



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
MÉXICO**

---

---

**CENTRO UNIVERSITARIO UAEM VALLE DE MÉXICO**

**DIFUSIÓN ATÓMICA DE BORO COMO PROTECCIÓN A LA  
CORROSIÓN Y RENDIMIENTO MECÁNICO DE ACEROS  
INDUSTRIALES**

**Tesis**

Para obtener el Título de

**INGENIERO INDUSTRIAL**

Presentado por

**C. Angelo Isaí Maya López**

**Asesor: Dr. Héctor Herrera Hernández  
(Profesor-investigador SNI)**

**Atizapán de Zaragoza, Edo. de Méx. Mayo de 2022**





# Índice

Resumen.....	I
Planteamiento del problema.....	II
Justificación .....	IV
Objetivo general.....	V
Objetivos específicos.....	V
Hipótesis de la investigación .....	V
<b>CAPITULO I PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEROS INDUSTRIALES .....</b>	<b>1</b>
Introducción.....	2
1.1. Definición de los aceros al carbono (Fe-C) y sus usos industriales.....	3
1.2. Propiedades y características de los aceros al carbono (Fe-C) .....	4
1.3. Diagrama de fases de los aceros al carbono (Fe-C).....	5
1.4. Propiedades y características de los aceros inoxidables (Fe-C-Cr) .....	9
1.5. Diagrama de fases de los aceros inoxidables (Fe-C-Cr).....	12
1.6. Nomenclatura y especificación de los aceros, según la especificación AISI-SAE .....	15
1.7. Propiedades y características de los aceros grado herramienta, maquinaria e inoxidables.....	19
1.8. Selección y preparación de muestras de acero para su estudio.....	23
<b>CAPITULO II TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO DE BORURIZACIÓN .....</b>	<b>27</b>
Introducción.....	28
2.1. Antecedentes de los recubrimientos superficiales.....	29
2.2. El boruro y sus aplicaciones en componentes industriales de acero.....	29
2.3. Tipos de capas boruradas .....	30
2.4. Cinética del mecanismo de difusión .....	31
2.5. Tratamiento termoquímico de borurización.....	32
2.6. Metodología para la borurización de aceros .....	34
2.7. Propiedades de las muestras de acero con recubrimiento de boro .....	36
<b>CAPITULO III TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR RAYOS-X .....</b>	<b>38</b>

Introducción .....	39
3.1. Antecedentes de técnicas de caracterización por Rayos-X .....	40
3.2. Fluorescencia de Rayos X (FRX) .....	42
3.3. Metodología para pruebas de fluorescencia de Rayos-X .....	45
3.4. Resultados de análisis de fluorescencia de Rayos-X .....	47
3.4.1. Pruebas de análisis por fluorescencia de Rayos-X .....	47
<b>CAPITULO IV METALOGRAFÍA Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL .....</b>	<b>54</b>
Introducción .....	55
4.1. Antecedentes de técnicas de metalografía .....	58
4.2. Procedimiento de desbaste y pulido .....	59
4.3. Preparación de reactivos para ataque químico .....	62
4.4. Resultados de análisis metalográfico .....	65
4.4.1. Análisis metalográfico de los aceros con/sin tratamiento termoquímico .....	65
<b>CAPITULO V DUREZA SUPERFICIAL .....</b>	<b>76</b>
Introducción .....	77
5.1. Antecedentes de los ensayos de dureza .....	78
5.2. Dureza y tipos de ensayo .....	79
5.3. Metodología experimental para ensayos de dureza superficial .....	83
5.4. Resultados de dureza de los aceros con y sin tratamiento termoquímico .....	86
<b>CAPITULO VI CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA EN ACEROS. ....</b>	<b>89</b>
Introducción .....	90
6.1. Fundamentos de la corrosión electroquímica en metales .....	90
6.2. Técnicas electroquímicas de evaluación de la corrosión .....	91
6.3. Potencial de circuito abierto (OCP) .....	91
6.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) .....	93
6.5. Técnica de curvas de Tafel (oxidación y reducción) .....	94
6.6. Metodología para pruebas de corrosión .....	97

6.7.	Resultados de corrosión en aceros con y sin tratamiento.....	100
6.7.1.	Pruebas electroquímicas en acero AISI 4140.....	100
6.7.2.	Pruebas electroquímicas en acero SISA MET CR8.....	103
6.7.3.	Pruebas electroquímicas en acero SISA MET M2.....	106
6.7.4.	Pruebas electroquímicas en acero SISA MET T15.....	110
6.7.5.	Pruebas electroquímicas en acero SS304.....	113
6.7.6.	Pruebas electroquímicas en acero SS316.....	116
	Conclusión.....	119
	Bibliografía.....	120

## Índice de Figuras

Figura 1. Representación del diagrama de fases de dispersión de carbono en hierro (Fe-C). .....	5
Figura 2. Diagrama de fase de un acero hipoeutectoide y su transformación estructural [3]. .....	7
Figura 3. Diagrama de fase de un acero eutectoide y su secuencia microestructural [3]. .....	8
Figura 4. Diagrama de fase que muestra solidificación de un acero hipereutectoide [3]. .....	9
Figura 5. Modelación de la película protectora que caracteriza un acero inoxidable. ....	10
Figura 6. Diagrama de equilibrio de fases Fe, Cr y Ni a 1000°C. ....	13
Figura 7. Diagrama de equilibrio de fases Fe, Cr y Ni a 900°C. ....	13
Figura 8. Diagrama de equilibrio Fe, Cr y Ni a 800°C. ....	14
Figura 9. Diagrama de equilibrio de fases Fe, Cr y Ni a 650°C. ....	14
Figura 10. Dimensiones aproximadas de muestras de acero seccionadas de los perfiles. ....	23
Figura 11. Cortadora de disco DeWalt. ....	23
Figura 12. Torno y sus partes principales .....	24
Figura 13. Ilustración de un Chuck para torno de 4 y de 3 mordazas. ....	25
Figura 14. Chuck de 3 mordazas con pieza para carear. ....	25
Figura 15. Ilustración de un buril con pastilla de carburo de tungsteno (WC). ....	25
Figura 16. Tipos y formas de las capas de boruro. ....	30
<i>Figura 17. Representación esquemática de la difusión atómica (a) por sitios vacantes y (b) intersticial.</i> .....	32
<i>Figura 18. Mufla-horno Yamato FO200CR. ....</i>	34
<i>Figura 19. Contenedor de acero de diseño propio para boruración de piezas de acero. ....</i>	35
Figura 20. Colocación de muestras de acero en sales de boruro. ....	36
<i>Figura 21 Piezas de acero boruradas y sin tratamiento .....</i>	36
Figura 22. Excitación y emisión de electrones de RX. ....	43
Figura 23. Nivel electrónico y emisión de energía (Rayos-X) [25]. ....	44
Figura 24. Pistola de FRX TITAN marca BRUKER. ....	45
Figura 25. Pistola FRX realizando prueba en acero SISA 4140. ....	45
Figura 26. Composición química del acero SISA-MET 4140 mediante FRX. ....	46
Figura 27. Composición química del acero AISI SAE 4140 antes y después de la borurización. ....	47
Figura 28. Composición química del acero SISA MET CR8 antes y después del tratamiento de borurización. ....	48
Figura 29. Composición química del acero M2 antes y después del tratamiento de borurización. ....	49
Figura 30. Composición química del acero T15 antes y después del tratamiento de borurización. ....	50

Figura 31. Composición química del acero SS304 antes y después del tratamiento termoquímico de borurización. ....	51
Figura 32. Composición química del acero SS316 antes y después del tratamiento de borurización. ....	52
Figura 33. Micrografía estructural del acero SS316 a 50X, ataque químico con agua regia a 3 minutos de exposición .....	55
Figura 34. Dirección de lijado para desbaste superficial. ....	60
Figura 35. Pulidora de disco rotatorio, marca Le Cube. ....	60
Figura 36. Selección de área para el estudio metalográfico. ....	61
Figura 37. Microscopio metalográfico invertido para el análisis microestructural. ....	63
Figura 38. Colocación de muestra y vista previa del aumento. ....	64
Figura 39 Microestructura del acero AISI-SAE 4140 a 50X a) sin recubrimiento b) borurado con polvo nuevo c) borurado con polvo usado. ....	66
Figura 40. Espesor de la capa de boro en el acero 4140, a) tratamiento con sales nuevas b) tratamiento con sales usadas. ....	67
Figura 41 Microestructura del acero SISA-MET CR8 a 50X a) sin recubrimiento, b) borurado con polvo nuevo, c) borurado con polvo usado. ....	68
Figura 42. Espesor de capa de boro en acero CR8; a) tratamiento con sales nuevas, b) tratamiento con sales usadas. ....	69
Figura 43. Microestructura del acero SIA-MET M2 a 50X; a) sin recubrimiento, b) borurado con polvo nuevo, c) borurado con polvo usado. ....	69
Figura 44. Espesor de capa de boro en acero M2; a) tratamiento con sales nuevas, b) tratamiento con sales usadas. ....	70
Figura 45. Microestructura del acero SISA-MET T15 a 50X; a) sin recubrimiento, b) borurado con polvo nuevo, c) borurado con polvo usado. ....	71
Figura 46. Espesor de capa de boro en acero T15; a) tratamiento con sales nuevas, b) tratamiento con sales usadas. ....	71
Figura 47. Microestructura del acero inoxidable SS304 a 50X; a) sin recubrimiento, b) borurado con polvo nuevo, c) borurado con polvo usado. ....	72
Figura 48. Espesor de capa de boro en acero SS304; a) tratamiento con sales nuevas, b) tratamiento con sales usadas. ....	73
Figura 49. Acero SS316 sin recubrimiento a), con borurización con sales nuevas b) y con sales reutilizadas c) a 50X. ....	73
Figura 50. Espesor de capa de boro en acero SS316; a) tratamiento con sales nuevas, b) tratamiento con sales usadas. ....	74

Figura 51. Esquema básico de la impresión de huella en el ensayo Brinell [34].....	80
Figura 52. Secuencia gráfica del ensayo Rockwell [34].....	81
Figura 53. Huella y cálculo de dureza Vickers [35].....	82
Figura 54. Durómetro EMCO TEST (DuraScan) modelo 20 .....	83
Figura 55. Objetivos del durómetro (aumento 10X, 50X y punto Vickers) .....	83
Figura 56. Representación de puntos de ensayo de dureza en la muestra de acero. ....	84
Figura 57. Ángulo de indentación del diamante en ensayo Vickers.....	84
Figura 58. Identación en un acero T15 endurecido con sales de boro reutilizadas.....	85
Figura 59. Dureza Vickers en muestras de acero sin y con tratamiento termoquímico de borurización. .	87
Figura 60. Tendencia del OCP para el acero 4140 inmerso por 24hr en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M.....	92
Figura 61. Tendencia del OCP para el acero inoxidable SS304 inmerso por 24hr en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M. ....	93
Figura 62. Ilustración del modelo eléctrico análogo [39] .....	94
Figura 63. Gráfico de Nyquist [39].....	94
Figura 64. Recta de Tafel [40] .....	94
Figura 65. Linealidad curva de polarización [40] .....	95
Figura 66. Conexión y uso de la celda electroquímica (diseño propio del Dr. 3H. y A.I.M.L.).....	97
Figura 67. Celda electroquímica con los electrodos y cables de conexión. ....	98
Figura 68 Comportamiento OCP del acero AISI 4140 con exposición en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M hasta 96hrs .....	100
Figura 69. Gráficas de impedancia (Nyquist) para el acero 4140 a diferentes condiciones inmersos en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M a) 1hr y b) 96hrs.....	101
Figura 70. Comparación de curvas Tafel de acero AISI 4140 en diferentes tiempos. ....	102
Figura 71. Comparación de corrosión por picadura con aumento 5X en diferentes muestras; a) acero 4140 sin tratamiento, b) acero 4140 con tratamiento sales nuevas, c) acero con 4140 tratamiento con sales usadas.....	103
Figura 72. Grafica OCP del acero AISI CR8 con exposición en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M a 0, 24 y 96hrs. ....	104
Figura 73. Gráfico EIS Nyquist en acero SISA MET CR8 a 1hr y 96hrs de inmersión en 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	104
Figura 74. Comparación de curvas Tafel de acero SISA MET CR8 en diferentes tiempos. ....	105
Figura 75. Comparación de corrosión por picadura con aumento 5X en diferentes muestras; a) acero CR8 sin tratamiento, b) acero CR8 con tratamiento sales nuevas, c) acero CR8 con tratamiento con sales usadas. ....	106
Figura 76. Grafica OCP del acero SISA MET M2 con exposición en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M a 0, 24 y 72hrs. ....	107
Figura 77. Gráfico EIS para el acero SISA MET M2 a 1hr y 96 hrs de inmersión 0.5M en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para a) borurado con sales nuevas y b) boruradas con sales usadas. ....	107
Figura 78. Comparación de curvas Tafel de acero SISA MET M2 en diferentes tiempos. ....	108

Figura 79. Comparación de corrosión por picadura con aumento 5X en diferentes muestras; a) acero M2 sin tratamiento, b) acero M2 con tratamiento sales nuevas, c) acero M2 con tratamiento con sales usadas. ....	109
Figura 80. Grafica OCP del acero SISA MET T15 con exposición en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M a 0, 24 y 96hrs. ....	110
Figura 81. Gráfico EIS Nyquist en acero SISA MET T15 a 1hr y 72hrs de inmersión 0.5M en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para a) borurado con sales nuevas y b) boruradas con sales usadas. ....	111
Figura 82. Comparación de curvas Tafel de acero SISA MET T15 en diferentes tiempos. ....	112
Figura 83. Comparación de corrosión por picadura con aumento 5X en diferentes muestras; a) acero T15 sin tratamiento, b) acero T15 con tratamiento sales nuevas, c) aceroT15 con tratamiento con sales usadas. ....	112
Figura 84. Grafica OCP del acero SS304 con exposición en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M a 0, 24 y 72hrs. ....	113
Figura 85. Gráfico EIS Nyquist en acero SS304 a 1hr y 96hrs de inmersión 0.5M en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para a) borurado con sales nuevas y b) boruradas con sales usadas. ....	114
Figura 86. Comparación de curvas Tafel de acero SS304 en diferentes tiempos. ....	115
Figura 87. Comparación de corrosión por picadura con aumento 5X en diferentes muestras; a) acero SS304 sin tratamiento, b) acero SS304 con tratamiento sales nuevas, c) AceroSS304 con tratamiento con sales usadas. ....	115
Figura 88. Grafica OCP del acero SS316 con exposición en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M a 0, 24 y 96hrs. ....	116
Figura 89. Gráfico EIS Nyquist en acero SS316 a 1hr y 72hrs de inmersión 0.5M en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para a) borurado con sales nuevas y b) boruradas con sales usadas. ....	117
Figura 90. Comparación de curvas Tafel de acero SS316 en diferentes tiempos. ....	118
Figura 91. Comparación de corrosión por picadura con aumento 5X en diferentes muestras; a) acero SS316 sin tratamiento, b) acero SS316 con tratamiento sales nuevas, c) aceroSS316 con tratamiento con sales usadas. ....	118

## Índice de Tablas

Tabla 1. Composición química nominal del acero 4140 en % en peso de acuerdo con la literatura. ....	19
Tabla 2. Composición química nominal del acero T15 en % en peso de acuerdo con la literatura. ....	19
Tabla 3. Composición química nominal del acero M2 en % en peso de acuerdo con la literatura. ....	20
Tabla 4. Composición química nominal del acero CR8 en % en peso según SISA MET [12]. ....	21
Tabla 5. Composición química nominal del acero SS304 en % en peso según la literatura [13]. ....	21
Tabla 6. Composición química nominal del acero SS316 en % en peso según ASTM [14] ....	22
Tabla 7. Niveles atómicos de energía. ....	42
Tabla 8. Composición química del acero SISA-MET 4140. ....	46
Tabla 9. Comparación de análisis de composición química del AISI SAE 4140 ....	47
Tabla 10. Comparación de análisis de composición SISA MET CR8. ....	48
Tabla 11. Comparación de análisis de composición SISA MET M2 ....	49
Tabla 12. Comparación de análisis de composición SISA MET T15. ....	50
Tabla 13. Comparación de análisis de composición SISA MET SS304. ....	51
Tabla 14. Comparación de análisis de composición SISA MET SS316. ....	52
Tabla 15. Ataque químico para revelado de la estructura, en aceros conforme el tipo de acero ....	62
Tabla 16. Comparativa de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) para acero 4140. ....	100
Tabla 17. Comparativa de resistencia a la corrosión para acero 4140. ....	101
Tabla 18. Comparativa de LogCurrent ( $\mu A$ ) para el acero 4140 a través del tiempo. ....	102
Tabla 19. Comparativa de $E_{corr}$ para acero CR8. ....	104
Tabla 20. Comparativa de resistencia a la corrosión para acero CR8. ....	105
Tabla 21. Comparativa de LogCurrent ( $\mu A$ ) para el acero CR8 a través del tiempo. ....	105
Tabla 22. Comparativa de $E_{corr}$ para el acero M2. ....	107
Tabla 23. Comparativa de resistencia a la corrosión para acero M2. ....	108
Tabla 24. Comparativa de LogCurrent ( $\mu A$ ) para el acero M2 a través del tiempo. ....	108
Tabla 25. Comparativa de $E_{corr}$ para acero T15. ....	110
Tabla 26. Comparativa de resistencia a la corrosión para acero T15. ....	111
Tabla 27. Comparativa de LogCurrent ( $\mu A$ ) para el acero T15 a través del tiempo. ....	112
Tabla 28. Comparativa de $E_{corr}$ para acero SS304. ....	114
Tabla 29. Comparativa de resistencia a la corrosión para acero SS304. ....	114
Tabla 30. Comparativa de LogCurrent ( $\mu A$ ) para el acero SS304 a través del tiempo. ....	115
Tabla 31. Comparativa de $E_{corr}$ para acero 4140. ....	117
Tabla 32. Comparativa de resistencia a la corrosión para acero SS316. ....	117
Tabla 33. Comparativa de LogCurrent ( $\mu A$ ) para el acero SS316 a través del tiempo. ....	118

## **Resumen**

Dadas las circunstancias en la industria en la cual los materiales de acero desempeñan un rol importante dentro del desarrollo de la humanidad, es así que existen diversos factores que pueden afectar el rendimiento de los materiales, causa de elevados gastos económicos y además de grandes pérdidas de vidas en la industria por el deterioro de los aceros, es por ello, que se buscan mejorar las cualidades y características de los acero que se utilizan dentro de la industria siendo esto uno de los motivos lo que se presenta la siguiente investigación.

