entre 5 y 500 g.

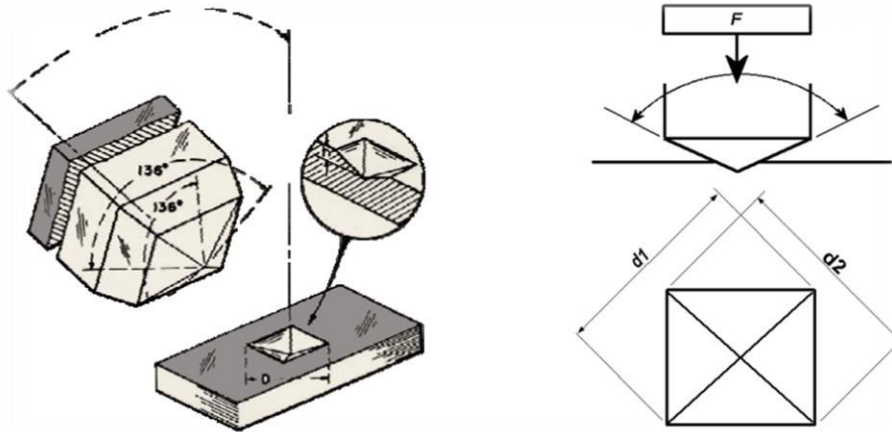


Figura 16. Penetrador piramidal de diamante y huella generada.

El valor de dureza se obtiene de la formula (3); esta fórmula requiere de conocer la carga aplicada, la longitud promedio de las diagonales, principalmente. Mientras mayor sea la longitud de las diagonales, menor será la microdureza. (**Ponton C. B., 1989**) (**ASTM-E92, 1997**)

$$H_v = 0.01854 \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (3)$$

En donde:

P es la carga aplicada en Newtons, d longitud total de la diagonal de la indentación en milímetros.

3.7 Molienda mecánica del polvo Ni20Cr

El polvo Ni20Cr fue procesado en el molino de alta energía **SPEX 8000 D (figura 17)** de doble estación. Los viales que se utilizaron son de acero AISI D2 endurecidos. El molino de alta energía se utiliza para procesos como aleado mecánico, dispersión de partículas duras en una matriz, molienda reactiva, etc.



Figura 17. Molino de alta energía, SPEX 8000 D.

3.8 Difracción de rayos X

La difracción de rayos x (DRX) son una técnica no destructiva, donde el material es analizado sin sufrir ningún tipo de variación en su microestructura. Es ampliamente desarrollado para materiales sólidos, los cuales presentan un estado cristalino, permitiendo determinar las fases presentes en la muestra, preferencias direccionales, esfuerzos, etc.

La difracción de rayos X sigue el principio de Huygens, donde cada rendija presente en el cristal actúa como un nuevo foco emisor de ondas que interfieren constructiva o destructivamente para producir la difracción, ver la **figura 18**. Cuando se cumple la ley de Bragg (ecuación 4) se produce interferencia constructiva.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (4)$$

Donde d_{hkl} es el espaciado de los planos de Miller, θ es el ángulo de incidencia o reflexión, n el número de orden y λ longitud de onda de la radiación utilizada.

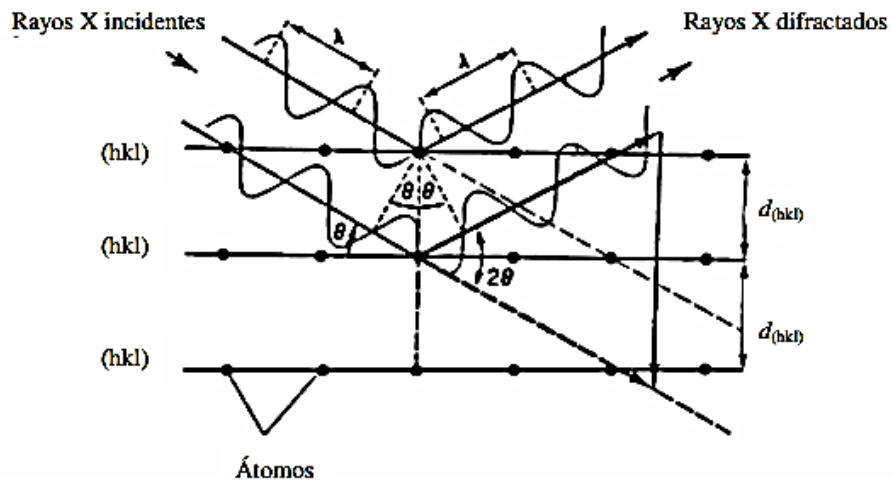


Figura 18. Geometría de la difracción de rayos X.

La identificación de las fases depende principalmente de las posiciones de los picos en un perfil de difracción. Generalmente la anchura del pico es una medida de la amplitud de oscilaciones térmicas de los átomos en sus sitios de red regular. Esto se puede referir a una vacancia, concentración de impureza e incluso deformación plástica, cualquier factor del cual resulte en una distribución de d-espaciamientos.

El equipo que se utilizó para analizar las capas de boruros fue un difractómetro **Rigaku** modelo **Ultima IV**. Las condiciones de medición fueron 30kV, 30 mA, fuente de Cu y paso 0.1 segundos. El difractómetro utilizado se muestra en la **figura 19**.



Figura 19. Difractometro Ultima IV (Laboratorio LICAMM).

3.9 Microsonda electrónica para microanálisis.

Por medio de este equipo, pueden estudiarse fenómenos de interdifusión de elementos entre recubrimiento y sustrato, distribución, morfología y composición de fases presentes en muestras. El equipo utilizado en este trabajo para realizar un mapeo de la capa de boruros fue una Microsonda Electrónica JEOL para Microanálisis (EPMA) JXA - 8530F con espectros EDS y WDS. La (**figura 20**) muestra el equipo.



Figura 20. Microscopio electrónico para microanálisis (laboratorio LIDTRA).

Capítulo IV

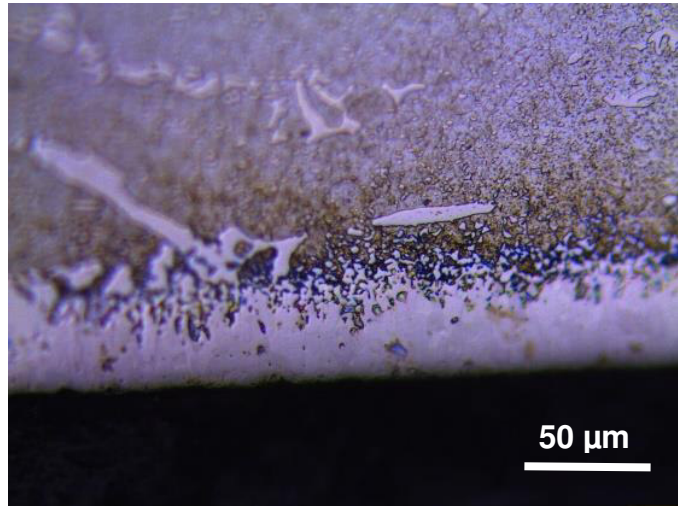
RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

La temperatura utilizada durante el proceso de difusión de Boro se fijó en 950°C; esta temperatura permitió que el acero AISI D2 y H13 fueran endurecidos aproximadamente a 59 HRC y 44 HRC en aire, respectivamente. El acero AISI 1085 fue endurecido por enfriamiento rápido en aceite después del proceso de borurado. El proceso termoquímico de borurado se llevó a cabo por 6 horas a alta temperatura, este tiempo fue fijado experimentalmente en base a los espesores de las capas de boruro reportados en la literatura (*Genel, 2006*) (*M. Ortiz-Domínguez, 2014*)