La presente tesis estudia el efecto microestructural, mecánico y electroquímico de tres aceros grado herramienta (CR8, M2 y T15), un acero grado maquinaria (4140) y dos aceros inoxidable (SS304 y SS316) sometidos a un tratamiento termoquímico de borurización, es preciso mencionar que estos aceros son los más utilizados en la industria.

En este sentido la presente tesis se disecciona en diferentes capitulados para estudiar a detalle las características y las propiedades de los aceros, así como el uso de los tratamientos termoquímicos y pruebas de corrosión. En el Capítulo I se describen las propiedades y características de los aceros industriales así como de la nomenclatura que se utiliza para identificarlos, además se mencionan los procedimientos para preparar las muestras bajo estudio para realizar las pruebas de caracterización. El Capítulo II trata de los fundamentos del tratamiento termoquímico aplicado en muestras de acero, también se menciona las cualidades del boruro y sus usos, así como la metodología, las herramientas y equipos empleados, además se discuten los diferentes tipos de capas de boro que se pueden formar en diferentes circunstancias. En el Capítulo III se mencionan las técnicas de caracterización estructural por Rayos-X con el fin de identificar los elementos químicos de las muestras bajo estudio. Mientras que, el Capítulo IV trata de la metalografía y del análisis estructural de las muestras para identificar el tipo de capa de boro formado en las muestras después del tratamiento termoquímico. En el Capítulo V se menciona la propiedad de la dureza superficial utilizando pruebas de dureza Vickers, para comparar con muestras sin el tratamiento para evaluar las propiedades mecánicas del acero después del tratamiento. Finalmente en el Capítulo VI se describen las pruebas electroquímicas de corrosión en un medio ácido controlado experimentados en muestras con y sin tratamiento termoquímico para determinar la resistencia a la corrosión de estas muestras de acero.

## Planteamiento del problema

La corrosión electroquímica en conjunto con el desgaste mecánico en los herramientas y materiales de trabajo son uno de los principales problemas actuales en la industria, algunos ejemplo son: la industria automotriz, energía, construcción, metalmecánica, química, aeroespacial, petroquímica, causando enormes pérdidas económicas, además de recursos tanto humanos como de bienes y el tiempo invertido por reparación o mantenimiento de equipos. Por lo que la inversión científica-económica en investigación de recubrimientos como métodos de protección o tratamientos térmicos tienden a elevarse ya que favorecen a mejorar las cualidades físicas y químicas de los aceros al servicio de la sociedad, tratando de encontrar la estrategia adecuada de incrementar el tiempo de vida en servicio y disminuir los mantenimientos requeridos en la industria que empleen aceros al carbono, aceros aleados y aceros inoxidables principalmente.

De acuerdo con la literatura se han realizado una gran variedad de investigaciones en el desarrollo de nuevos materiales y tratamientos con el fin de mejorar las propiedades superficiales para prolongar la vida útil de los aceros en servicio, de esta misma manera tratando de disminuir los costos de producción y el mantenimiento que se les da a estos materiales de acero y con la ideología de que mejoren su desempeño en la industria. Algunos de estos tratamientos de protección pueden ser desde la aplicación de recubrimientos con pinturas, galvanizados, fosfatados, tratamientos termoquímicos para endurecer la superficie del acero, así como elementos de aleación más nobles depositándolos como una capa protectora con un espesor en orden de micras o nanómetros, entre otros. Sin embargo, cada uno de estos tratamientos solo mejoran en cierta medida el tiempo de vida útil de los aceros. Por lo que, en la literatura se encuentran una gran variedad de investigaciones realizadas en relación con el acero y sus tratamientos de conversión superficial, estructural y mecánico.

No obstante, el propósito de esta investigación es el desarrollo tecnológico de recubrimientos con boro de alto rendimiento, buscando así aumentar la protección a la corrosión y la resistencia mecánica como el desgaste y fractura de varios aceros industriales de uso frecuente.

Por lo que, en este estudio se utilizan sales de boruro-silicio (Si-B) a alta temperatura (950°C) por 5hrs para difundir el boro en la superficie del acero y promover la formación de un recubrimiento endurecido de FeB/Fe<sub>2</sub>B, evaluando su comportamiento de difusión en diferentes aceros grado herramienta (T15, M2, CR8) y grado maquinaria (4140) y algunos aceros inoxidables (SS304 y SS316). Estos aceros son contemplados entre los más usados en la industria de manufactura y transformación por sus cualidades de resistencia mecánica (aceros grado herramienta) o por su excelente resistencia a la corrosión (aceros inoxidables).

Sin embargo estos aceros por sí solos no tienen ambas cualidades, como es el caso de los aceros grado herramienta y maquinaria que se emplean en trabajos que requieren un rendimiento mecánico alto, pero son afectados por la corrosión electroquímica, por lo que requieren de un tratamiento termoquímico para aumentar su dureza superficial y con ello disminuir su desgaste, y así ser mejorada su resistencia a la corrosión, para formar una capa dura de FeB, uno de estos tratamientos es el proceso de borurización (difusión de boro en la superficie del acero). En el caso de los aceros inoxidable, estos ofrecen una excelente resistencia a la corrosión por su alto contenido de cromo, pero no tienen alto rendimiento mecánico, donde se espera que el recubrimiento de boro incremente su desempeño mecánico en la industria. En la literatura existen diversas investigaciones en las cuales el principal tema de divulgación es el conocer las cualidades de los recubrimientos con sales de boro a diferentes temperaturas y tiempos de exposición, así mismo limitando la aplicación a tan solo dos materiales, un acero al carbono 1045 y un acero inoxidable del tipo L304, en este sentido la presente propuesta de esta investigación se centraliza en un rango extendido de aceros grado herramienta, aceros grado maquinaria, y aceros inoxidables empleando una temperatura de 950 °C y un solo tiempo de tratamiento de 5hrs, siendo la variable principal la composición química de los aceros estudiados y maquinaria en esta investigación.

Finalmente, es importante puntualizar que la presente investigación se fundamenta en el uso de un tratamiento termoquímico conocido como borurización para formar mediante difusión capas endurecidas de FeB/Fe<sub>2</sub>B a una temperatura de 950°C por 5hrs. Con base al mecanismo de difusión, los aceros grado herramienta, maquinaria e inoxidables propuestos deberán incrementar su desempeño en la industria al ser recubiertos superficialmente con boro. El rendimiento mecánico y la resistencia a la corrosión de varios aceros tratados superficialmente se evalúan mediante la aplicación de una carga mecánica en la superficie (prueba de micro dureza Vickers), monitoreo de la presencia de la película borurada por microscopía óptica y la resistencia al ataque por corrosión por la impresión de una corriente sinusoidal en función del tiempo de exposición prolongada en un medio corrosivo de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> controlado a 0.5M.

## **Justificación**

Los aceros (aleación de Fe-C) se consideran como uno de los principales materiales metálicos más utilizados en el sector industrial y de salud, tanto para la fabricación de herramientas y maquinaria principalmente, uno de los principales problemas que se tiene al utilizar aceros aleados, es la corrosión que estos pueden desarrollar al estar expuestos a la intemperie o a las condiciones de servicio en ambientes húmedos, así mismo los cambios de temperatura, humedad y ambientes corrosivos logran afectar al material, creando en su superficie un óxido capaz de proteger o degradar las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los aceros, es decir el daño progresivo a la integridad de los materiales construidos de acero (Fe-C).

En la actualidad se buscan nuevas formas de prevenir o retrasar estos efectos que presentan los materiales de acero al estar en ambientes no aptos con el principal motivo de aumentar su vida útil y disminuir los costos de reparación y mantenimiento dentro de la industria.

Una de las estrategias innovadoras en las cuales se busca mejorar las propiedades de los materiales de acero y hacerlos más resistentes a los ambientes de trabajo, así mismo disminuir su desgaste superficial, es mediante la aplicación de un recubrimiento que sirva de protección, estos pueden ser desde pintura, grasa, tratamientos termoquímicos, galvanizados, conversión, química superficial entre otros, con el fin de que el material no se deteriore con facilidad, impidiendo de tal manera el contacto directo con el medio que lo rodea durante su desempeño de trabajo, del mismo modo mejorando la resistencia al desgaste por la fricción de metales.

Por lo tanto, una de las metodologías usadas para prevenir la corrosión de los aceros en condiciones agresivas de trabajo, surge con base en los fundamentos de la ciencia de los materiales y la metalurgia de los polvos, es el tratamiento termoquímico de borurización que utiliza sales de boro para formar un recubrimiento de duro de FeB/Fe<sub>2</sub>B, al tener un conocimiento básico del comportamiento del recubrimiento de boro en aceros industriales como lo es en el caso del acero estructural AISI 1045 en el cual circulan los reportes citados en la literatura con base a lo estudiado en esta investigación se centra en varios aceros grado herramienta así mismo se utilizan aceros inoxidable para evaluar sus propiedades al desgaste mecánico y su susceptibilidad a corroerse antes y después de ser tratados térmicamente con boro, para este fin se realizaran ensayos experimentales empleando un análisis metalográfico, pruebas de dureza además de pruebas electroquímicas de corrosión con exposición prolongada en un medio corrosivo de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0.5M.

## **Objetivo general**

Estudiar el rendimiento y la resistencia a la corrosión en diferentes aceros grado herramienta (CR8, M2, T15) grado maquinaria (4140) y aceros inoxidable (SS304 y SS316) después de ser sometidos a un tratamiento superficial en sales de boro a 5hrs de exposición a la temperatura de 950°C para producir un recubrimiento endurecido de FeB/Fe<sub>2</sub>B.

### **Objetivos específicos**

- Preparar la superficie de los aceros grado herramienta, aceros grado herramienta y aceros inoxidable de la especificación AISI SAE T15, M2, CR8, 4140, SS304 y SS316 para realizar estudios de microestructura y límite de grano, así como pruebas de dureza y fluorescencia de rayos X (FRX).
- Realizar un tratamiento termoquímico de borurización con sales de boro a 950°C por un periodo de tiempo de 5hr en una mufla Yamato FO200CR a los aceros grado herramienta, maquinaria y a los aceros inoxidable para producir un recubrimiento endurecido.
- Someter a los aceros sin recubrimiento a pruebas de corrosión; en términos de Potencial de Circuito Abierto (OCP), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de Tafel, para evaluar sus propiedades ante un ambiente ácido utilizando como solución H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con concentración 0.5M.
- Evaluar las mismas propiedades electroquímicas en los aceros recubiertos de una capa endurecida de Boro
- Comparar resultados antes y después de la deposición del recubrimiento en el sustrato de acero.

### **Hipótesis de la investigación**

Los recubrimientos de boro ayudarán a incrementar la dureza y la resistencia a la corrosión en los aceros grado herramienta, maquinaria e inoxidable, incrementando así el tiempo de vida útil de los materiales en servicio en la industria.



# CAPÍTULO I

## PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEROS INDUSTRIALES

# **CAPITULO I PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEROS INDUSTRIALES**

## **Introducción**

En la actualidad se tiene una gran cantidad de materiales que son capaces de ofrecer un servicio determinado a la sociedad, no obstante, uno de los materiales más utilizado por el ser humano es el acero al carbono (aleación de Fe-C), por sus cualidades de alta durabilidad y resistencia mecánica que lo hacen ideal para la construcción, fabricación de autopartes, maquinaria, herramienta, componentes, contenedores, estructuras y varillas en la industria de la construcción como soportes estructurales en el concreto, en la obtención de energía geotérmica en alabes de turbinas, en la petroquímica en ductos de transporte, en la industria minera en la maquinaria pesada, en la agricultura, en herramientas y en maquinaria, entre otras.

No obstante se han buscado métodos de mejorar las propiedades superficiales de estos materiales de acero, en la literatura se reporta a detalle las cualidades y propiedades de los aceros al carbono (Fe-C) para herramientas y maquinaria, como aceros inoxidable (Fe-Ni-Cr), los cuales son objeto de estudio en este capítulo. Dando así a conocer las características estructurales, mecánicas y químicas que estos aceros tienen, así como el mecanismo de difusión para formar un recubrimiento endurecido por boruro y con este tratamiento mejorar su rendimiento de aplicación en la industria, para esto se revisaron los antecedentes y conceptos fundamentales de las propiedades de los aceros al carbono, aleados y grado herramienta así como los aceros inoxidable, además en este capítulo se estudian los diagramas de fase de estos aceros, y su identificación con respecto a la norma AISI-SAE. Finalmente se aborda el tema de la selección y preparación de las muestras de acero grado maquinaria 4140, aceros grado herramienta CR8, M2, T15 y aceros inoxidable SS304 y SS316 de uso industrial como materiales resistentes a la corrosión.

### **1.1. Definición de los aceros al carbono (Fe-C) y sus usos industriales**

El acero al carbono es uno de los materiales más utilizados en la industria desde hace años por sus cualidades y su bajo costo, es por lo que los tipos de aceros sean variados para diferentes usos, desde aceros estructurales, para herramientas, para maquinaria, grado alimenticio, entre otros. El acero se define como una aleación intersticial de carbono (C) en hierro (Fe), con adiciones de C entre 0.08% al 2% de peso en masa de su composición, lo cual le da las cualidades de resistencia mecánica necesarias que definen a cada tipo de acero, la nomenclatura que identifica a los aceros es la norma AISI SAE (American Iron and Steel Institute Society of Automotive Engineers).

Los aceros pueden ser aleados con otros elementos (Mn, Cr, Si, W, Ni, Mo, V) los cuales modifican su estructura para mejorar su rendimiento mecánico y mayor durabilidad estos son agregados en un porcentaje en peso de la masa en su composición al igual que el carbono (C), es así como también varía su utilización conforme al porcentaje de carbono y estos elementos en su composición, realizando así, un trabajo en el cual el material de acero se desempeña con mejor rendimiento [1].

La rama de la metalurgia que se especializa en producir acero se denomina siderurgia, la presentación de estos productos de acero es variada, desde placa, barras (redondas o cuadradas), tubo, lámina, perfiles, etc. Esto con el fin de emplearse en diferentes sectores, como es el caso del acero grado herramienta, que como se especifica se desempeñan mejor para fabricar herramientas, su utilización en la industria puede variar desde punzones, troqueles, cuchillas, moldes, hasta herramental en general, así como los aceros grado maquinaria, los cuales son empleados para fabricar máquinas por las cualidades del acero que mejora el rendimiento y desempeño así como el tiempo de vida en servicio de las máquinas y sus componentes por su nombre los aceros inoxidables tienen cualidades que lo hacen ideal para ser empleados en la industria química, farmacéutica, alimenticia y en la elaboración de muebles para hospitales, restaurantes entre otros, dada sus propiedades antioxidantes, sanitarias, alta resistencia mecánica y a la corrosión [1].

## 1.2. Propiedades y características de los aceros al carbono (Fe-C)

Principalmente los aceros son aleaciones de hierro carbono, para que un material pueda ser considerado como acero su contenido de carbono debe de estar entre 0.008 al 2% de acuerdo con la masa de su composición. Los aceros llamados al simple carbono son aquellos que generalmente tienen aparte del carbono cantidades o porcentajes bajos de manganeso (Mn), silicio (Si), azufre (S) y fósforo (P) por su proceso de producción.

Los aceros aleados son aquellos que tienen cantidades o porcentajes específicos de otros elementos en su composición química, los elementos más comúnmente aleados con el acero son el níquel (Ni), molibdeno (Mo), vanadio (V), tungsteno (W) manganeso (Mn) cromo (Cr), mayor a 1% [1].