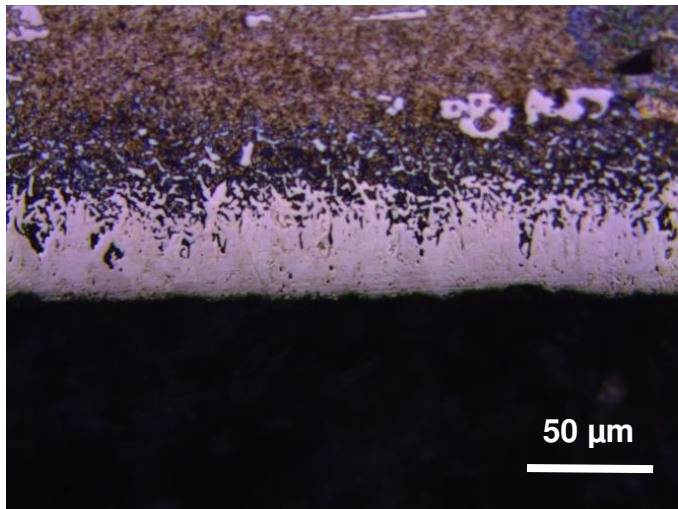
4.1 Formación de capas de boruro.

4.1.1 Acero AISI D2.

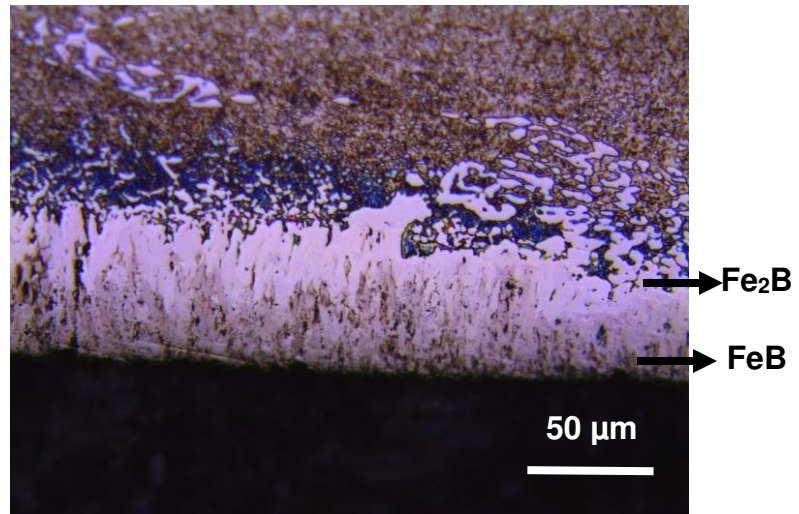
Como se mencionó en el capítulo 3 se utilizaron 2 reactivos como fuente principal de Boro (Borax y B₄C) y 2 activadores (FeSi y SiC), y el empleo de Na₂CO₃. A continuación, la **figura 21** muestra la morfología y espesor de las capas de boruro formadas en el acero AISI D2 al usar el conjunto de mezclas de la serie A (ver la **tabla 7**). La fuente de Boro principal que se utilizó fue Borax, y el activador fue SiC en diferentes proporciones, además de usar ácido bórico como fuente extra de Boro.



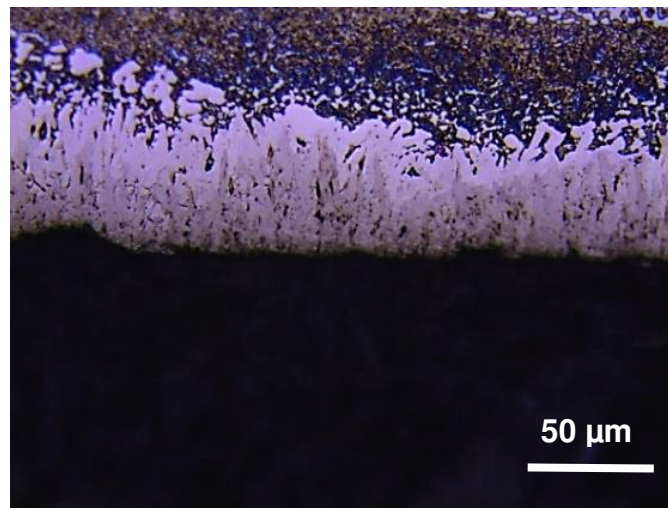
a) Uso de la mezcla A1.



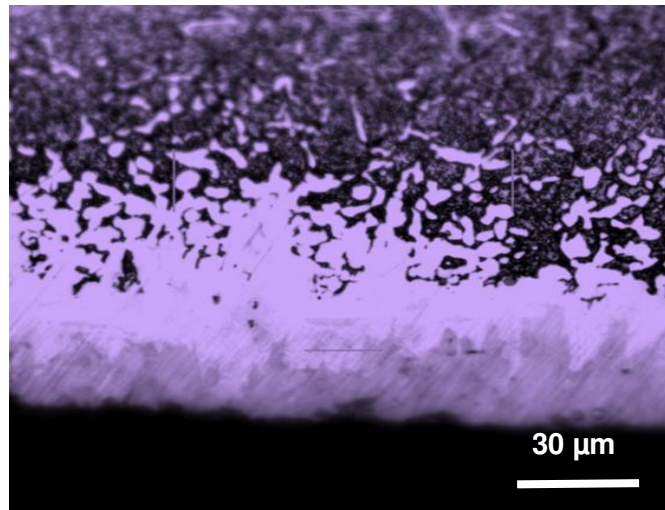
b) Crecimiento dentado de la capa de boruros, uso de la mezcla A2.



c) Identificación de las capas de Fe₂B y FeB (uso de la mezcla A3).



d) Uso de la mezcla A4.



e) Uso de la mezcla A5.

Figura 21. Morfología de las capas de boruros empleando las mezclas de la serie A. a) Muestra A1-B, b) muestra A2-B, c) muestra A3-B, d) muestra A4-B y e) muestra A5-B.

En las micrografías de la **figura 21**, se observa el crecimiento dentado de la capa de boruro, a excepción de la **figura 21a**, en la cual no se alcanza a percibir la capa de boruro correspondiente al FeB (**fase formada en la parte superior del Fe_2B**). En las figuras **21b**, **21c**, y **21d** la capa de FeB es apreciable. La **tabla 7** contiene la medición de los espesores de las capas de boruros cuando se emplearon las mezclas de la serie A. Del análisis de la **figura 21** y de la tabla mencionada, puede decirse que la fase FeB se forma cuando la zona borurada tiene un espesor mayor a 34 μm . La muestra A3-B tiene el mayor espesor de capa de todo el set de muestras (65% de bórax, 15% ácido bórico y 20% de SiC).

Tabla 7. Espesor promedio de las capas de boruro empleando las mezclas de la serie A.