El carbono es el principal ingrediente en los aceros y que le proporciona la resistencia mecánica, la cantidad de carbono presente en los aceros de simple carbono tiene un efecto pronunciado sobre las propiedades del acero y aún en la selección del tratamiento térmico para mejorar ciertas propiedades deseadas, es así como tiene importancia el contenido de carbono en el hierro. Un método para identificar el acero al simple carbono se encuentra en base al contenido de este por ejemplo, 1018 o 1045 donde los dígitos (1 y 0) indican que no son aleados y los últimos (18) o (45) indican el contenido de carbono, es decir 0.18 o 0.45% de carbono respectivamente.

Cuando sólo una pequeña cantidad de carbono está en un acero en particular este es denominado acero al bajo carbono, generalmente contiene cantidades menores a 0.30% de C en peso. Cuando un acero contiene 0.30 a 0.60% C el acero es clasificado como acero al medio carbono. Los aceros que contienen arriba de 0.60% de carbono pero con un máximo de 2% se clasifican en aceros de alto carbono y aquellos que contienen arriba de 0.77% de carbono pueden ser llamados aceros grado herramienta al alto carbono [1].

Raramente el contenido de carbono se encuentra en el rango de 1.3 al 2% por su fragilidad y presencia de cementita  $Fe_3C$ . El límite superior de carbono en los aceros es del 2%, cuando más de este contenido de carbono está presente en la aleación Fe-C es considerada hierro colado o fundiciones. El contenido de carbono en el hierro colado se encuentra en el rango de 2.3 al 4% de carbono [1].

### 1.3. Diagrama de fases de los aceros al carbono (Fe-C)

El diagrama de fases de las aleaciones es de gran importancia ya que este proporciona información necesaria para determinar las cualidades y características que un acero puede tener bajo ciertas circunstancias específicas, ya que existe una estrecha relación entre microestructura y las propiedades mecánicas, así mismo con la resistencia a la corrosión y otras propiedades como los eléctricos y térmicos. Por otro lado, los diagramas de fases aportan valiosa información sobre la fusión, la estructura, la cristalización, y otros fenómenos como el mecanismo de solidificación y difusión [2].

En la Figura 1 se muestra de manera esquemática el diagrama de fases de Fe-C, siendo este uno de los diagramas más importantes en la industria metalúrgica, donde su importancia radica en la enorme utilización de este material que se crea por la dispersión de carbono en hierro creando la gran diversidad de aceros (Fe-C).

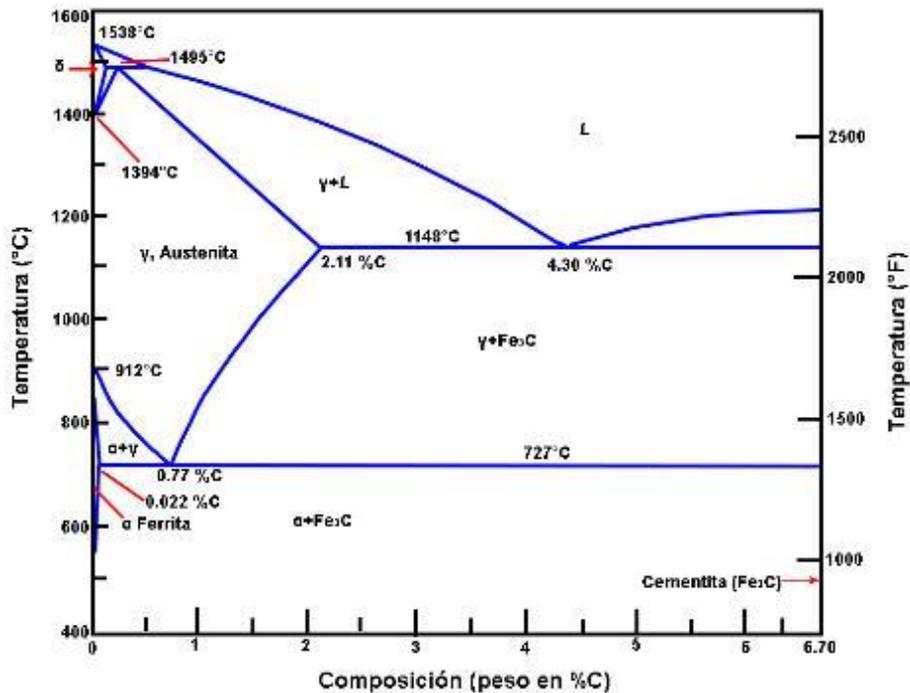


Figura 1. Representación del diagrama de fases de dispersión de carbono en hierro (Fe-C).

El hierro puro (Fe- $\alpha$ ) al calentarse, experimenta dos cambios importantes de la estructura cristalina antes de fundirse de  $\alpha$ -ferrita a la austenita Fe- $\mu$ , es decir ocurre una expansión estructural. A temperatura ambiente la fase estable se llama ferrita o hierro  $\alpha$  (Fe-  $\alpha$ ) y tiene una estructura BCC (estructura cubica con átomos centrados en el cuerpo). La ferrita experimenta a 912°C una transformación polimórfica a austenita ( $\gamma$ ) FCC (Estructura cubica centrada en las caras) o hierro  $\gamma$  (Fe- $\gamma$ ). La austenita persiste hasta los 1394°C, temperatura en la que la austenita vuelve a transformarse

en una fase BCC conocida como ferrita  $\delta$  (Fe- $\delta$ ), que funde a 1538°C. Todos estos cambios alotrópicos aparecen a lo largo del eje vertical izquierdo del diagrama de fases a concentraciones de carbono menores a 2.0% [2].

Por otro lado, en el eje horizontal de diagrama de la Figura 1, se muestra el contenido en % en peso de C que tiene el hierro en su composición, siendo un máximo de 6.67 % de C en relación con el peso.

El acero puede tener las siguientes fases en equilibrio de acuerdo con el diagrama Fe-C [3].

1. Ferrita ( $\alpha$ ), consiste en átomos de hierro con estructura cristalina BCC y átomos de carbono en los sitios intersticiales. La ferrita es una solución sólida de C en el Fe y presenta una solubilidad de C muy reducida de alrededor de 0.02% a la temperatura eutéctica, es una fase muy suave, dúctil y magnética.
2. Austenita ( $\gamma$ ), consiste en átomos de hierro con estructura FCC y átomos de carbono en los sitios intersticiales. Presenta menor suavidad y ductilidad que la ferrita. Es una fase no magnética, con una solubilidad máxima de C de alrededor de 2% a 1148°C, y disminuye a 0.8% a 723°C (temperatura eutéctica)
3. Cementita (Fe<sub>3</sub>C), también se llama carburo de hierro, es un compuesto intermetálico que contiene 6.67% C y 93.33% Fe. Se considera como una fase muy dura y frágil.
4. Perlita, es un micro-constituyente que resulta de la reacción eutectoide del acero. La reacción eutectoide permite que la austenita en estado sólido se transforme en ferrita (Fe- $\alpha$ ) y cementita (Fe<sub>3</sub>C), ambas en estado sólido. Esta transformación de reacción eutéctica originada por un enfriamiento lento tiene una apariencia de capas internas de Fe- $\alpha$  y Fe<sub>3</sub>C.

Los aceros pueden clasificarse de la siguiente manera [3]:

- Aceros hipoeutectoides. Son aquellos que poseen menos del 0.77% de carbono. La microestructura presente en estos aceros consiste en ferrita y perlita tal como se muestra en la Figura 2. Para la composición C<sub>1</sub>, la trayectoria de enfriamiento de  $y$  a  $y'$  se presenta las siguientes transformaciones estructurales, para la  $T_1 \approx 875^\circ\text{C}$  la microestructura está compuesta de  $\gamma$ , al enfriarse a la  $T_2 \approx 790^\circ\text{C}$  se desarrolla la fase  $\alpha$ , expulsada de la austenita (región bifásica  $\alpha+\gamma$ ), al bajar la temperatura hasta el punto  $T_3 \approx 730^\circ\text{C}$  se incrementa la cantidad de  $\alpha$ , segregándose en los límites de la  $\gamma$ , para la temperatura  $T_4 \approx 700^\circ\text{C}$  se cruza la línea de acción eutéctica la  $\gamma$  remanente se transforma inmediatamente a cementita formando

laminas alternadas con la ferrita, esta nueva fase se llama perlita. Las ecuaciones 1 y 2 permiten realizar el cálculo del % de fases presentes en la microestructura.

$$\% \text{ de ferrita} = \frac{0.77 - \%C}{0.77 - 0.022} \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ de perlita} = \frac{\%C - 0.022}{0.77 - 0.022} \times 100 \quad (2)$$

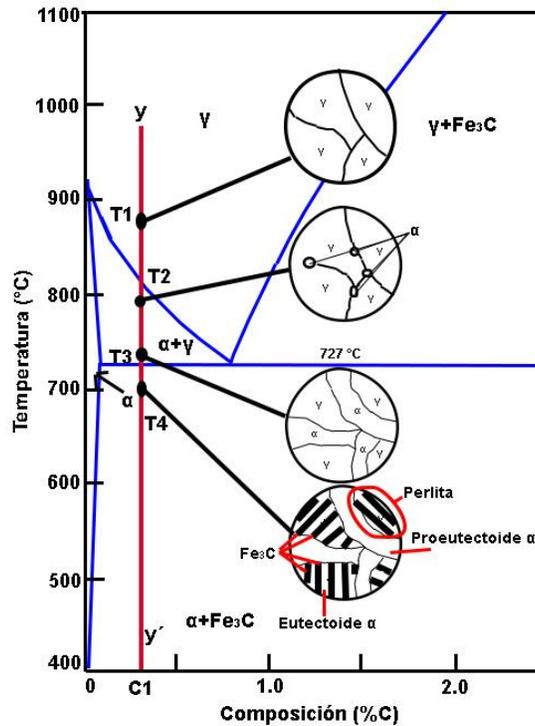


Figura 2. Diagrama de fase de un acero hipoeutectoide y su transformación estructural [3].

- Aceros eutectoides. Son aquellos que exactamente contienen 0.77% C, tienen la composición eutéctica, su microestructura está formada totalmente por perlita. La Figura 3 muestra la transformación microestructural para la composición  $C_2$ , inicialmente a la  $T_1$  por arriba de los  $727^\circ\text{C}$  la microestructura es una fase  $\gamma$ , al enfriarse a  $T_2$  por debajo de la línea de temperatura  $727^\circ\text{C}$  se desarrollan dos fases sólidas,  $\text{Fe}-\alpha$  y  $\text{Fe}_3\text{C}$ , que crecen y se distribuyen en laminas paralelas alternadas, a esta fase se le llama perlita.

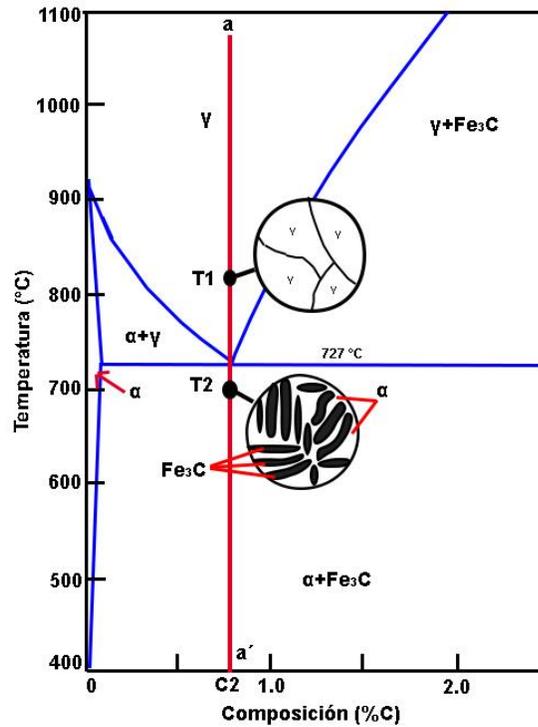


Figura 3. Diagrama de fase de un acero eutectoide y su secuencia microestructural [3].

- Aceros hipereutectoides. Estos aceros contienen más de 0.77% C. Su microestructura consiste proporcionalmente de una mezcla de cementita y perlita ( $\text{Fe}_3\text{C}+\text{Fe}-\alpha$ ). La secuencia de la transformación de fases se representa en la Figura 4 ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

Para  $T_1 \approx 920^\circ\text{C}$ , la fase predominante es una dispersión homogénea de austenita ( $\gamma$ ), a continuación un producto de segunda fase aparece al descender la temperatura a  $T_2$  ( $800^\circ\text{C}$ ), en el que se desarrolla Fe- $\alpha$  en el límite del grano de la fase  $\gamma$  (región física Fe- $\alpha$ +Fe  $\gamma$ ) pues al disminuir la temperatura hasta  $T_3$  por debajo de la temperatura eutéctica se transforma la  $\gamma$  a cementita,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , y la cantidad de Fe- $\alpha$  aumenta, esto da origen a la formación de cementita + ferrita proeutectoide, que es una característica de los aceros hipoeutectoides. Por lo que, la cantidad de fases presente es posible definirla con la ecuación 3 y 4 que a continuación se indican.

$$\% \text{ de cementita} = \frac{\%C - 0.77}{6.67 - 0.77} \times 100 \quad (3)$$

$$\% \text{ de perlita} = \frac{6.67 - \%C}{6.67 - 0.77} \times 100 \quad (4)$$

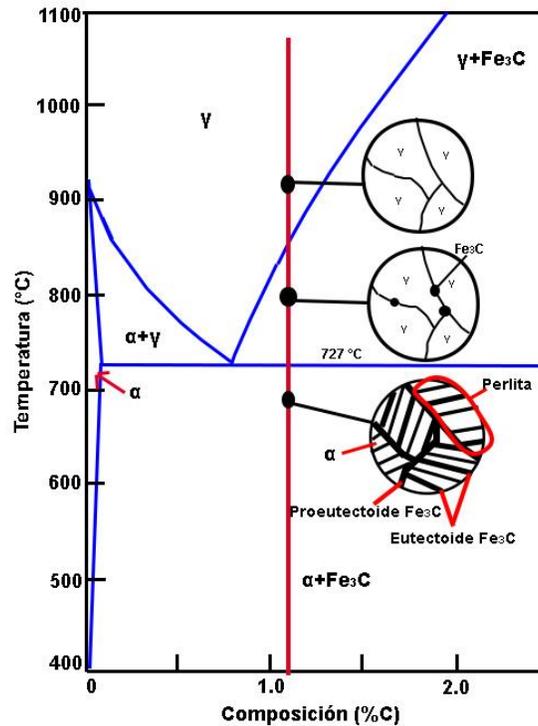


Figura 4. Diagrama de fase que muestra solidificación de un acero hipereutectoide [3].

#### 1.4. Propiedades y características de los aceros inoxidables (Fe-C-Cr)

En el acero, el hierro presente se combina con el oxígeno del aire para formar óxidos de hierro o “herrumbre”, producto que degrada las propiedades del acero sin embargo a principios del siglo XX algunos metalurgistas descubrieron que adicionando poco más de 10% de cromo al acero, éste no presentaba herrumbre de hierro bajo condiciones normales; la razón de ello es que el cromo suele

unirse primeramente con el oxígeno del aire para formar una delgada película protectora de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sobre la superficie del acero, este óxido no permite la oxidación adicional del Fe base. Por lo que se le considera como capa pasiva de cromo. En la Figura 5 se ilustra que en el caso de que ocurra un daño mecánico o químico a la superficie, esta película es auto reparable en presencia de oxígeno, si se rompe la película pasiva y al entrar en contacto el cromo del acero inoxidable con el oxígeno, se regenera la película de óxido de cromo inmediatamente [4].

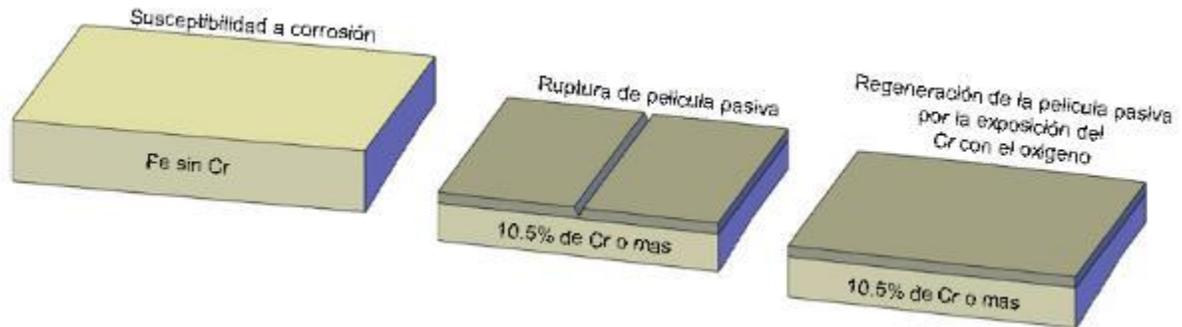


Figura 5. Modelación de la película protectora que caracteriza un acero inoxidable.

## Clasificación

### Aceros inoxidables martensíticos

Son la primera clasificación de los aceros inoxidables al cromo (Cr) y representan a la serie 400ASI SAE, sus características son [4]:

- Los aceros inoxidables martensíticos son esencialmente aleaciones con cromo (Cr) y carbono. El contenido de cromo (Cr) es generalmente de 10.5 a 18% y el de carbono (C) es alto, alcanzando valores de hasta 1.2%.
- Buena resistencia a la corrosión.
- Endurecibles por tratamiento térmico, por lo que pueden desarrollar altos niveles de resistencia mecánica y dureza.
- Tiene propiedades magnéticas.
- Baja soldabilidad, debido al alto contenido de carbono y a la naturaleza de su dureza.

### **Aceros inoxidables ferríticos**

Estos aceros inoxidables también pertenecen a la serie 400 AISI (American Iron & Steel Institute) y mantienen una estructura ferrítica estable desde la temperatura ambiente hasta el punto de fusión. Los aceros inoxidables ferríticos son esencialmente aleaciones con cromo. El contenido de cromo es usualmente de 10.5 a 30%, pero con contenidos limitados de carbono del orden de 0.08%. Algunos aceros pueden contener molibdeno (Mo), silicio (Si), aluminio (Al), titanio (Ti) y niobio (Nb) que promueven diferentes propiedades [4], sus características más importantes son:

- Resistencia a la corrosión de moderada a buena, la cual se incrementa con el contenido de cromo (Cr) y algunas adiciones de molibdeno (Mo).
- Endurecidos moderadamente por trabajo en frío: no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico.
- Presentan propiedades magnéticas.
- Su soldabilidad es baja por lo que generalmente se limitan a uniones por soldadura a calibres delgados.
- Usualmente se les aplica un tratamiento de recocido con lo que obtienen mayor suavidad, ductilidad y resistencia a la corrosión.
- Debido a su baja dureza, el uso se limita generalmente a procesos de formado en frío.

### **Aceros inoxidables austeníticos**

Los aceros inoxidables austeníticos se obtienen adicionando elementos formadores de austenita, tales como níquel (Ni), manganeso (Mg) y nitrógeno (N). El contenido de cromo generalmente varía del 16 al 26% y su contenido de carbono es del rango de 0.03 al 0.08% [4]. Los aceros inoxidables austeníticos constituyen el grupo con el mayor número de aleaciones disponibles, integra las series 200 y 300 AISI. Su popularidad se debe a su excelente maquinabilidad y su alta resistencia a la corrosión. Sus características que los definen son las siguientes:

- Excelente resistencia a la corrosión.
- Endurecidos por trabajo en frío y no por tratamiento térmico.
- Excelente soldabilidad.
- Excelente factor de higiene y limpieza, es decir tienen propiedades antibacterianas.
- Formado sencillo y de fácil transformación, responden a la deformación plástica por trabajo mecánico.
- Tienen la habilidad de ser funcionales a temperaturas extremas de servicio.
- Son no magnéticos.

### 1.5. Diagrama de fases de los aceros inoxidables (Fe-C-Cr)

La inexistencia de la fase de austenita ( $\gamma$ -hierro) en aleaciones de Fe-Cr que se caracteriza por tener aproximadamente 13% de Cr con bajo contenido de carbono, es un factor importante tanto en los grados endurecibles como los no endurecibles por deformación en los aceros inoxidables Fe-Cr. Sin embargo a estas temperaturas de entre 550 a 900 °C, un microconstituyente con estructura cristalina conocido como fase sigma ( $\sigma$ ) aparece a partir de un contenido en cromo superior al 17%. La fase sigma es un compuesto intermetálico Fe-Cr muy frágil y duro, por lo general, se debe evitar en el acero inoxidable comercial ya que empeorara las propiedades mecánicas, así como la habilidad de protección a la corrosión [5]. El diagrama ternario (Fe-Cr-Ni) de hierro (Fe), cromo (Cr) y níquel (Ni), muestra el comportamiento del acero inoxidable a diferentes temperaturas 1000°C, 900°C, 800°C y 650°C, tal como se muestra en las Figuras 6, 7, 8 y 9 respectivamente, este tipo de diagramas permite evaluar las cualidades y cambios de fase que tienen los aceros al momento de su manufactura, siendo  $\alpha$  la fase de Fe- $\alpha$ , Cr y  $\gamma$  la fase de Fe- $\gamma$ , Ni, la cual va cambiando conforme la temperatura disminuye hasta su solidificación, dando origen a los diagramas de fase de la Figuras 7 a 9 que es una combinación más compleja en las fases de  $\alpha$  y  $\gamma$  en el acero inoxidable (Fe-Cr-Ni).

En los casos para los aceros inoxidables SS304 su contenido de cromo varía entre 18 y 20%, níquel del 8 al 12%, para el caso de los SS316 es de 16 al 18% de Cr y del 10 al 14% de Ni, para ello aunque sus porcentajes no sean extremadamente diferentes, estos cambios significativos en las cantidades de Cr-Ni pueden verse modificados en los diagramas de fases, en los cuales se muestra más claramente su efecto en las propiedades mecánicas, estructurales y el incremento de su resistencia a la corrosión.

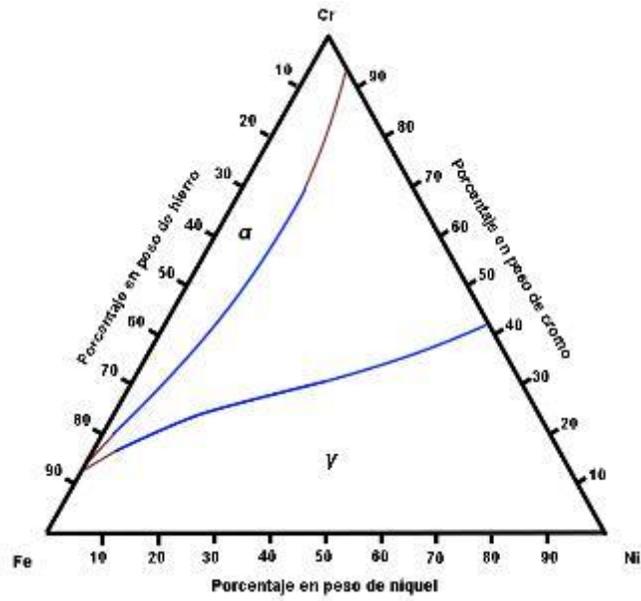


Figura 6. Diagrama de equilibrio de fases Fe, Cr y Ni a 1000°C.

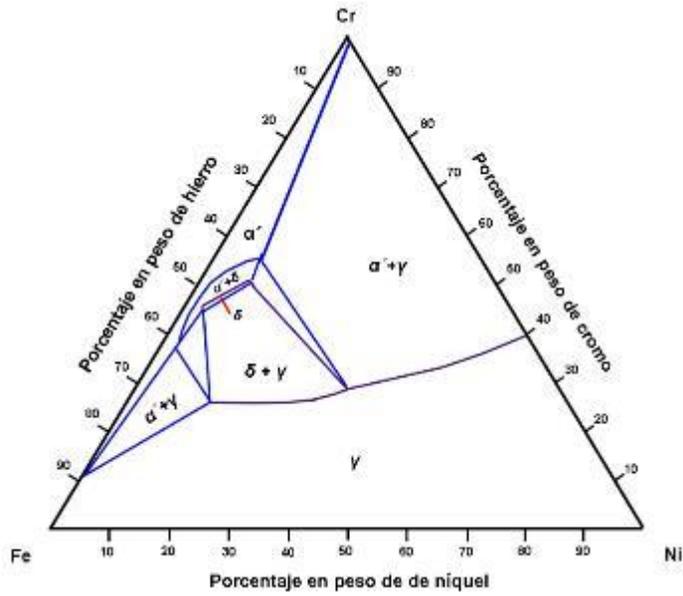


Figura 7. Diagrama de equilibrio de fases Fe, Cr y Ni a 900°C.

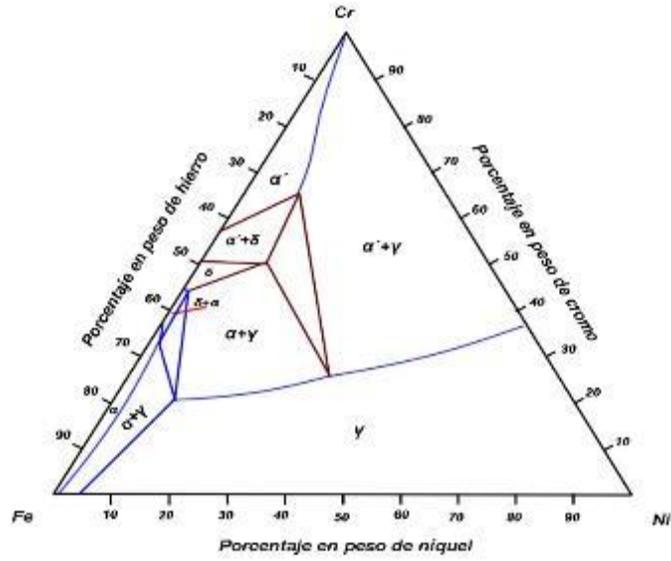


Figura 8. Diagrama de equilibrio Fe, Cr y Ni a 800°C.

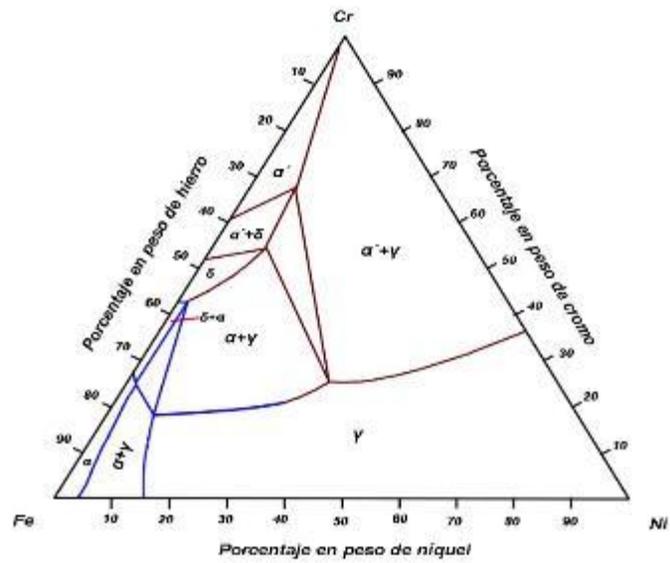


Figura 9. Diagrama de equilibrio de fases Fe, Cr y Ni a 650°C.

## 1.6. Nomenclatura y especificación de los aceros, según la especificación AISI-SAE

AISI SAE (American Iron and Steel Institute Society of Automotive Engineers), clasifica los aceros en los siguientes tipos: a) aceros al carbono simples, b) media aleación, c) aleados, d) inoxidable, e) alta resistencia, f) grado herramienta, g) grado maquinaria h) grado quirúrgico, principalmente. [6].

En este sentido la nomenclatura (XXXX) se basa en 4 dígitos para los aceros al carbono, donde los primeros dos números indican su composición y tipo de acero, los otros últimos indican el porcentaje en peso del contenido de carbono de acuerdo con la literatura [6].

### a) Aceros al carbono simples

10XX; Es la notación básica que especifica a este tipo de acero, donde 1 indica que es un acero al carbono ordinario y 0 indica que no tiene elementos de aleación, mientras que los dos últimos dígitos XX se relacionan al contenido en porcentaje de carbono (%C).

Ejemplo:

AISI 1010 acero simple con bajo carbono (0.08-0.13% C), AISI 1040 acero simple con bajo carbono (0.3-0.43% C) o AISI 1045 acero sin alear con 0.45% C.

Otros elementos no se indican en porcentaje de aleación de esta nomenclatura.

### b) Aceros al carbono de media aleación (Aceros al Mn)

Serie: 15XX

Los primeros dígitos indican el porcentaje de Mn varía entre 1.20 y 1.65 según la cantidad de C en %

Ej. AISI 1524 => 1.20-1.50 %Mn con 24% de C.

### Aceros de fácil maquinabilidad o aceros resulfurados

Serie: 11XX 12XX

Son aceros de alta maquinabilidad se identifican por la presencia de gran cantidad de sulfuros precipitados genera bastante viruta y al poseer los sulfuros permiten alta deformación plástica y actúan como lubricantes internos. Estos aceros no son aptos para soldar, o ser tratados térmicamente, ni forja debido a su bajo punto de fusión.

### c) Aceros aleados para aplicaciones en construcciones

Se considera que un acero es aleado cuando el contenido de un elemento excede uno o más de los siguientes límites:

- 1.65% de manganeso
- 0.60% de silicio
- 0.60% de cobre
- Cuando hay un % especificado de cromo, níquel, molibdeno, aluminio, cobalto, niobio, titanio, tungsteno, vanadio o zirconio.

Generalmente los aceros que más se utilizan por ser tratados térmicamente, requisito más importante para la selección de aceros, además de que sean aptos a la templabilidad, pudiendo todos ser templados en aceite.

Aceros aleados con Ni 23XX (3.5% Ni) 25XX (5% Ni)

Aceros aleados con Cr-Ni 31XX (1.25% Ni, 0.65-0.8% Cr) 32XX (1.75% Ni, 1.1% Cr) 33XX (3.5% Ni, 1.55-1 % Cr) 34XX (3.0% Ni, 0.77% Cr)

Aceros al Mo 40XX (0.2-0.25% Mo) 44XX (0.4% Mo)

Aceros al Cr-Mo 41XX (0.5-0.95% Cr y 0.12-0.30% Mo)

Aceros al Cr 50XX (0.27-0.65% Cr) 51XX (1.0-1.05% Cr) 52XX (1.45% Cr)

Acero al Cr-V 61XX (0.80-0.95% Cr  $\geq$  0.15% V)

Aceros al Cr-Ni-Mo 86XX (0.55% Ni, 0.4% Cr y 0.12% Mo)

d) Aceros Inoxidables

### **Austeníticos**

Donde XX no se refiere al porcentaje de C, si no es el contenido de níquel o cromo.

#### AISI 302XX y 303XX

No son duros ni templables, poseen una alta capacidad de deformarse plásticamente. El más ampliamente utilizado es el 304. A esta categoría pertenecen los aceros refractarios (elevada resistencia a altas temperaturas). Ej: 30330 (35% Ni, 15% Cr)

- 17-19 % Cr
- 8-13 % Cr
- 4-8 % Ni
- 8-14 % Ni
- 6-8 % Mn

## **Martensíticos**

### AISI 514XX

Estos contienen entre 11 y 18 % Cr; son templables; para durezas más elevadas se aumenta el % Cr y se endurece por la formación de carburos de Cromo (Cr), de tal manera se usan para cuchillería por tener excelente resistencia a la corrosión.

## **Ferríticos**

### AISI 514XX y 515XX

Estos aceros poseen bajo % de C y alto Cr (10-27 %) para reducir la fase austenítica (Fe- $\mu$ ) y mantener la estructura ferrítica aún a altas temperaturas.

e) Aceros grado herramienta

**W:** Templables al agua: no contienen elementos aleantes y son de alto % de carbono (0.75 a 1.00%), son los más económicos y se utilizan principalmente en máquinas de todo tipo. En general tienen limitación en cuanto al diámetro, debido a su especificación de templabilidad.

Para trabajo en frío:

**O:** Son aptos para trabajo en frío puesto que al aumentar la temperatura disminuye la dureza, son templables en aceite.

**A:** templados al aire. Estos no soportan el temple en aceite puesto que se deforman fácilmente; se usan para formas intrincadas (matrices) pues el alto contenido de cromo proporciona temple homogéneo.

**D:** alta aleación. Estos contienen alto % de carbono para promover la formación de carburos de Cr (1.10-1.80 %C) y son muy resistentes al desgaste.

**H:** Para trabajo en caliente (H-13 y El H-10A) alta resistencia a la formación de fisuras por cambios de temperaturas, tienen una alta tenacidad, además es utilizado en herramientas de trabajo caliente como forja, estampado, cuchillas para cortar en caliente, matrices o herramientas para la fabricación de remaches, tornillos, entre otras.

Aceros rápidos:

- **T** en base a tungsteno, y
- **M** en base a molibdeno

Estos aceros mantienen su dureza al rojo vivo (importante en cuchillas); tienen carburos estables a alta temperatura; el Cr aumenta la templabilidad ya que se encuentra disuelto en la estructura; el tungsteno y el molibdeno son los elementos que facilitan la formación de carburos. El más divulgado es el conocido como T18-4-1, que indica contenidos de W, Cr y Mo respectivamente.

**S:** Estos aceros son resistente al golpe, es por ello por lo que son utilizados para la fabricación de herramientas como cinceles o punzones, además de la fabricación de martillos neumáticos, cuchillas y troqueles, son fácilmente templables en aceite. No se pueden usar en grandes secciones o formas intrincadas.