Muestra	Espesor (μm)	Borax (%)	Ácido bórico (%)	SiC (%)
A1-B	29.8	70	---	30
A2-B	40.5	70	10	20
A3-B	48.7	65	15	20
A4-B	38.3	55	25	20
A5-B	34.2	50	30	20

La **tabla 8** muestra los valores promedio de los espesores de las capas boruradas empleando las mezclas de la serie B, la **figura 22** muestra las capas de boruro de dichas muestras. La muestra B1-B (**figura 22a**) presentó el mayor espesor de capa de la fase FeB de todo el set de muestras contenidas en la **tabla 8**; esto se atribuye al empleo de del FeSi como diluyente. La muestra mencionada presenta un notable crecimiento de la fase FeB en forma de aguja. El FeSi actúa como un medio de transporte del Boro para lograr una mayor difusión en el acero, esta característica le permite al FeSi ser un excelente desoxidante. Por otro lado, la significativa presencia de la fase FeB, propicia fisura en la capa de boruros; las cuales se asocian a la fragilidad de la fase FeB (**C. Badini, 1988**).

Tabla 8. Espesor promedio de las capas de boruro empleando las mezclas de la serie B.

Muestra	Espesor (μm)	Borax (%)	Ácido bórico (%)	FeSi (%)
B1-B	87.6	65	15	20
B2-B	26.9	75	25	---
B3-B	28.9	80	20	---
B4-B	35.4	85	15	---

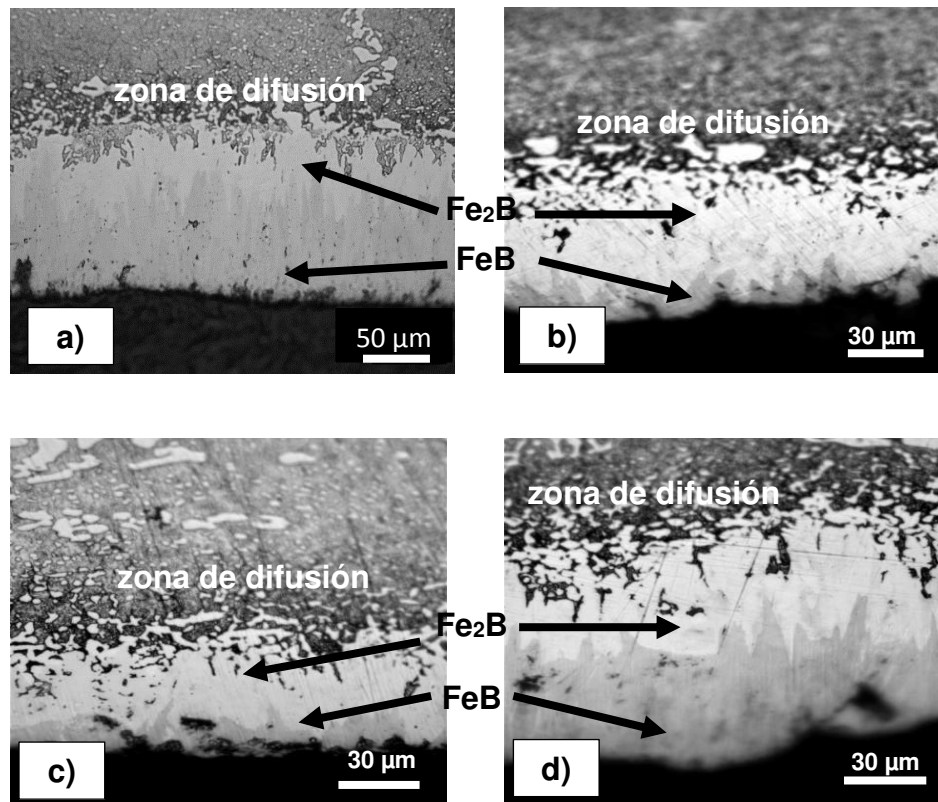


Figura 22. a) Muestra B1-B, b) muestra B2-B, c) muestra B3-B, d) muestra B4-B.

Las muestras B2-B, B3-B y B4-B fueron tratadas únicamente con borax y ácido bórico; éstas presentaron un incremento en el espesor de la capa de boruro cuando se disminuyó el contenido de ácido bórico, siendo la muestra B4-B la de mayor espesor de estas tres muestras.

La **tabla 9** muestra los valores promedio de los espesores de las capas boruradas empleando las mezclas de la serie C, la **figura 23** muestra las capas de boruro de dichas muestras. La muestra C1-B (**figura 23a**) es la única de la serie que presentó una capa de boruros, la causa es el empleo de carbonato de sodio como activador. A diferencia de las muestras que fueron tratadas con Borax como principal fuente de Boro, no se necesitó de un activador para disponer de suficiente Boro en las superficies del acero D2. Es importante mencionar que cuando se utilizó B₄C como fuente principal de Boro, las muestras tratadas presentaron una capa residual adherida muy dura, difícil de retirar y, por lo tanto, de reutilizar.

Tabla 9. Espesor promedio de las capas de boruro empleando las mezclas de la serie C.

Muestra	Espesor (μm)	B₄C (%)	Carbonato de Sodio (%)	SiC (%)
C1-B	58.6	85	15	---
C2-B	---	75		25
C3-B	---	50		50

En la **figura 23b** puede observarse que cuando se utilizó SiC como diluyente no se favoreció la difusión del Boro en la superficie de la muestra de acero AISI D2.

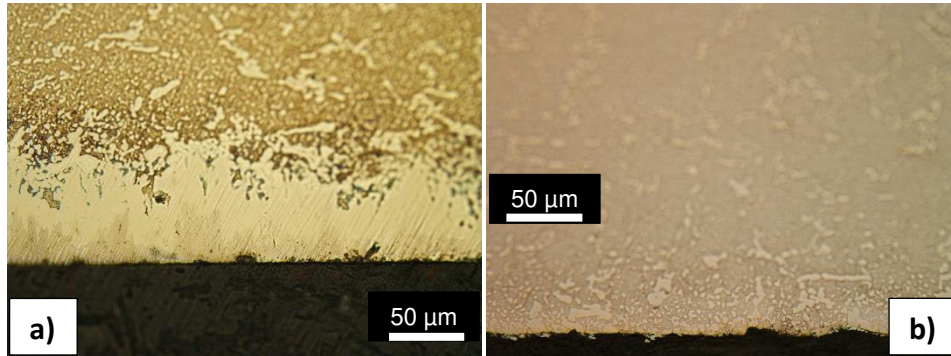


Figura 23. a) Muestra C1-B, b) muestra C2-B.

La muestra B1-B presentó el mayor espesor de capa, dicha muestra fue procesada empleando la mezcla:

Borax (%)	Ácido bórico (%)	FeSi (%)
65	15	20

4.1.2 Acero AISI H13.

Únicamente se consideró la mezcla A3 (**Borax, ácido bórico y SiC**) para borurar el acero AISI H13, el propósito fue comparar el espesor de las capas boruradas entre el acero mencionado y el acero AISI D2 (muestra A3-B). El espesor obtenido en la muestra de acero H13 fue de 33.8 µm y el espesor de la muestra A3-B (acero AISI D2) fue de 48.7 µm. Por lo tanto, los elementos aleantes tienen un papel primordial para lograr el crecimiento de capa deseado. (**figura 24**).

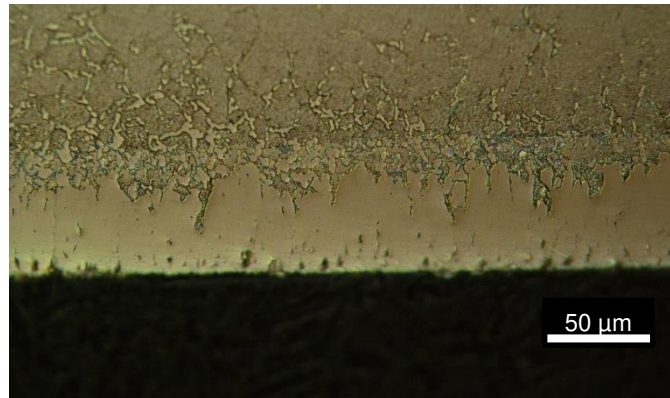


Figura 24. Micrografía de la sección transversal del acero AISI H13 borurado empleando la mezcla A3.

4.1.3 Acero AISI 1085.

En la **figura 25** se observa la capa borurada formada sobre el acero AISI 1085 empleando la mezcla B1 (**Borax, ácido bórico y FeSi**); esta permite una mayor disponibilidad de Boro, el cual difunde a mayor profundidad en la superficie de los aceros al carbono. En la micrografía se observa una capa homogénea de aproximadamente 100 μm, en la zona de transición se presenta una interfase en forma de diente de sierra, además de que la fase FeB no se observa.

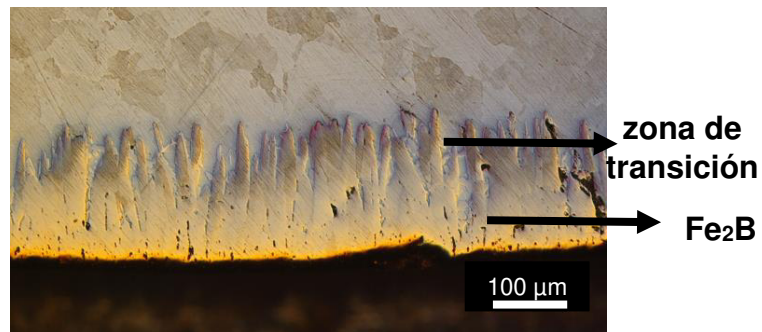


Figura 25. Micrografía de la sección transversal de la bola de acero borurada con la mezcla B1 .

Las bolas de acero AISI 1085 también fueron boruradas con la mezcla A3 (**Bórax, ácido bórico y SiC**). La **figura 26** muestra una capa homogénea de menor espesor aproximadamente de 70 μm . En la zona de transición se presenta el crecimiento típico de agujas, además de que la fase Fe_2B tampoco se observa.

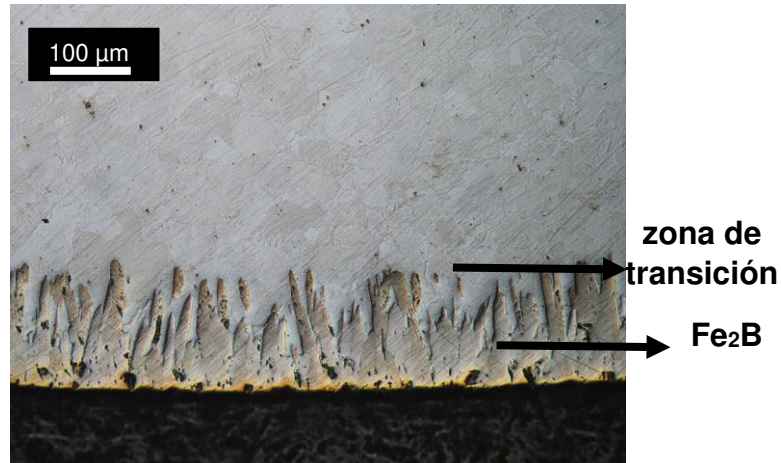


Figura 26. Micrografía de la sección transversal de la bola de acero borurada con la mezcla A3.

Comparando las capas de boruros de mayor espesor de los aceros D2, H13 y 1085; el acero 1085 presentó la capa de boruros de mayor espesor cuando se empleó la mezcla B1. El FeSi contenido en la mencionada mezcla, permitió una mayor disponibilidad de Boro en la superficie del acero, a diferencia del Boro disponible debido al empleo de SiC . Puede concluirse, que el acero AISI 1085 al no contener elementos aleantes permite que la difusión del Boro sea mayor que en los aceros aleados, por lo que se espera que la fase Fe_2B esté presente en la mayoría de la capa de boruros.

4.2 Identificación de las capas de boruro.

Las capas de boruros fueron identificadas por medio de difracción de rayos X (DRX) utilizando la configuración de Bragg-Brentano, el paso fue de 0.02° , a 30 kV y 30 mA como parámetros de medición. La **figura 27 y 28** muestra el patrón de difracción de la muestra A3-B (acero AISI D2), las fases principales de compuestos de Boro que se identificaron fueron al FeB y el Fe₂B. Sin embargo, también se logró identificar la señal de los posibles compuestos, tales como el CrB, CrFeB y CrC, los cuales estarían en menor cantidad (**ver figura 27**). La señal de la fase Fe₂B muestra una orientación preferencial en (002) que corresponde al pico de mayor intensidad en el patrón de difracción de la muestra A3-B (**ver figura 28**). Este comportamiento es esperado, ya que la formación de los cristales de esta fase (Fe₂B) se da en una orientación perpendicular a la superficie (**C. Martini, 2004**)

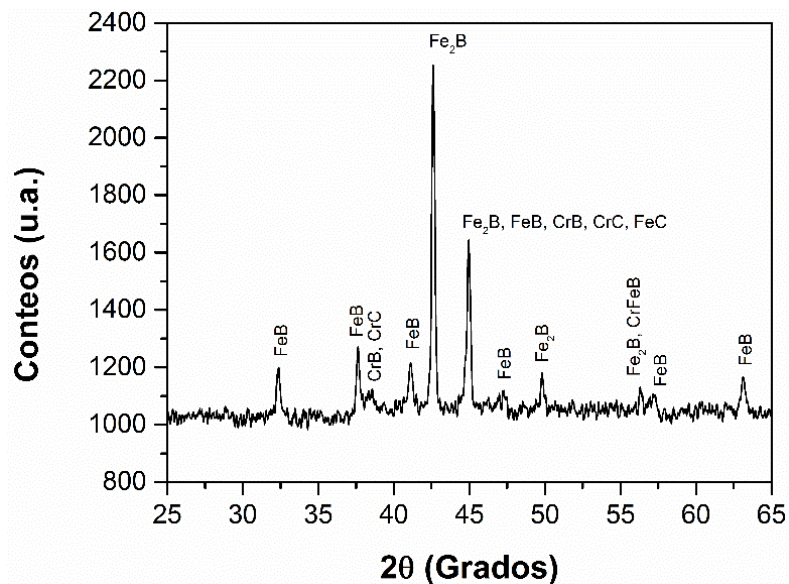


Figura 27. Identificación de fases de la muestra A3-B.

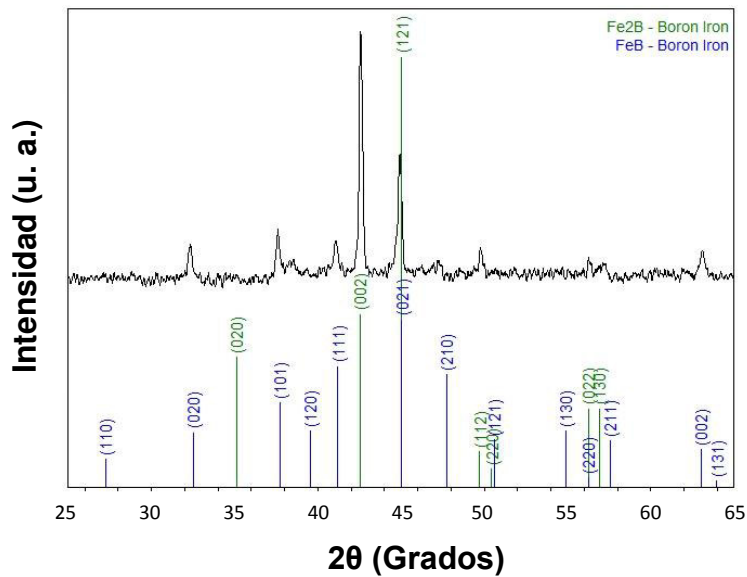


Figura 28. Difractograma de la muestra A3-B.