## 1.7. Propiedades y características de los aceros grado herramienta, maquinaria e inoxidables.

### Acero: 4140

Este un acero de medio carbono, pero aleado con cromo (Cr) y hasta 1% de Manganeso (Mn), es de alta templabilidad y buena resistencia a la fatiga, abrasión e impacto. El acero 4140 puede ser nitrurado para mejorar la resistencia a la abrasión. Es susceptible al endurecimiento por tratamiento térmico, comúnmente se utiliza en piezas de medias dimensiones que exigen una elevada dureza, sus aplicaciones típicas pueden ser en la fabricación de piezas de maquinaria en general, cigüeñales, flechas de transmisión, pernos, engranes de transmisión, ejes de bielas, porta-moldes, barras de tensión, tuercas, émbolos, bielas, rotores [7]. La Tabla 1 muestra la composición química en referencia a SISA-MET y ASTM % en peso:

*Tabla 1. Composición química nominal del acero 4140 en % en peso de acuerdo con la literatura.*

4140	%C	%Si	%Mn	%Mo	%Cr	%P	%S
SISA-MET	0.38-0.43	0.20-0.35	0.75-1.00	0.15-0.25	0.20-0.35	<0.040	<0.040
ASTM	0.38-0.43	0.15-0.35	0.75-1.00	0.15-0.25	0.80-1.10	0.035	0.04

### Acero: T15

De acuerdo con la ficha técnica de SISA-MET, el T15 es un acero súper rápido al tungsteno el cual contiene alto vanadio que lo hace tener excelente resistencia a la abrasión tiene cobalto para una buena resistencia al revenido (dureza al rojo). Alcanza durezas de 67 HRC y es ideal para herramientas de corte en materiales difíciles de maquinar donde existe calentamiento excesivo por alta fricción. Por su contenido de aleación ofrece muy buena retención del filo en herramientas de corte. También se puede utilizar para herramientas de trabajo en frío (matricería) donde se requieren altas durezas y buena resistencia al desgaste [8]. La Tabla 2 indica la composición química en referencia a SISA-MET y ASTM % en peso:

*Tabla 2. Composición química nominal del acero T15 en % en peso de acuerdo con la literatura.*

T15	%C	%Si	%V	%Cr	%Mn	%Co	%Mo	%W	%P
SISA-MET	1.50	0.35	5.00	4.00	0.30	5.00	0.50	12.25	-
ASTM	1.60	0.30	4.90	4.00	0.30	5.00	0.75	12.00	<0.03

## Acero: M2

Acero rápido aleado al tungsteno y molibdeno, particularmente es adecuado para herramientas de corte en las que se requiere mantenimiento de filo y gran tenacidad con buena resistencia al desgaste y mantenimiento de dureza al rojo [9].

Se utiliza en brocas, machos, fresas, cuchillos, brochas, escariadores, peines laminados de roscas (para medir la rosca de tornillos), etc. También se utiliza en el corte y conformación en frío en matrices y punzones, en el que las herramientas se pueden utilizar con menor dureza de acuerdo con la aplicación en particular [10]. La Tabla 3 muestra la composición química en referencia a SISA-MET y ASTM % en peso:

*Tabla 3. Composición química nominal del acero M2 en % en peso de acuerdo con la literatura.*

M2	%C	%Si	%V	%Cr	%Mn	%Mo	%W	%P	%S
SISA-MET	0.85	0.30	2.00	4.00	0.30	5.00	6.00	-	-
ASTM	0.78/0.88	0.20/0.45	1.75/2.20	3.75/4.50	0.15/0.40	4.50/5.50	5.50/6.75	0.03	0.03

## Acero: CR8

CR8 es un acero grado herramienta fabricado por SISA utilizando la técnica de metalurgia en polvo (MP), es ultra tenaz de temple al aire, que alcanza durezas entre 60-65 HRC. Está diseñado como una mejora al D2 ya que ofrece mejor resistencia al desgaste, mayor tenacidad y alcanza durezas más altas. Proporciona una máxima resistencia a la fractura y al despostillado se considera un acero altamente resistente al desgaste. Es ideal para aplicaciones donde una alta tenacidad es requerida en combinación con una muy alta resistencia al desgaste, se puede utilizar en estampado y formado, troqueles y punzones, troquelado fino, herramientas de roscado, herramientas para rebabear, cuchillas, cortadores y cizallas, husillos y puntas de inyección de plástico, cuchillas para corte de chatarra y para molinos de plástico, rodillos, dados para acuñado, trituradoras de llantas, partes de desgaste, dados de laminación.

Al mismo tiempo proporciona una excelente resistencia al desgaste, alta dureza y estabilidad térmica para recubrimientos superficiales [11]. La Tabla 4 muestra la composición química en referencia a SISA-MET % en peso.

Tabla 4. Composición química nominal del acero CR8 en % en peso según SISA MET [12].

CR8	%C	%Si	%V	%Cr	%Mn	%Mo	%W
SISA-MET	1.10	1.20	2.35	7.75	0.25	1.60	1.10

### Acero: Inoxidable SS304

Es el más utilizado de los aceros inoxidable (cromo/níquel). En la condición de recocido, es fundamentalmente no magnético y se torna magnético al trabajarse en frío. El acero inoxidable Tipo 304L se prefiere en las aplicaciones de soldadura para excluir la formación de carburos de cromo durante el enfriamiento en la región afectada por el calor de la soldadura. Estas aleaciones representan una excelente combinación de resistencia a la corrosión y facilidad de fabricación [13]. Las industrias utilizan este tipo de acero principalmente en equipos químicos y tuberías, en componentes de intercambiadores térmicos, equipos y utensilios de manipulación de lácteos y alimentos, recipientes y componentes criogénicos, aplicaciones arquitectónicas y estructurales expuestas a atmósferas no marinas. Es también utilizado en cubiertos, vajillas, piletas, revestimientos de ascensores y en un sin número de aplicaciones [13]. La composición química según SISA-MET y ASTM % en peso se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición química nominal del acero SS304 en % en peso según la literatura [13].

INOX 304	C	Cr	Mn	Ni	Si	S
SISA-MET	<0.08	18.00 – 20.00	2.00	8.00 - 12.00	-	-
ASTM	<0.08	18.00 – 20.00	<2.00	8.00-10.50	<1.00	<0.03

### Acero: inoxidable SS316

El acero inoxidable tipo 316 es un acero inoxidable de cromo níquel del tipo austenítico que contiene molibdeno. Esta adición aumenta la resistencia a la corrosión en general, mejora la resistencia a las picaduras en soluciones que contienen iones de cloruro y proporciona mayor resistencia a temperaturas elevadas. Las propiedades son similares a las del tipo 304, excepto que esta aleación es un poco más sólida a temperaturas elevadas. La resistencia a la corrosión es mejor, particularmente contra ácido sulfúrico, hidro-clorhídrico, acético, fórmico y tartárico; sulfatos ácidos y cloruros alcalinos. El acero inoxidable del tipo 316L es una versión de carbón extra bajo del tipo 316L que minimiza la precipitación de carburos perjudiciales en la zona afectada por el calor durante la

soldadura. Los principales usos de este tipo de acero son en cabezales de escape, piezas para hornos, intercambiadores térmicos, equipos farmacéuticos y fotográficos, recortes de válvulas y bombas, equipos quirúrgicos, equipos químicos, digestores, tanques, evaporadores, equipos de celulosa, papel y procesamiento textil, piezas expuestas a atmósferas marinas y tuberías [14].

Los aceros inoxidable tipos 316 y 316L exhiben mejor resistencia a la corrosión que el tipo 304. Proporcionan excelente resistencia a las picaduras y buena resistencia a la mayoría de los químicos implicados en las industrias de papel, textil y fotográfica entre otros [14]. En la Tabla 6 se muestra la composición química en referencia a ASTM % en peso.

*Tabla 6. Composición química nominal del acero SS316 en % en peso según ASTM [14]*

INOX 316	%C	%Si	%Cr	%Mn	%Mo	%Ni	%S	%P
ASTM	<0.08	<0.75	16.00 – 18.00	<2.00	2.00-3.00	10.00-14.00	<0.03	0.045

## 1.8. Selección y preparación de muestras de acero para su estudio

Para este estudio se seleccionaron tres tipos de aceros grado herramienta de SISA MET M2, T15, CR8, un acero grado maquinaria de AISI SAE 4140 y dos aceros inoxidable SS304, SS316 comerciales. Estos aceros son seccionados de su forma de recibido en perfiles rectangulares o redondos, hasta tener un tamaño aproximado, según el tipo de perfil y un espesor de 5mm o similar pero no mayor a 1cm, tanto para piezas redondas como cuadradas, para piezas más pequeñas estas no deben exceder un tamaño menor a ½ pulgada. La Figura 10 ilustra esquemáticamente las medidas de las secciones removidas de los perfiles en la forma en la que fueron recibidos.

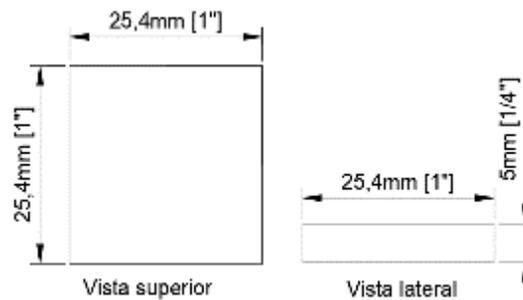


Figura 10. Dimensiones aproximadas de muestras de acero seccionadas de los perfiles.

Una vez seleccionado el material y conocidas las dimensiones requeridas, por corte se seccionan los aceros, para ello se utiliza una cortadora de disco como la que se muestra en la Figura 11.

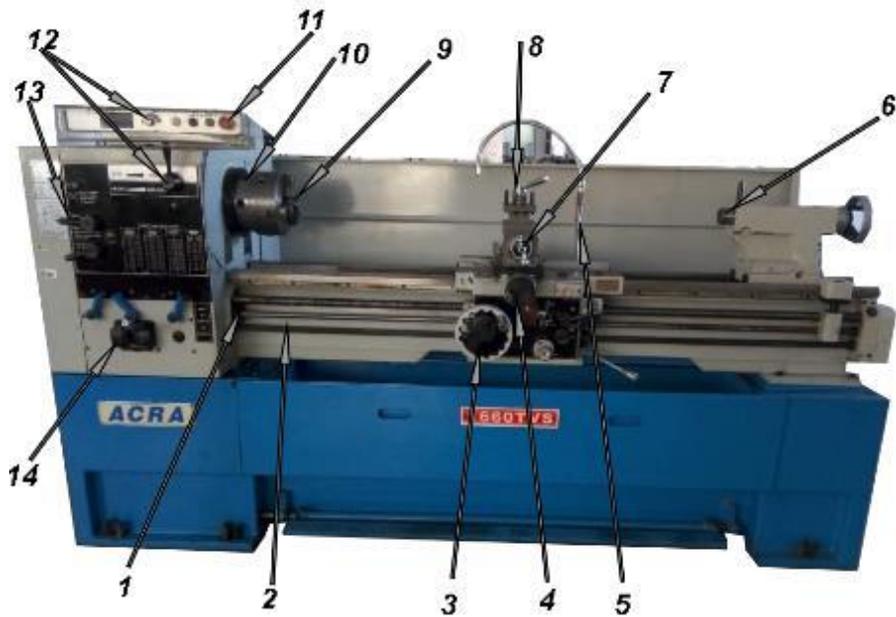


- Disco abrasivo para corte de metal 14” por un espesor de aproximadamente 3mm o 1/8” de pulgada.
- Velocidad 3,800 rpm (revoluciones por minuto).

Se seccionan 9Pz por tipo de material empleado teniendo así un total de 45 muestras a estudiar. Estas muestras de acero son identificadas con un punzón de golpe, marcando un código.

Figura 11. Cortadora de disco DeWalt.

Al terminar de cortar las piezas estas deben de ser maquinadas por el proceso de careado, este consiste en desbastar las superficies expuestas mediante un torno convencional como el que se muestra en la Figura 12, logrando que las superficies de las piezas queden perpendiculares entre sí y uniformes.



*Figura 12. Torno y sus partes principales*

1. Eje de roscar
2. Eje de cilindrar
3. Carro horizontal del torno
4. Carro transversal
5. Tubería para enfriamiento líquido
6. Contrapunto/Porta-broquero
7. Carro orientable
8. Porta herramientas
9. Chuck
10. Eje principal
11. Paro de emergencia
12. Regulador de velocidad
13. Avance automático para cilindrar/avance para roscado
14. Control de velocidad de avance

El torno es una máquina con un eje principal giratorio, en este eje se colocan las piezas que se trabajaran y con ayuda de un Chuck giratorio se sujetan las piezas a maquinar, estos pueden ser de 3 o cuatro mordazas tal como se muestra en la Figura 13.



Figura 13. Ilustración de un Chuck para torno de 4 y de 3 mordazas.



Figura 14. Chuck de 3 mordazas con pieza para carear.

EL Chuck de 4 mordazas por lo general se utiliza para maquinar piezas cuadradas o de formas irregulares, ya que sus mordazas se cierran de forma independiente a diferencia de los chuck's de 3 mordazas, que se usan para maquinar piezas redondas ya que sus mordazas se cierran de forma uniforme, este tipo de Chuck se ilustra en la Figura 14.

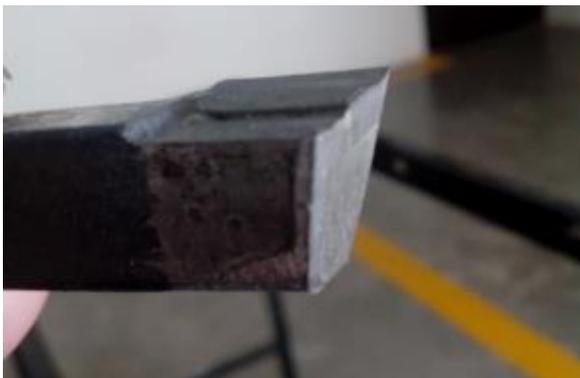


Figura 15. Ilustración de un buril con pastilla de carburo de tungsteno (WC).

Por otro lado para maquinar las piezas de acero para su estudio, se utiliza un buril con pastilla de carburo de tungsteno para trabajar aceros de alta dureza, este se coloca en el portaherramientas del torno (ver Figura 12) para maquinar, la Figura 15 muestra un buril con pastilla de carburo de tungsteno, el cuerpo del buril es de acero mientras que la pastilla es la que desbasta la pieza a maquinar.



**CAPÍTULO II**

**TRATAMIENTO  
TERMOQUÍMICO  
DE  
BORURIZACIÓN**

## **CAPITULO II TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO DE BORURIZACIÓN**

## Introducción

Los materiales que desempeñan una función de trabajo en su forma estructural o herramental o como componentes de maquinaria y además por su servicio están expuestos a un ciclo de esfuerzos o a condiciones atmosféricas o acuosas que requieren de un tratamiento superficial de protección para mejorar sus cualidades integrales como resistencia mecánica y a la corrosión, un ejemplo son las láminas de acero galvanizadas, una de las principales aplicaciones de estas laminas es el trabajo que se realizan en la intemperie, debido al tratamiento de galvanizado el tiempo de vida en servicio se incrementa, este tipo de protección mejoran las cualidades químicas, disminuyendo así las probabilidades de oxidación o corrosión del material metálico. En tanto que los aceros inoxidable se autoprotegen de la corrosión por sí solos, mediante la formación de un óxido protector superficial de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) que crece de manera espontánea. En el caso de herramientas de acero o componentes de maquinaria se les realizan tratamientos térmicos para incrementar su dureza y resistencia mecánica, como es el caso de punzones y matrices, cuchillas, así como materiales punzocortantes, herramientas de golpe, entre otros, al igual que este tratamiento en los aceros existen otros que además de mejorar la resistencia mecánica le provee resistencia a la corrosión por la formación de una capa dura homogénea, como son el nitrurado, carburizado o borurado.

En este capítulo se describe específicamente el tratamiento termoquímico de borurización, también conocido como borurado, el cual mejora las cualidades de los materiales de acero en servicio, las ventajas que ofrece la borurización son principalmente la resistencia mecánica para disminuir el desgaste incrementando su dureza superficial, así como químicamente para mejorar sus propiedades contra la corrosión electroquímica.

Para ello se requiere de revisar algunos conceptos fundamentales y antecedentes de los tratamientos termoquímicos y características del proceso de borurización, así como las propiedades que tiene el boro, esto permitirá ampliar el conocimiento de este tipo de recubrimientos y sus mecanismos que implican para su formación en aceros grado herramienta, maquinaria e inoxidables, que es prioritario en esta investigación.

En este capítulo también se dará a conocer las condiciones del proceso de borurización que se aplica industrialmente en aceros a emplear, así como los resultados del proceso de borurización.