Las bolas de acero AISI 1085 boruradas fueron utilizadas para moler polvo de Ni₂₀Cr en un molino de alta energía por 3 minutos. Después de la molienda, las bolas de acero fueron analizadas por DRX para verificar la integridad de la capa borurada. El difractograma de la **figura 29a** reveló la presencia de la fase Fe₂B; la misma fase también se encuentra en el polvo Ni₂₀Cr (ver la **figura 30**). Sin embargo, esta fase es solo residual, ya que las bolas de acero presentaron un desgaste excesivo debido al alto impacto durante la molienda, lo que ocasionó una fragmentación y separación de la capa de boruros inmediata. (ver la **figura 29b**)

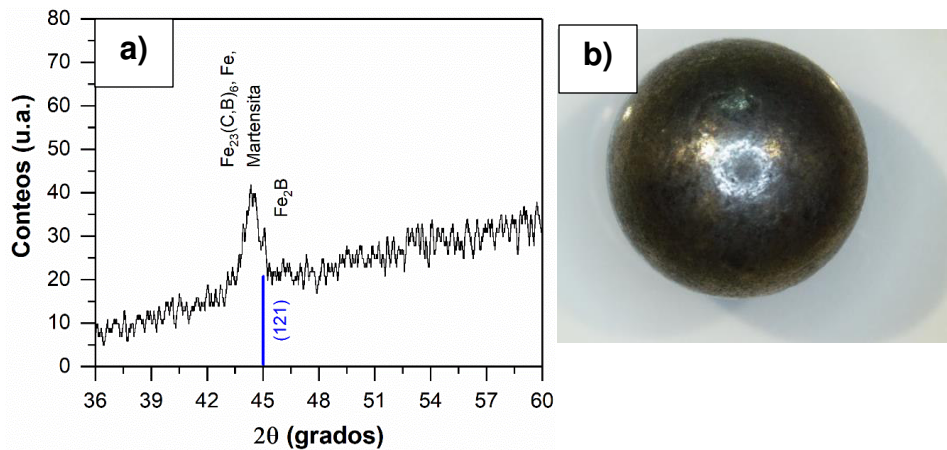


Figura 29. a) Difractograma de la muestra A3-B, b) bola de acero desgastada.

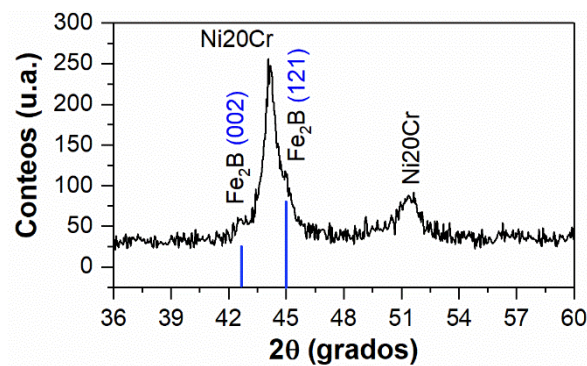


Figura 30. Difractograma del polvo Ni20Cr después de la molienda.

De acuerdo a los resultados de DRX, la fase Fe_2B está presente tanto en la superficie de la bola de acero 1085, como en el polvo Ni20Cr triturado por molienda. Debido a que el acero 1085 no es un acero aleado, se espera que la difusión atómica del Boro sea más profunda. Como consecuencia, la fase FeB es mínima cuando se tiene un tiempo de procesamiento de 6 horas a 950°C , es decir, a mayor tiempo de exposición se puede obtener una capa de mayor espesor, permitiendo una difusión más homogénea de Boro.

4.3 Microdureza de la capa de boruros y su interfase.

Se obtuvo un perfil de microdureza de las capas de boruro formadas sobre los aceros AISI D2 y 1085 como parte de la caracterización mecánica del material. En estas mediciones, se logró identificar nuevamente las fases FeB y Fe₂B, ya que éstas tienen diferencias significativas en cuanto a la magnitud de su microdureza (*I. Campos Silva, 2010*).

4.3.1 Acero AISI D2.

La *figura 31* muestra una imagen de la sección transversal de la capa de boruros procesada sobre el acero AISI D2 (muestra A3-B). La microdureza de la fase FeB, que es de aproximadamente 2100 HV es mayor que la microdureza de la fase Fe₂B, que es de aproximadamente 1,700 HV. En la imagen descrita, se observan las fases de reforzamiento características del acero D2 (principalmente carburos de cromo y algunos carburos de sus componentes). De acuerdo a la literatura, los aleantes del acero disminuyen la difusión de B en la matriz de Fe (*Castro, 1999*). En este sentido, se esperaría que las fases aleantes del acero AISI D2 provoquen que la capa de boruros no presente una morfología dentada tan pronunciada como la que se observa en la *figura 32*.

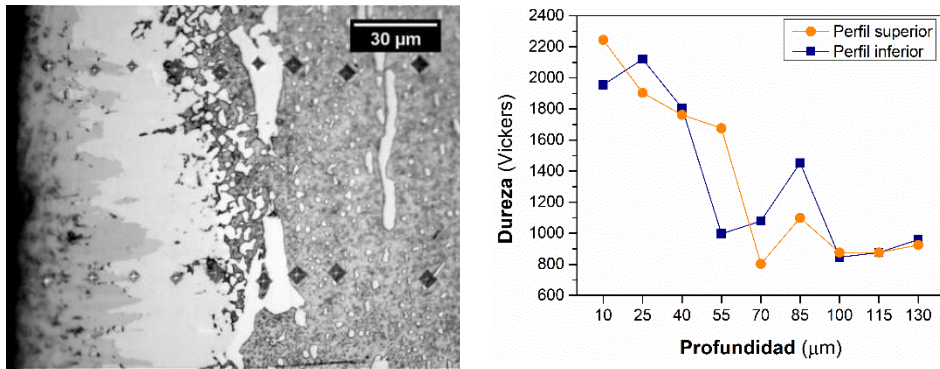
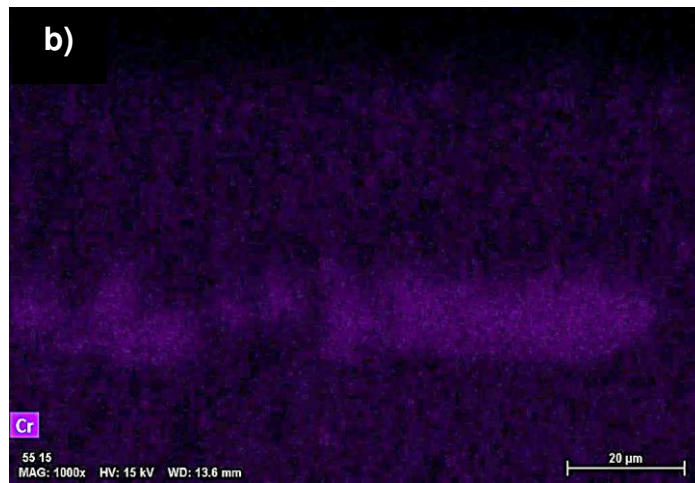
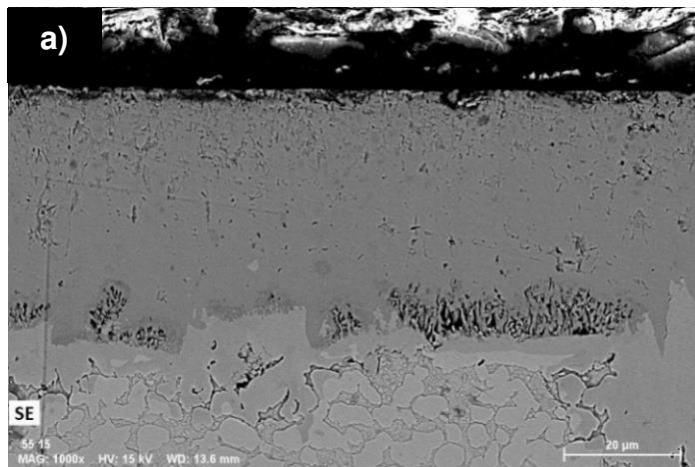