## **2.1. Antecedentes de los recubrimientos superficiales**

Los primeros recubrimientos aplicados a un material de acero con algún tipo de metal-orgánico datan de tiempos remotos, no se tiene registros históricos precisos, pero se aproxima en el año 3000 a.c., un ejemplo son los trofeos en Italia que datan de estos tiempos, estos se fabricaron de cerámica recubierta con un metal, estos eran utilizados como objetos decorativos, los recubrimientos metálicos elaborados por vía electrolítica o química, se han hallado evidencia de que los antiguos egipcios podrían haber empleado algún electrolítico ácido de cobre, para recubrir hojas de espada y estatuillas y otros objetos encontrados en las tumbas de los faraones [15].

Con el descubrimiento de la pila de Alexander Volta, puede establecerse en el año 1800 el inicio de la era de la electrodeposición de metales, los expertos L. V. Brugnatelli, colaborador de A. Volta, estos científicos iniciaron la galvanotecnia. Este investigador deposito por primera vez por vía química de reducción de metales de plata y oro, a partir de un baño de fulminato (compuesto químico que incluye el ion fulminato CNO), al tiempo que, aprovechando el descubrimiento de la pila voltaica, depositaba por primera vez por un proceso electroquímico, los metales plata, zinc y cobre [15].

Hoy en día los tratamientos superficiales en aceros son procedimientos requeridos para mejorar las cualidades de la superficie de las piezas terminadas como son, la dureza, la apariencia como es el brillo y tersura en acabado superficial, la resistencia al desgaste o aumentar la resistencia a la corrosión y a la oxidación. En el caso del acero, el tratamiento superficial puede consistir en la aplicación de un recubrimiento superficial o bien en la modificación de las propiedades químicas de la superficie del propio acero mediante la aplicación de temperatura en presencia de un componente químico [16].

Es así que la protección del acero frente a la corrosión mediante tratamientos de su superficie se consigue con el uso de un metal pasivo, o por medio de la aplicación de un recubrimiento, que dependerá del tipo de ambiente al que se verá sometido la pieza de acero y las características químicas de su superficie. Algunos de los tratamientos superficiales más empleados son: cromado, niquelado, fosfatado, zincado, pintura y tratamientos térmicos y termoquímicos [16].

## **2.2. El boruro y sus aplicaciones en componentes industriales de acero**

El boro (B) elemental es una sustancia cristalina transparente, casi tan dura como el diamante, tiene propiedades semimetálicas, se le clasifica como metaloide. Es un elemento raro que constituye menos del 0.0003% de la corteza terrestre en masa. El boro puro no se encuentra en la naturaleza; existe en

forma de compuestos de oxido. Algunos de estos compuestos son el bórax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; el ácido ortobórico,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; y la kernita,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [17].

Características del Boro:

- Sólido de gran dureza (cercana al diamante) con alto punto de fusión ( $2180^\circ\text{C}$ ).
- Color muy oscuro y brillo metálico.
- Es mal conductor de la electricidad ( $5 \times 10^{-5} \text{ S/m}$ ).

Usos como elemento:

- Endurecer superficialmente aceros por la formación de una capa dura de FeB [18].
- Producir fibras inorgánicas que endurecen a los plásticos, grafito o tungsteno (W).
- Se utiliza como abrasivo.
- Moderador en reactores nucleares, por su capacidad para absorber neutrones [19].

### 2.3. Tipos de capas boruradas

Las diferentes capas que se podrían formar durante el tratamiento de borurización son estudiados por el sistema propuesto por Kunst y Schanaber en 1997, en el cual describen los diferentes comportamientos de las fases de FeB y  $\text{Fe}_2\text{B}$  que se encuentran presentes en el tratamiento, es posible diferenciar distintos tipos de capas dependiendo de la morfología que presente en cada uno de los materiales a estudiar los cuales se mencionan en la Figura 16 [20].

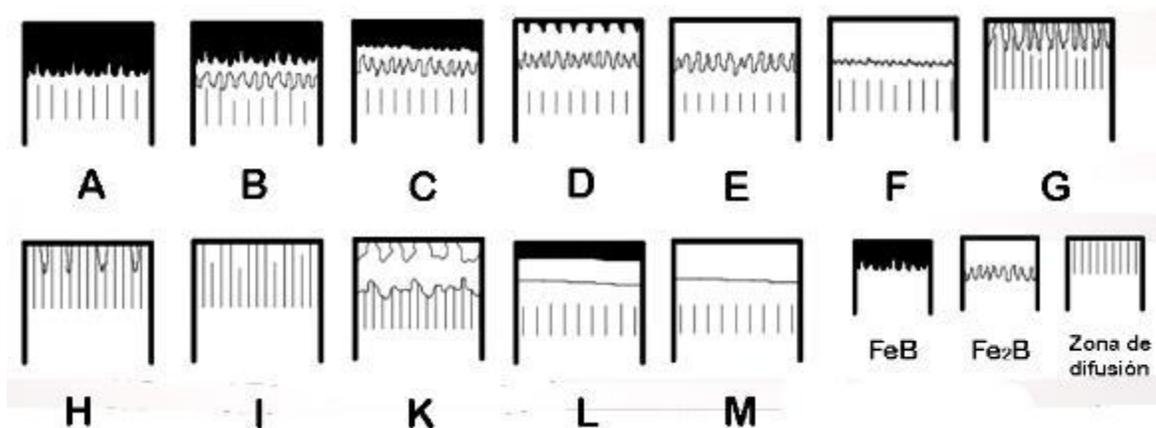


Figura 16. Tipos y formas de las capas de boruro.

Los tipos de capas se caracterizan de la siguiente forma:

- Capa única formada por FeB.
- Capa de dos fases  $\text{Fe}_2\text{B}$  y FeB (capa completa).

- C. Capa de dos fases, en este caso la capa FeB es más delgada que en la capa de dos fases Fe<sub>2</sub>B y FeB.
- D. Capa de dos fases pero sólo FeB aislada y columnar (morfología tipo dientes de sierra).
- E. Única capa, exclusiva de Fe<sub>2</sub>B, columnar más marcada.
- F. Única capa, fase exclusivamente Fe<sub>2</sub>B, columnar no tan marcada.
- G. Capa columnar individual de Fe<sub>2</sub>B.
- H. Capa columnar de Fe<sub>2</sub>B más aislada.
- I. Zona de difusión.
  - Capa difusa
  - Capa de dos fases FeB y Fe<sub>2</sub>B, uniformemente establecida, sin formación columnar.
  - Única capa de FeB y Fe<sub>2</sub>B, uniformemente establecida y sin formación columnar.

#### 2.4. Cinética del mecanismo de difusión

Los tratamientos termoquímicos en materiales de acero se basan en la transferencia de masa atómica, bien dentro de un determinado sólido, generalmente a nivel microscópico, o bien dentro de un líquido, un gas u otro sólido. Esta transferencia va acompañada por la difusión térmica, un fenómeno que se basa en el mecanismo de transferencia por movimiento atómico.

El fenómeno de la difusión se puede dar por la unión de dos metales puestos en contacto. Este par de materiales se calienta a elevada temperatura, sin embargo esta debe de ser menor al punto de fusión de ambos materiales, durante un largo periodo de tiempo y luego se enfría lentamente a temperatura ambiente [2].

##### **Mecanismos de difusión.**

A nivel atómico la difusión consiste en la emigración de un átomo de un sitio de red a otro. La movilidad atómica exige dos condiciones.

1. Un lugar vecino vacío.
2. El átomo debe de tener suficiente energía para romper los enlaces con los átomos vecinos y distorsionar la red durante el desplazamiento.

**Difusión por vacante:** Cambio de un átomo desde una posición reticular normal a una vacante o lugar reticular vecino vacío. Para que este proceso se lleve a cabo necesita la presencia de vacantes, y las posibilidades de la difusión de las vacantes es función del número de estos defectos que existan. A elevada temperatura el número de vacantes de un metal es significativo [2].

**Difusión intersticial:** Este mecanismo se lleva cuando átomos más pequeños pueden ocupar una vacante próxima, idónea para ocupar el lugar o colocarse entre átomos. El mecanismo tiene lugar por interdifusión de solutos tales como hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno, que tienen átomos pequeños, idóneos para ocupar posiciones intersticiales es decir entre huecos de átomos que ocupan un lugar determinado. Los átomos de soluto sustitucionales raramente ocupan posiciones intersticiales y no difunden por este mecanismo [2]. La Figura 17 muestra esquemáticamente los tipos de difusión mencionados previamente.

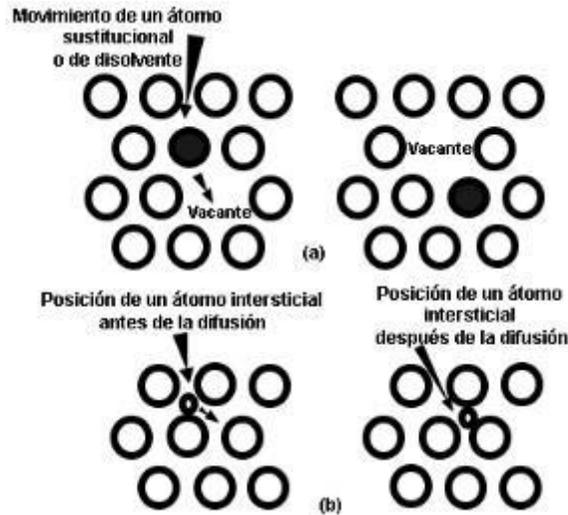


Figura 17. Representación esquemática de la difusión atómica (a) por sitios vacantes y (b) intersticial.

## 2.5. Tratamiento termoquímico de borurización

La borurización es un tratamiento termoquímico de endurecimiento superficial, que consiste en calentar el material a una temperatura aproximada de entre 700 y 1000 °C o más dependiendo de la técnica o características deseadas, durante 1 a 12 horas, utilizando un gas, líquido, pasta o polvo sólido rico en boro [18]. Esta técnica es empleada para mejorar las características mecánicas y químicas de un material principalmente utilizado en aceros, el proceso implica la difusión de átomos de boro en la red del metal base y la formación de compuesto de boro intersticial duro en la superficie [20]. Esta técnica no solo se puede utilizar en materiales ferrosos, también se aplica a materiales no ferrosos y cermetes (material compuesto formado por materiales cerámicos y metales, su nombre proviene del inglés ceramic y metal) [21].

El tratamiento de borurización en materiales ferrosos da como resultado la formación de una o dos fases en la capa borurada. La primera capa consiste en boruro de di-fierro ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) mientras que la capa bifásica se compone por una fase oscura exterior de monoboruro de hierro ( $\text{FeB}$ ) y una fase brillante

de di-fierro ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ). Es deseable la formación de una sola fase ya que es común la formación de grietas en la interfaz  $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ . El espesor de la capa de borurización corresponde con la aplicación deseada; por regla general las capas más delgadas de 15 a 20  $\mu\text{m}$  se utilizan para la protección contra el desgaste adhesivo como la conformación de troqueles sin arranque de virutas y herramientas metálicas por estampado, mientras que las capas gruesas (90 a 200  $\mu\text{m}$ ) evitan el desgaste erosivo en herramientas para la extrusión de plásticos y la industria cerámica [18].

### **Aplicaciones y materiales**

La borurización se lleva a cabo en la mayoría de materiales ferrosos, con excepción de los aceros portadores de aluminio y silicio, como aceros estructurales, cementados en caja, revenidos, de herramientas e inoxidables, aceros moldeados, aceros dúctiles y sinterizados, así como aceros templados al aire. Además, también es posible efectuar la borurización de materiales como aleaciones a base de níquel, a base de cobalto y de molibdeno. La aleación de níquel puede ser borurada sin sacrificar la resistencia a la corrosión, logrando obtener una resistencia extrema al desgaste de la superficie.

Los aceros que no son adecuados para la borurización son los aceros nitrurados, con plomo y resulfurados [20].

Piezas habituales que se tratan con boruro:

- Componentes de válvulas: compuertas, asientos, bolas, vástagos y válvulas reguladoras.
- Componentes de bombas: carcasas de impulsores, cuerpos estructurales, pistones y cilindros.
- Equipos agrícolas: cortadores de cosechadoras combinadas, separadores, equipos de transferencia de cultivos, componentes de corte.
- Automotriz: bombas de aceite de motores diésel, engranajes.
- Estampado: matrices, herramientas.
- Textil: tambores ranurados.
- Moldeado por extrusión e inyección: barrenas de moldeado, cilindros, componentes de matriz.

## 2.6. Metodología para la borurización de aceros

### Tratamiento termoquímico de borurización

Para los tratamientos de borurización de los aceros se utiliza una mufla eléctrica, como la que se muestra en la Figura 18.



*Figura 18. Mufla-horno Yamato FO200CR.*

La mufla Yamato FO200CR es un horno estándar programable que alcanza una temperatura máxima de 1150°C y una precisión de temperatura de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ , el espacio interno es adecuado para casi cualquier prueba de laboratorio. El tiempo aproximado en llegar a su temperatura máxima es de 80min, además cuenta con medidas de seguridad como recuperación en caso de falla eléctrica y paro de emergencia.

Durante el proceso de borurización se utilizan sales de boruro-silicio (Si-B). Los aceros grado herramienta SISA MET M2, CR8, T15, acero grado maquinaria AISI SAE 4140 y aceros inoxidables AISI SAE SS304 y SS316 se preparan superficialmente desbastando hasta la lija #800, además de esto se requiere de un contenedor como el de la Figura 19, para colocar las sales de boruro y el material a tratar, este contenedor y la colocación de los componentes se muestra en la Figura 19.

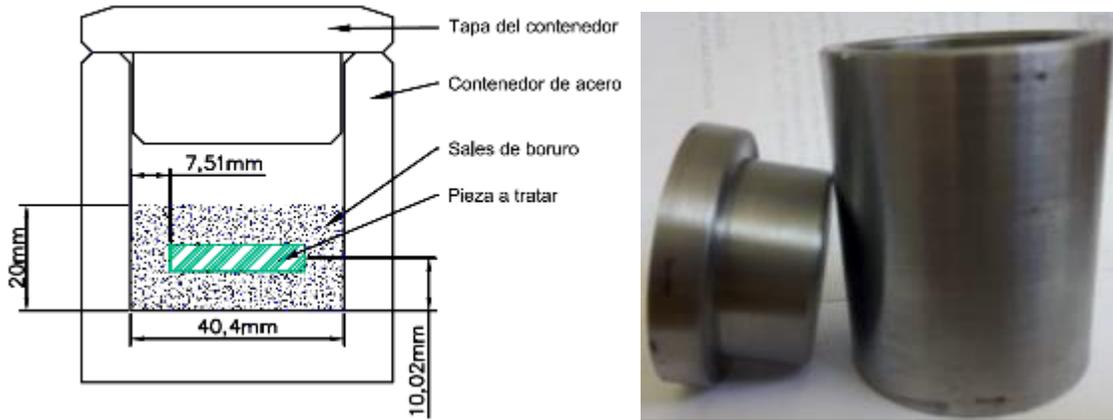


Figura 19. Contenedor de acero de diseño propio para boruración de piezas de acero.

El procedimiento indica que se sugiere colocar una base consistente de sales de boruro de aproximadamente 1cm de alto y posteriormente se coloca la pieza de acero a tratar y cubriéndola con otro centímetro de sales de boruro, quedando la pieza enterrada para orientar la difusión de boro de manera uniforme por todas las caras de la pieza de acero.

EL contenedor preparado se coloca en el interior de la precámara de la mufla Yamato FO200CR a temperatura de 950°C por 5hr para posteriormente dejar enfriar a temperatura ambiente, esto con el fin de que se realice el proceso de difusión en condiciones de equilibrio en los materiales de acero, todo el proceso puede durar 24hr.

Este proceso se realiza para las 6 piezas de acero a tratar (aceros grado herramienta M2, CR8, T15 grado maquinaria 4140 y aceros inoxidables SS304, SS316), las sales de boruro utilizadas se dejarán en un contenedor por separado para su posterior reutilización en otras 6 piezas en las mismas condiciones con el fin de estimar la eficiencia de las sales de boruro si pierden sus propiedades al reutilizarlas, así mismo determinar la cantidad recomendable de boro.

## 2.7. Propiedades de las muestras de acero con recubrimiento de boro

El tratamiento termoquímico de borurización requiere que las muestras de acero estén completamente inmersas en sales de boro como se muestra en la Figura 20.



Figura 20. Colocación de muestras de acero en sales de boruro.

Estos especímenes se colocan conforme a la metodología descrita anteriormente (Figura 19), para posteriormente colocarlas en el contenedor, y con ello ser sometidas a altas temperaturas dentro de la mufla (950°C por 5hr). Una vez terminado el tratamiento de borurización las muestras son sacadas de la mufla, las piezas dentro del contenedor son retiradas, quitando una capa fina que se crea al calentar las sales de boruro y así extraer las muestras, teniendo el cuidado de no golpear las muestras ya que la capa creada solo es superficial para evitar daños. Enseguida las muestras tratadas son limpiadas con ultrasonido, sumergidas en alcohol etílico por alrededor de 25 minutos, la limpieza por ultrasonido elimina partículas indeseables que se encuentran en la superficie del material y se desprenden con facilidad, dejando así limpia la superficie para sus próximas pruebas. Las muestras después de realizar el tratamiento de borurización adquieren un color gris oscuro, y en las piezas que se le realizó la borurización con sales de boruro de reusó en la superficie del material se observan cristales precipitados de las sales de boro.