Figura 31. Perfil de microdureza de la muestra A3-B.

La **figura 32** muestra un mapeo realizado sobre una zona que exhibió el proceso de boruración de las fases reforzantes del acero AISI D2 (carburos de cromo principalmente). La **figura 32b, 32c y 32d** muestran la concentración de Cr, V y Fe, respectivamente. En las zonas donde existe una alta concentración de átomos de Cr y V, la presencia de Fe es mínima.

La **figura 32a** muestra un crecimiento preferencial en las zonas donde se encuentra principalmente concentrado el Cr, la presencia de cristales orientados en esta fase se puede deber a que la difusión del Boro ha disminuido. La formación de la fase FeB (zona de color gris oscuro) y un bajo coeficiente de difusión de B en Fe son causas que pueden asociarse a la limitada difusión de B. Es conocido que los aceros aleados presentan capas de boruros de menor espesor y mínima formación de agujas de la fase Fe₂B debido a la presencia de carburos de cromo, vanadio y molibdeno (**Carbucicchio M., 1985**)



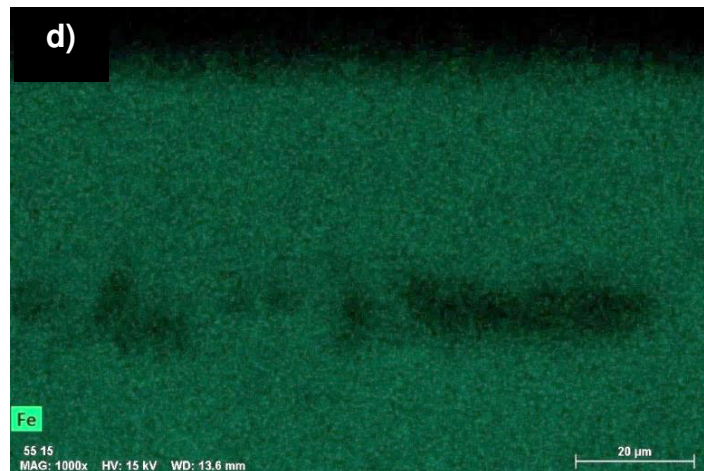
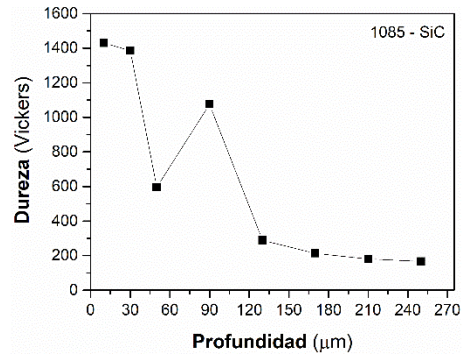


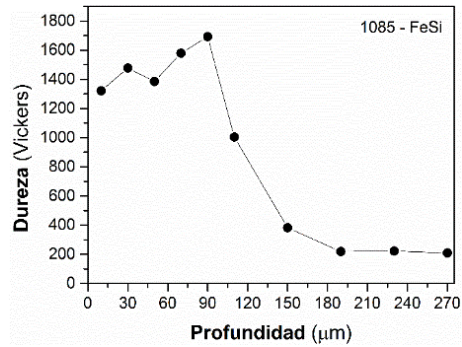
Figura 32. Mapeo de la capa de boruros, acero AISI D2. a) Micrografía por WDS de la capa; b) identificación de Cr, c) identificación de V, y d) identificación de Fe.

4.3.2 Acero AISI 1085

Las bolas de molienda que fueron boruradas empleando 2 composiciones diferentes (mezcla A3 y B1) presentaron diferencias considerables en la morfología y espesor de las capas de boruro. La **figura 33a** muestra la capa de boruros cuando se empleó la mezcla A3 (diluyente, SiC), la capa presenta algunas dentaciones a partir de la superficie de la bola. En la capa mencionada se observan zonas alargadas de diferente coloración, éstas presentan microdurezas muy bajas, lo cual indica que el Boro no ha difundido completamente. La **figura 33b** muestra la capa de boruros cuando se empleó la mezcla B1 (diluyente, FeSi), el perfil de dureza es más homogéneo en la zona de los boruros, lo que indica que la capa de boruros es más densa. La capa presenta durezas que están entre 1,400 y 1,700 HV. Estos valores de dureza son típicos de la fase Fe_2B (**Noe, 2008**).



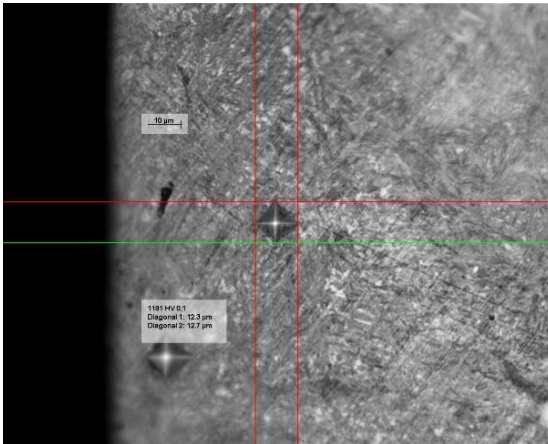
a)



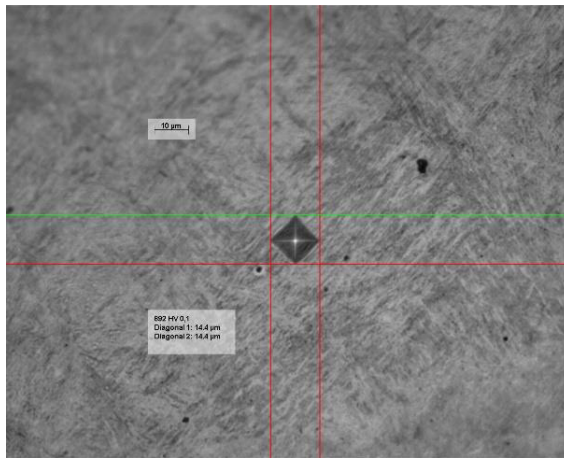
b)

Figura 33. Perfil de microdureza de la sección transversal de la bola de acero AISI 1085. a) uso de la mezcla A3 y b) uso de la mezcla B1.

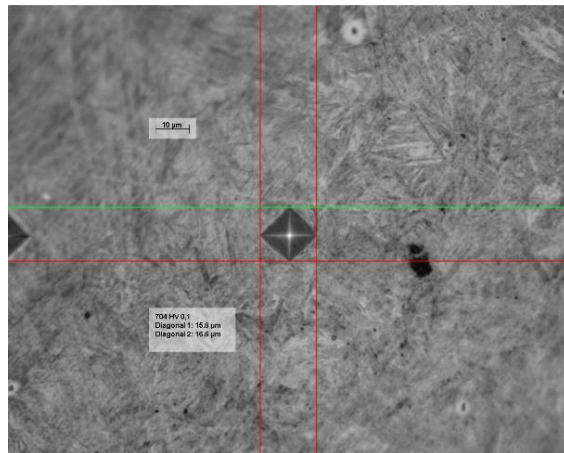
Con la finalidad de conocer la microdureza interna de las bolas de acero antes del proceso de borurado, se midió la microdureza en la sección transversal de las mismas. El resultado fue un perfil de dureza debido a que existe una capa superficial endurecida propia de la bola de acero comercial. El espesor aproximado de la capa endurecida es de 400 μm, los resultados de las mediciones de dureza se presentan en la **figura 34**. A una profundidad de 840 μm la microdureza no presentó cambios significativos.



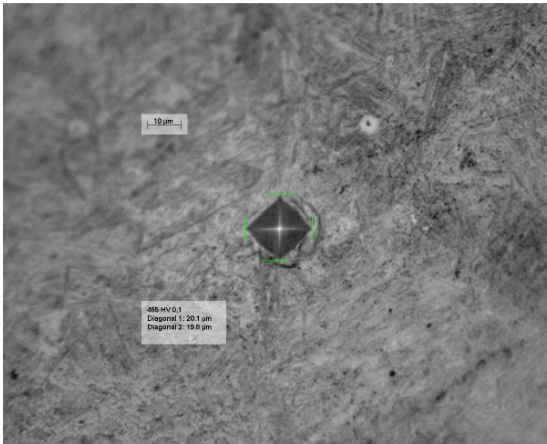
a) 47 μm de profundidad, 1181 HV.



b) 307 μm de profundidad, 892 HV.



c) 560 μm de profundidad, 704 HV.



d) 840 μm de profundidad, 465 HV.

Figura 34. Sección transversal de la bola de acero AISI 1085 comercial.

La dureza interior de las bolas boruradas (endurecidas por temple) no fue similar a la dureza de las bolas originales. Esta diferencia puede ser la causa de falla de la capa de boruros cuando las bolas son sometidas a cargas de impacto puntual, más aún, cuando la intensidad de molienda es alta.

4.4 Morfología de la capa de boruros.

La microestructura del acero AISI D2 tuvo un efecto sobre la morfología de la capa de boruro, esta capa tiene un relieve generado por el desprendimiento de aquellas fases que no están fuertemente unidas o ancladas a la capa de boruros (*ver la figura 35c*). Las zonas mencionadas contienen principalmente a los carburos reforzantes del acero AISI D2. La **figura 35a** y **35b** muestran las fases aleantes (**partículas de color blanco**), estas se encuentran principalmente distribuidas en los límites de grano. Otra característica que presenta la microestructura del acero AISI D2 es la anisotropía, es decir, los granos están alargados en una

dirección. La morfología de la capa borurada dependerá de la dirección en la cual se encuentren orientados los granos.

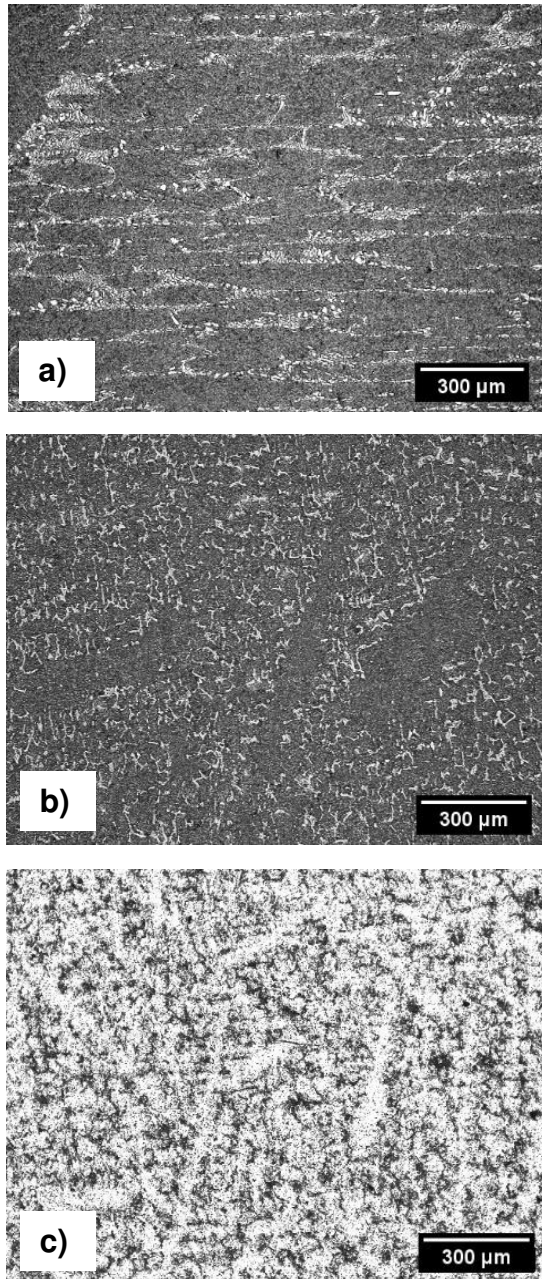
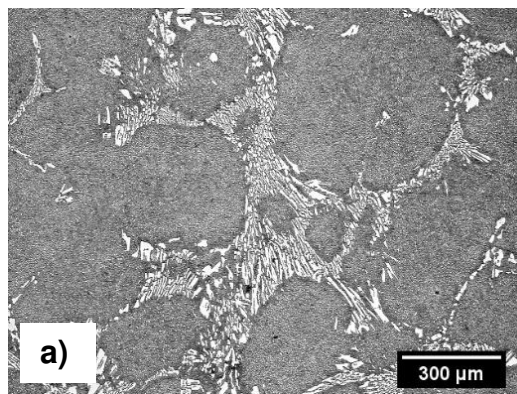


Figura 35. Morfología de la capa borurada y microestructura del acero AISI D2 convencional. a) sección transversal del acero, dirección axial, b) sección trasversal del acero, dirección perpendicular, y c) superficie de la capa de boruros.

Como se mencionó en el Capítulo 2, los carburos provocan que la difusión de B en el Fe sea más lenta, ya que la difusión del B en el mismo carburo es mucho menor. La **figura 36a** muestra claramente la distribución de los compuestos aleantes en los límites de grano cuando el acero es AISI D2 comercial tiene un tamaño de grano muy grande. Esta distribución provoca que durante el proceso de borurado, las zonas con baja concentración de aleantes permitan un incremento en la difusión del Boro. Como resultado, se tiene un mapeo notable de la microestructura del acero AISI D2 en la superficie de la capa de boruros.