Figura 21 Piezas de acero boruradas y sin tratamiento



**CAPÍTULO III**

**TÉCNICAS DE  
CARACTERIZACIÓN  
ESTRUCTURAL  
POR RAYOS-X**

## **CAPITULO III TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR RAYOS-X**

## **Introducción**

En este capítulo se describen brevemente las diferentes técnicas de caracterización que proporcionan información de las propiedades y características de los materiales bajo estudio. En términos de servicio industrial uno de los métodos más utilizados en la caracterización es la fluorescencia de rayos X (FRX), con el fin de evaluar y confirmar los elementos químicos contenidos en las muestras de acero bajo estudio, de acuerdo con sus especificaciones según su norma, indicados en el capítulo anterior. Esta técnica de caracterización determina la composición química de las muestras de acero y se relaciona su comportamiento microestructural, mecánico y la acción de sus componentes superficiales para resistir el ataque por corrosión.

La caracterización por FRX es un método analítico utilizado en la industria mediante equipos compactos de mano los cuales se puede llevar a minas, laboratorios, obras etc. Sin la necesidad de trasladar la muestra a un laboratorio para su análisis, la compactibilidad de los equipos hacen posible el análisis en el lugar requerido con las condiciones de servicio sin parar la producción, así como la rapidez de las pruebas para identificar el tipo de material de acero y su posible composición química.

El análisis mediante FRX ayuda a comprender los cambios químicos superficiales de las muestras de acero, a las cuales se les realizó el tratamiento de borurización, las piezas con recubrimiento se comparan con las muestras base con el fin de identificar químicamente los cambios formados en la estructura del material.

### 3.1. Antecedentes de técnicas de caracterización por Rayos-X

La caracterización de un sólido mediante diferentes métodos permite obtener información y cuantificar las características de un material dado, como está constituido estructural y superficialmente, también permite conocer las transformaciones de fase ocurridas al ser sometido a algún tratamiento térmico o alguna reacción química durante su manufactura [22].

La caracterización de un material puede proporcionar la siguiente información fundamental:

- **Composición química y estructura:** Se refiere al estudio de la composición, estructura y proporciones de las fases presentes.
- **Microestructura y propiedades mecánicas:** caracteriza la forma y tamaño de la estructura de la muestra, porosidad, área superficial, dispersión, disposición de fases. Esta información se relaciona con las propiedades mecánicas, resistencia a la abrasión, dureza, resistencia al choque térmico y resistencia a la corrosión, es decir determina el rendimiento mecánico del acero.
- **Actividad química:** Es una medida cuantitativa de la habilidad de un material de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas, se relaciona entonces con la velocidad de reacción.

Para conocer las cualidades de algunos de los métodos de caracterización y con ello determinar cuál es el que se adapta a las necesidades de este estudio, en este capítulo se mencionan algunas de las técnicas de caracterización más empleadas [22]:

**Difracción de Rayos X (DRX):** Es la técnica adecuada para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y determina el ordenamiento atómico de los materiales cristalinos. Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10<sup>-6</sup> nm, sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.01 nm a 2.5 nm.

**Espectroscopía Infrarroja (FT-IR):** La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 1/cm, que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm. El principio de funcionamiento de esta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión

y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

**Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS):** La espectroscopía de electrones para el análisis químico proporciona información acerca de la composición atómica de la muestra y también sobre la estructura, así como también el grado de oxidación de los elementos que forman los compuestos que están siendo examinados.

**Microanálisis por Microscopía de Electrones (SEM):** El microscopio electrónico de barrido (SEM, de Scanning Electron Microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de sólidos; proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de estos. Una de las razones de ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å). Otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación). La gran profundidad de campo disponible en el SEM permite la obtención de imágenes estereoscópicas. Actualmente se han desarrollado equipos que permiten la evaluación cuantitativa de la topografía superficial haciendo uso de la estereoscopia.

#### **Área Superficial Específica (SBET)**

La caracterización de un catalizador incluye también la determinación de la superficie específica. El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, que tan rápido se degrada un sólido, que tan pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, que tan satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o que tan efectivamente elimina un contaminante.

**Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR):** La Reacción Superficial a Temperatura Programada (TPSR) es una técnica termo-analítica, frecuentemente usada para caracterizar las propiedades químicas superficiales de catalizadores. Está basada en la adsorción química de un gas sobre un sólido y la posterior desorción mediante un aumento progresivo de la temperatura. Puesto que se lleva a cabo un proceso de quimisorción (*La adsorción química es una interacción mucho más fuerte que la adsorción física. De hecho, la interacción es un enlace químico donde ocurre una compartición de electrones entre el gas adsorbato y la superficie del sólido adsorbente* [23]), la energía de interacción adsorbato superficie está en el intervalo de 40-800 kJ/mol,

es decir, una energía del orden de la que se requiere para la formación de enlaces. Por tanto, el gas adsorbato debe ser capaz de interactuar químicamente con la superficie.

### 3.2. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Los electrones se encuentran en el átomo distribuidos en los distintos niveles y subniveles de energía. En la Tabla 7 se muestra los niveles y subniveles de los átomos así como la cantidad de electrones en cada uno de los niveles.

Tabla 7. Niveles atómicos de energía.

Nivel de energía (n)	1	2	3	4
Subniveles	s	s - p	s - p - d	s - p - d - f
Número de orbitales de cada tipo	1	1 - 3	1 - 3 - 5	1 - 3 - 5 - 7
Denominación de los orbitales	1s	2s - 2p	3s - 3p - 3d	4s - 4p - 4d - 4f
Número máximo de electrones en los orbitales	2	2 - 6	2 - 6 - 10	2 - 6 - 10 - 14
Número máximo de electrones por nivel	2	8	18	32

Los electrones se sitúan en estos niveles ocupando primero aquéllos de menor energía hasta colocarse todos; a este estado de mínima energía del átomo se le denomina estado fundamental. Si ahora estos átomos son acelerados con un haz de electrones o con fotones, una pequeña parte de la energía se invierte en la producción del espectro característico de rayos X de los elementos que componen la muestra bombardeada [24]. El proceso de producción de este espectro característico puede esquematizarse en la Figura 22 del modo siguiente:

- a) Excitación: el choque de un electrón o fotón X incidente con un electrón de las capas internas del átomo, produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado de excitado.
- b) Emisión: este átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce el salto electrónico, en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de rayos X.

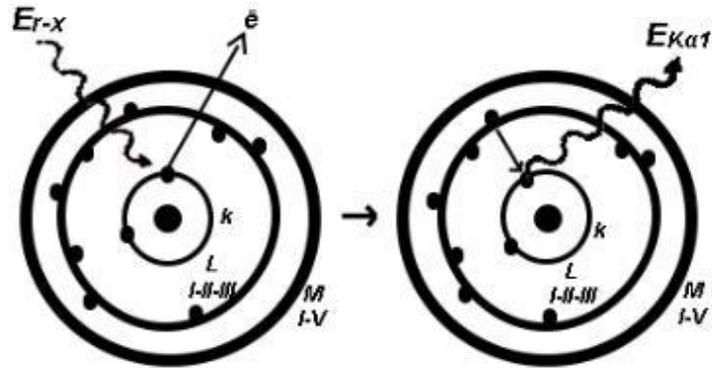


Figura 22. Excitación y emisión de electrones de RX.

A la excitación producida por bombardeo de electrones se le denomina excitación primaria, y a la radiación así obtenida se le llama radiación X primaria. Los tubos de rayos X son fuentes de la radiación X primaria; la radiación X primaria se produce también en la microscopía electrónica de barrido, al ser irradiada una muestra metálica por un haz de electrones, donde se utiliza para el análisis químico de la muestra (SEM+WDS, microsonda electrónica). Al proceso de excitación con otra radiación X se le denomina excitación secundaria, y la radiación X producida por excitación de otra radiación X se denomina radiación X secundaria o radiación de fluorescencia. Es la radiación X secundaria característica la que se utiliza para el análisis químico en los espectrómetros de fluorescencia de rayos X [24].

Al ser, las energías de los distintos niveles electrónicos características para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada elemento, y, en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente. Cuando la energía de los electrones que inciden sobre un átomo es igual con mayor que la energía del nivel K, puede producirse la expulsión de un electrón de dicha capa K (ver Figura 23), las transiciones desde niveles superiores dan lugar a una serie de radiaciones características de longitudes de ondas similares que constituyen la serie K (se denominan  $K\alpha$ ,  $K\beta$ , ...). Es la serie de mayor energía (menor longitud de onda). Si la vacante se produce en alguno de los subniveles de la capa L, las transiciones desde niveles superiores dan lugar a las radiaciones características de la serie L ( $L\alpha$ ,  $L\beta$ , ...), lo mismo puede decirse para la capa M [24].

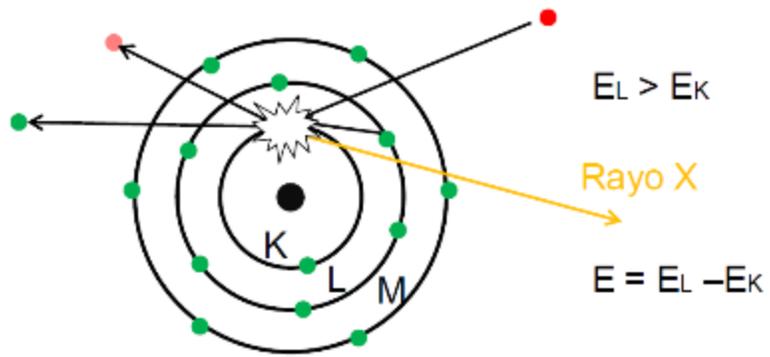


Figura 23. Nivel electrónico y emisión de energía (Rayos-X) [25].

### 3.3. Metodología para pruebas de fluorescencia de Rayos-X

La espectrometría por fluorescencia de Rayos-X se realiza con un equipo de campo industrial como el de la Figura 24 el cual que produce Fluorescencia por rayos-X (FRX). (TITAN de la marca BRUKER).



*Figura 24. Pistola de FRX TITAN marca BRUKER.*

Este equipo de FRX permite determinar la composición química mediante la emisión de electrones por fluorescencia de R-X del material a estudiar, en la parte trasera de la pistola tiene un panel táctil, el cual muestra los elementos químicos presentes en el material irradiado, una vez terminada la prueba, el FRX mediante una biblioteca interna compara la energía de onda de los elementos característicos, mostrado en la pantalla el espectro del material que se estudia, de este modo es posible determinar exactamente la cantidad de elementos químicos y su porcentaje en % en peso del que está compuesto el material.

Para realizar un ensayo de FRX, el material (metal) se coloca en la boquilla de la pistola, esta debe de estar lo más cerca posible de la boquilla para evitar incertidumbres como se muestra en la Figura 25. La prueba dura aproximadamente 25 segundos por disparo.



*Figura 25. Pistola FRX realizando prueba en acero SISA 4140.*

Después de realizar la mayoría de las pruebas, con la asistencia de un software (S1 Data Tool) exclusivo de la marca BRUKER, se grafican los resultados de las pruebas para apreciar de forma visual los espectros característicos, esto se realiza para todas las piezas de acero. A continuación, en la Figura 26 se presenta un espectro representativo del acero SISA-MET 4140 en el que se grafica la energía en KeV vs. Conteos en SeV por KeV.

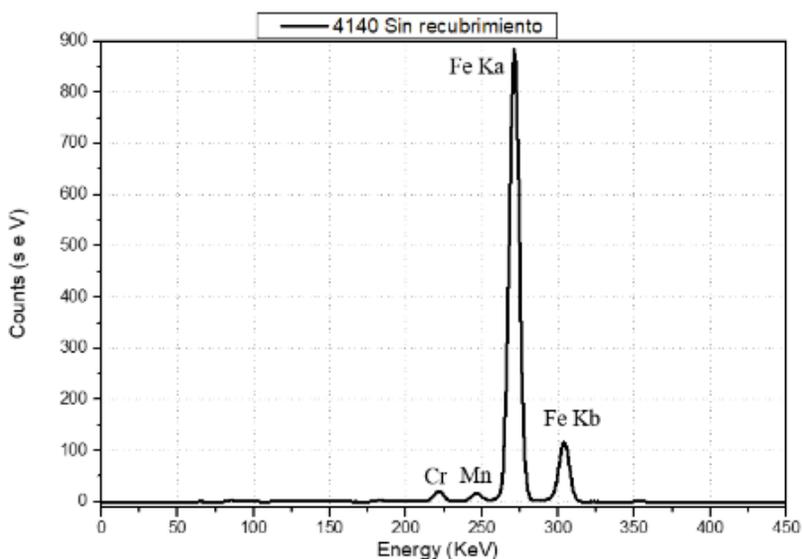


Figura 26. Composición química del acero SISA-MET 4140 mediante FRX.

Este espectro muestra las radiaciones características de los elementos presentes en el acero 4140 un pico muy intenso de 900 conteos se muestra por el  $FeK\alpha$  (KeV) y en su transición  $FeK_B$  a 100 conteos (KeV) se relacionan a la mayor proporción de este elemento, también aparece  $Cr\ k\alpha$  (KeV) y  $Mn\ K\alpha$  (KeV) a menor intensidad que se relaciona a su bajo contenido.

Tabla 8. Composición química del acero SISA-MET 4140.

Acero 4140	Si	S	Cr	Mn	Mo	Co	Ni	Cu	C	Fe
SISA-MET	0.20-0.35	<0.040	0.20-0.35	0.75-1.00	0.15-0.25	-	-	-	0.38-0.43	97-98

### 3.4. Resultados de análisis de fluorescencia de Rayos-X

#### 3.4.1. Pruebas de análisis por fluorescencia de Rayos-X

Los resultados de las pruebas de FRX para las muestras de acero 4140, sin tratamiento y borurado con sales nuevas (1) y sales usadas (2) se muestran en la Figura 27, (muestras de acero la muestra sin recubrimiento grafica a) y las muestras boruradas se muestran en la gráfica b) polvo nuevo y grafica c) polvo reutilizado). Estos espectros se muestran individuales para observar las diferencias entre cada condición estudiada, también se reporta el porcentaje de los elementos de aleación encontrados en las muestras al realizar la prueba de FRX (Tabla 9), y se compara con las especificaciones de la norma según los aceros SISA MET.

#### Acero 4140

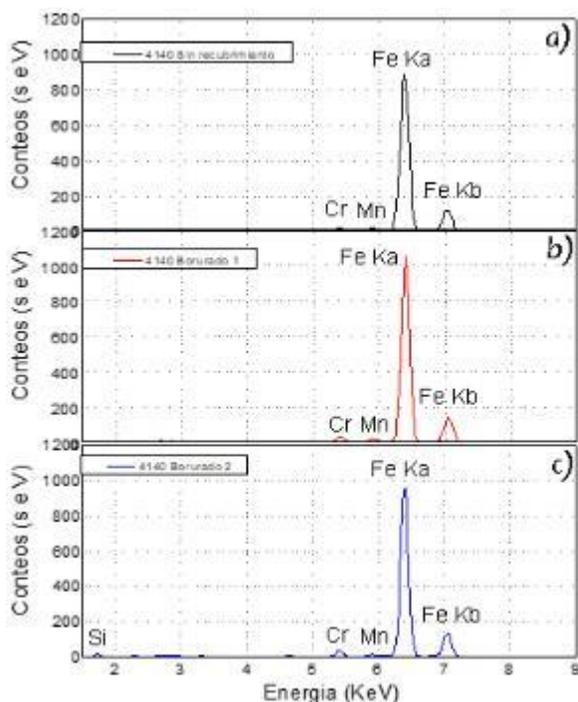


Figura 27. Composición química del acero AISI SAE 4140 antes y después de la borurización.

El 4140 es un acero comercial que usualmente tiene 1% de Mn o Cr para su desempeño industrial. Los resultados indican que la muestra de acero analizado coincide con la comparación del acero 4140, por la presencia de Cr (0.87%) y de Mn (0.92%) y su pico intenso de relación a su contenido del metal base Fe. Para el FRX borurado se observa en conteo de Fe por la formación de la capa borurada de FeB, la cual está se indica por el Fe- $\alpha$ . Para el caso de la muestra borurada con el polvo reutilizado se forma una capa rica en silicio por la descomposición de los compuestos del polvo reutilizado dado que el boruro no es 100% puro, la cantidad de átomos del Fe y Cr en la superficie disminuyen.