La **figura 36b** muestra la superficie de la capa de boruros, en ésta se observan cavidades con partículas ligeramente incrustadas, las partículas son desprendidas rápidamente mediante la aplicación de un esfuerzo cortante como el provocado por el proceso de pulido. Dependiendo del espesor de la capa de boruros y de la longitud de la zona concentrada de carburos, la cavidad puede tener una profundidad similar al espesor de la capa de boruros.



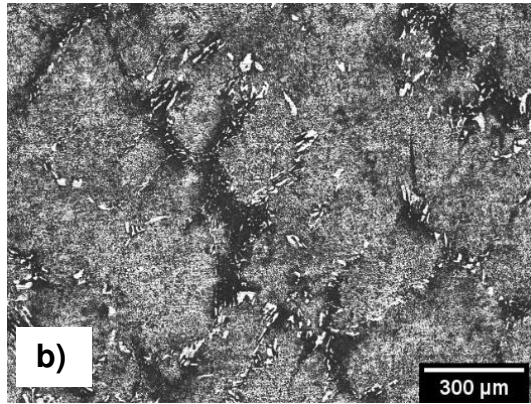


Figura 36. Morfología de la capa borurada y microestructura del acero AISI D2 con recocido total. a) Sección transversal del acero, y b) superficie de la capa de boruros.

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales a nivel laboratorio, muestran que el proceso de borurado en baño de sales, implementado en metales empleados para molienda mecánica, es técnicamente factible, atendiendo a los resultados metalúrgicos, tales como generación de capas, siendo un proceso eficiente y económico.

En el acero AISI 1085 se presentó en su mayoría una capa a base de Fe_2B debido a que la difusión del Boro fue mayor que en los aceros aleados, esa rapidez disminuyó notablemente la formación de la fase FeB , caso contrario para el acero D2 que manifestó la formación de ambas fases.

El proceso empleado en este trabajo de tesis no requirió de una atmósfera protectora, u hornos de vacío para impedir la oxidación de la capa borurada. No obstante, la capa de boruros se obtuvo en toda la superficie de la probeta de acero que se sumergió en el baño de sales.

ANEXOS.

Anexo 3.1 Conversión de los números de dureza (*Zolotorevski, 1976*)

Dureza Rockwell escala C escala A		Dureza Vickers	Dureza Brinell	Dureza Rockwell B	Dureza Brinell HB
70	86.5	1076	-----	100	240
69	86.0	1004	-----	99	234
68	85.5	942	-----	98	228
67	85.0	894	-----	97	222
66	81.5	854	-----	96	216
65	84.0	820	-----	95	210
64	83.5	789	-----	94	205
63	83.0	763	-----	93	200
62	82.5	739	-----	92	195
61	81.5	715	-----	91	190
60	81.00	695	-----	90	185
59	80.5	675	-----	89	180
58	80.00	655	-----	88	176
57	79.5	636	-----	87	172
56	79.00	617	-----	86	169
55	78.5	598	-----	85	165
54	78.0	580	-----	84	162
53	77.5	562	-----	83	159
52	77.0	545	-----	82	156
51	76.5	528	-----	81	153
50	76.00	513	-----	80	150

49	75.5	498	-----	79	147
48	74.5	485	-----	78	144
47	74.0	471	448	77	141
46	73.5	458	437	76	139
45	73.0	446	425	75	137
44	72.5	435	415	74	135
42	71.5	413	393	72	130
40	70.5	393	372	70	125
38	-----	372	352	68	121
36	-----	353	332	66	117
34	-----	334	313	64	114
32	-----	317	297	62	110
30	-----	301	283	60	107
28	-----	285	270	-----	-----
26	-----	271	260	-----	-----
24	-----	257	250	-----	-----
23	-----	246	240	-----	-----

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. *Askeland, D. P. (2004). Ciencia e Ingeniería de los Materiales (cuarta ed.). México: Thomson.*
2. *ASTM-E92. (1997). Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials.*
3. *Badini, C. a. (1988). The texture of boride coatings on iron-nickel and iron- chromium alloy. (Vol. 7). J. Mat. Electr.*
4. *Badini C., D. M. (1988). Preferred Orientation of boride crystals in the borided layers: a quantitative method of evaluation. Journal of Materials Science 23, 3061-3066.*
5. *Bindal C.I, A. U. (2007). Characterization of boriding of 0.3 % C, 0.02% P plain carbon steel. Science Direct, 90-94.*
6. *Fischer C., R. S. (1989). Surface Modification Technologies. Marcel Dekker.*
7. *Martini C., G. P. (2004). Mechanism of thermochemical growth of iron. Journal of materials science, 933-037.*
8. *Carbucicchio M., S. G. (1985). Influence of Chromium on boride coatings produced on iron alloys. Tin solid Films 126 , 299-305.*
9. *Castro, M. G. (1999). Tesis doctoral. Boración de aceros. Madrid, España.*
10. *Chatterjee-Fischer, R. a. (1976). Boriding of steel and non ferrous metals. Proceedings of heat treatment, 27-30.*
11. *Genel, K. (2006). Boriding Kinetics of H13 steel. Science direct. Vacuum, 451-457.*

12. Hammond, C. R. (2004). *The elements, in Handbook of Chemistry and Physics*. CRC press.
13. handbook, A. H. (1992). *Metallography and microstructures*. America society of metals.
14. Hernández, V. L. (2009). *Desarrollo de un recubrimiento resistente a la corrosión. erosión para la línea de vapor de la torre atmosférica 10001 en la planta combinada maya*. Altamira, Tamaulipas.: Instituto Politecnico Nacional.
15. Campos Silva I., e. a. (2010). *Science Direct*. Obtenido de *Characterization of AISI 4140 boriding steels*: www.elsevier.com/locate/apsusc
16. Campos I., G. R. (2007). *Evaluación of boron mobility on the phases FeB, Fe₂B and difusión zone in AISI 1045 and M2 Steels*. En *Applied Surface Science*.
17. Campos I., O. B. (2005). *Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe₂B boride layers during the boriding process*. *Applied Surface Science* 243, 429-436.
18. Ortiz-Domínguez M. , M. K. (2014). *Investigation of boriding kinetics of AISI D2*. *Surface Engineering*, 490-497.
19. Martínez, B. (1988). *Difusión*. Escuela superior de ingenieros de Madrid.
20. Matuchska, A. G. (1980). *Boriding*. Carl Haser Verlag. München.
21. Noe, L. P. (2008). *Tesis: Evaluación de tenacidad a la fractura por microidentación en aceros borurizados AISI 4140*. Instituto politécnico nacional, Mexico, D.F.

22. Ortiz, M. A. (2010). *Tenacidad a la fractura interfacial aparente inducida por microindentación vickers en un acero AISI 316L, endurecido por borurización. Mexico, D.F.*
23. Othmer, K. (1961). *Enciclopedia de tecnología química. Mexico: Bagazo Caucho. Recuperado el Octubre de 2016*
24. Ponton C. B., R. R. (1989). *Vickers indentation fracture toughness test. Materials Science and Technology. Part 1. Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations, 865-872.*
25. Schmidt, S. K. (2008). *Manufactura, ingeniería y tecnología (Quinta ed.). México: Pearson.*
26. Sinha, A. K. (1995). *Heat treating. En ASM International, 4 (págs. 978-994).*
27. Sen U., S. S. (2004). *An evaluation of some properties of borides deposited on boronized ductil iron. Materials Processing Technology 148 , 1-7.*