Tabla 9. Comparación de análisis de composición química del AISI SAE 4140

Acero 4140	Si	S	Cr	Mn	Mo	Cu	C	Fe
SISA-MET	0.20-0.35	<0.040	0.20-0.35	0.75-1.00	0.15-0.25	-	0.38-0.43	97-98
sin tratamiento	1.78	0.05	0.87	0.92	0.18	0.21	0.46	95.33
Boruro nuevo	0.28	0.07	0.85	0.69	0.19	0.06	0.29	97.49
Boruro usado	36.97	0.02	0.65	0.00	0.17	0.04	0.10	61.29

## Acero CR8

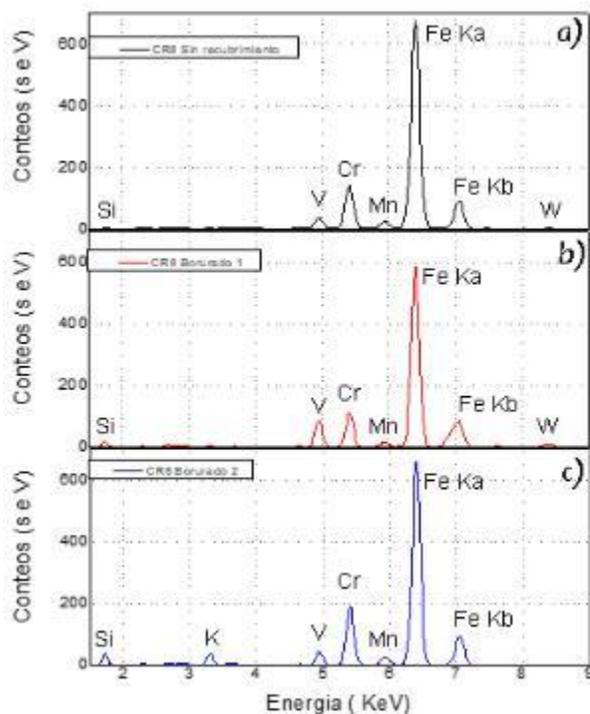


Figura 28. Composición química del acero SISA MET CR8 antes y después del tratamiento de borurización.

El acero CR8 suele tener Vanadio, Cromo y Tungsteno. Los espectros característicos de

FRX para este acero se muestran en la Figura 28, para la condición sin tratamiento y boruradas a 950°C por 5hrs, polvos nuevos y reusados. Los resultados de la prueba muestran que la composición corresponde al del acero CR8 por la cantidad de V (3.36%) Cr (9.82%) y W (2.02%) principalmente, aunque el porcentaje sea mayor al recomendado sigue estando dentro de los parámetros. Para la muestra borurada se muestra un aumento significativo en la presencia de Si (6.08%) mientras que los demás conteos varían ligeramente por la presencia de la capa endurecida de FeB. En la muestra con polvo de boro reutilizado presenta un comportamiento similar al del 4140, pero con un incremento del Si por la degradación de los compuestos del polvo.

Tabla 10. Comparación de análisis de composición SISA MET CR8

Acero CR8	%Si	%V	%Cr	%Mn	%Ni	%Mo	%W	%C	%Fe
SISA-MET	1.2	2.35	7.75	0.25	-	1.6	1.1	1.1	85.75
Sin tratamiento	3.04	3.36	9.82	0.31	0.32	1.76	2.02	2.02	78.17
Boruro nuevo	6.08	1.84	8.11	-	0.36	1.62	0.53	0.53	80.95
Boruro usado	51.58	1.10	4.93	-	0.09	1.57	0.66	0.66	39.41

## Acero M2

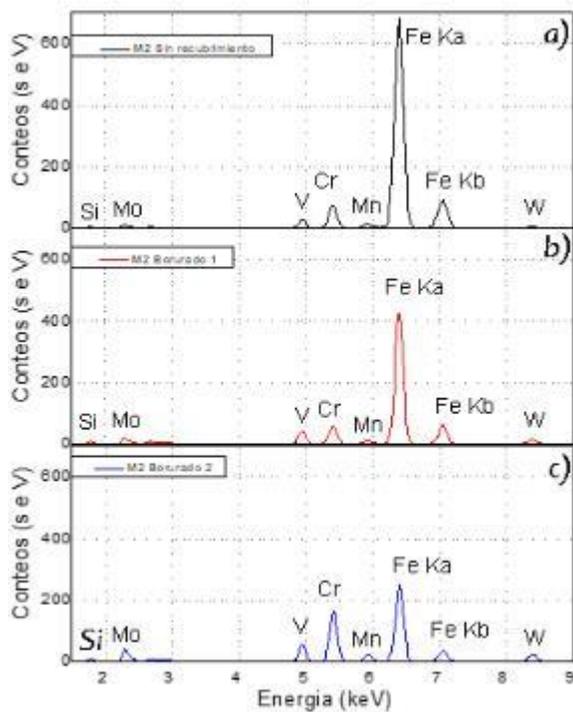


Figura 29. Composición química del acero M2 antes y después del tratamiento de borurización.

Este acero grado herramienta se caracteriza por tener Vanadio, Cromo, Molibdeno y

Tungsteno, los aspectos y características del FRX boruradas a 950°C por 5hrs, se muestran en la Figura 29, y se compara con la prueba sin tratamiento. Las pruebas realizadas a este acero muestran que es la composición química corresponde a un acero M2, por la presencia de V (2.10%) Cr (4.38%), Mo (5.27%) y W (6.78%) que están dentro de los parámetros específicos para el acero M2. En el acero con tratamiento se muestra un aumento en la presencia de Cr y una pequeña disminución en el resto de los elementos presentes en el metal ya que la capa formada con boro FeB es bastante gruesa. Para el caso del acero recubierto con sales de boro reutilizadas se observa un incremento de Si (48.98%) y de Cromo.

Tabla 11. Comparación de análisis de composición SISA MET M2

Acero M2	%Si	%V	%Cr	%Mn	%Mo	%W	%Cu	%C	%Fe
SISA-MET	0.30	2.00	4.00	0.30	5.00	6.00	-	0.85	81.55
sin tratamiento	3.50	2.10	4.38	0.33	5.27	6.78	0.10	0.88	76.55
Boruro nuevo	-	1.46	4.40	0.40	4.79	4.62	0.04	0.30	83.89
Boruro usado	48.98	0.64	2.49	0.13	4.02	2.82	0.02	0.30	40.48

## Acero T15

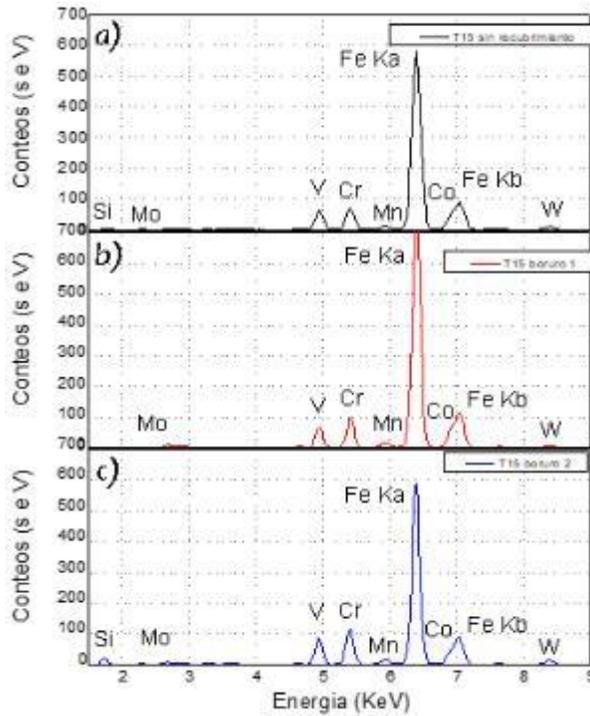


Figura 30. Composición química del acero T15 antes y después del tratamiento de borurización.

Acero grado herramienta de alta dureza que se caracteriza por tener Vanadio (V) Cromo (Cr) Cobalto (Co) y Tungsteno (W), los espectros para el acero T15 borurado a 950°C por 5hrs y sin tratamiento se muestran en la Figura 30. El FRX muestra que la composición química corresponde al del acero T15, por la presencia de W (15.81%) característico de este acero, así como por la presencia de V (5.28%), Cr (4.96%) y Co (4.41%). En el FRX de la muestra borurada se observa que el W disminuye a 10.06% en peso por la capa dura de FeB, por otro lado en la muestra con el tratamiento con sales de boro usadas, el espectro presenta características similares a las muestras anteriores con un aumento de Si al 38% y otros elementos.

Tabla 12. Comparación de análisis de composición SISA MET T15

SISA MET T15	Si	V	Cr	Mn	Mo	W	Co	Ni	C	Fe
SISA-MET	0.35	5.00	4.00	0.30	0.50	12.25	5.00	-	1.5	71.10
Sin tratamiento	3.41	5.28	4.96	0.26	0.78	15.81	4.41	0.10	1.55	63.44
Boruro nuevo	-	3.88	4.45	0.31	0.70	10.06	5.07	0.20	0.24	75.09
Boruro usado	38.00	2.41	3.24	0.14	0.64	8.27	2.91	0.11	0.12	44.16

## SS304

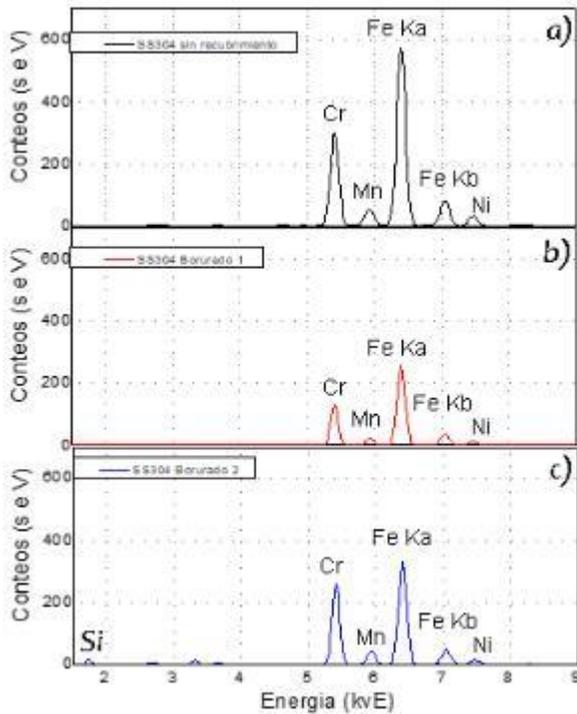


Figura 31. Composición química del acero SS304 antes y después del tratamiento termoquímico de borurización.

Acero inoxidable SS304 aleado con alto contenido de Cromo y Níquel para ser

resistente a la corrosión este acero fue endurecido con boro a la temperatura de 950°C por 5hrs. Las pruebas de FRX de la Figura 31 muestra una composición química similar al del acero inoxidable SS304, el cual tiene Cr (18.4%) Ni (8.04%) y Mn (1.07%), que están dentro de las especificaciones. En la muestra con tratamiento de cotización el FRX muestra un pico menor de cada elemento de la muestra, manteniéndose dentro de los parámetros especificados, mientras tanto que la muestra tratada con sales de boro reutilizadas los picos son ligeramente mayores que los vistos con el boruro nuevo, al igual que en las muestras anteriores existe la presencia elevada de Si (16.88%) que no es propia del material base.

Tabla 13. Comparación de análisis de composición SISA MET SS304

SS304	%Si	%P	%S	%Cr	%Mn	%Mo	%Ni	%C	%Fe
SISA-MET	-	-	-	18.00 - 20.00	2.00	-	8.00 - 12.00	<0.08	65-72
sin tratamiento	0.39	0.02	0.04	18.40	1.07	0.30	8.04	0.05	70.78
Boruro nuevo	0.17	0.01	0.83	18.15	1.00	0.31	6.81	0.08	71.98
Boruro usado	16.88	0.01	0.28	17.28	0.66	0.31	5.16	0.34	57.96

## SS316

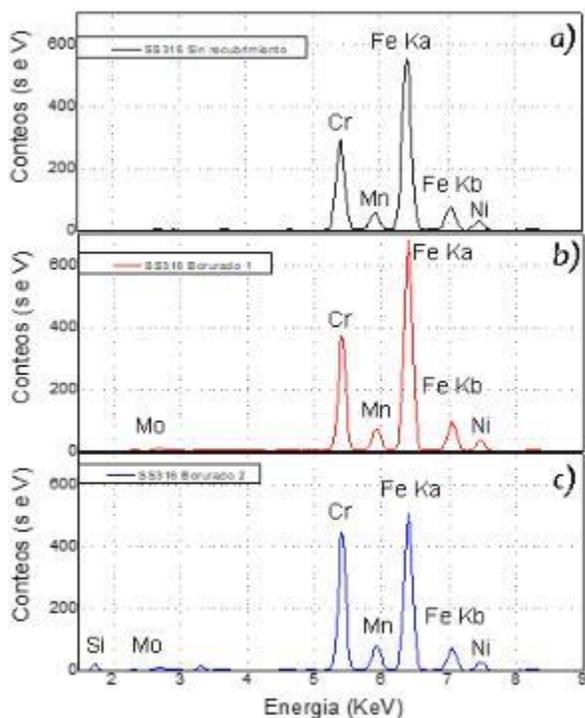


Figura 32. Composición química del acero SS316 antes y después del tratamiento de borurización.

Acero inoxidable SS316 tienen en su composición química como Níquel para

mantener su resistencia a la corrosión, es endurecido a 950°C por 5hrs con sales de boro. De acuerdo con los FRX de la Figura 32 este SS316 tiene en su composición la presencia de Cr (18.16%), Mn (1.2%) y Ni (10.25%) siendo estos elementos los característicos para este acero, en la muestra con tratamiento en sales de boro se puede observar que la cantidad de Ni (6.82%) disminuye con respecto al material sin recubrimiento esto es por la capa endurecida de FeB que se forma en la superficie del acero. La muestra con tratamiento con sales de boro reutilizadas disminuye aún más la concentración de Ni (5.33%) estando muy por debajo de la especificación, al igual que en las muestras anteriores se observa una alta concentración de Si (14.32%).

Tabla 14. Comparación de análisis de composición SISA MET SS316

SS316	%Si	%P	%S	%Cr	%Mn	%Mo	%Ni	%C	%Fe
SISA-MET	-	0.05	-	16.00-18.00	2.00-3.00	-	10.00-14.00	<0.08	64-72
sin tratamiento	0.627	-	0.05	18.16	1.2	1.4	10.25	0.07	69.54
Boruro nuevo	0.26	0.01	0.06	18.07	1.67	0.28	6.82	0.10	72.54
Boruro usado	14.32	0.01	0.07	17.89	1.32	0.28	5.33	0.14	60.26

A micrograph showing a complex metal microstructure with various phases and grain boundaries, overlaid with a large red geometric shape. The image is partially obscured by a large red shape that resembles a stylized letter 'A' or a similar geometric form, which is positioned diagonally across the page.

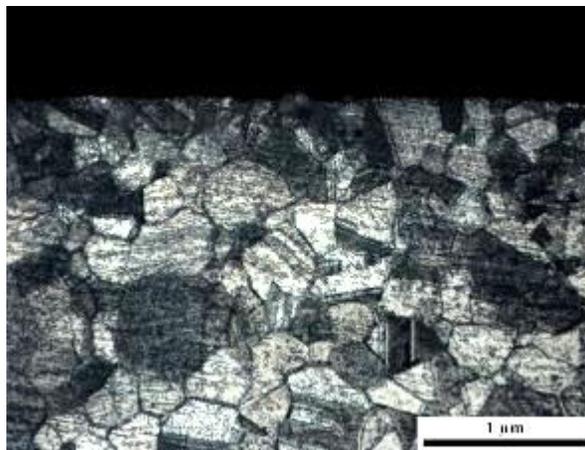
## CAPÍTULO IV

# METALOGRAFÍA Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL

## **CAPITULO IV METALOGRAFÍA Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL**

## Introducción

En este capítulo se estudia el comportamiento microestructural desde la perspectiva de un análisis metalográfico superficial, cabe mencionar que las especificaciones y características de los aceros que aquí se estudian se han descrito a detalle en capítulos anteriores. A fin de estudiar las propiedades de estos materiales de Fe-C, así como identificar el límite de grano, su estructura y morfología sin tratamiento, y para las muestras boruradas determinar el espesor de la capa endurecida por boro para cada una de las muestras estudiadas. Mediante un estudio metalográfico es posible cuantificar la penetración de los átomos de boro en la matriz del acero, al igual que las transformaciones de fase que se desarrollaron en el material de acero al exponerlo a altas temperaturas de 950°C por 5hrs. Un ejemplo del resultado de este estudio metalográfico es la imagen que se muestra en Figura 33, se observa la estructura de un acero inoxidable del tipo SS316 el cual tiene Cromo (18.24%) y Níquel (8.07%) en su composición, la estructura y tamaño de grano es muy diferente en comparación con otros aceros tal como se mostraran más adelante en este capítulo.



*Figura 33. Micrografía estructural del acero SS316 a 50X, ataque químico con agua regia a 3 minutos de exposición*

Para realizar el estudio metalográfico se requiere de seguir el siguiente procedimiento;

- Selección y extracción de muestra representativa para su estudio, estas pueden ser;
  - inspección de barras o perfiles, estas se evalúan de sus secciones longitudinales, horizontales y transversal.
  - Piezas moldeadas de hierro fundido o hierro colado, se extraen muestras de las zonas normales al plano de colada.
  - Zonas de ruptura en servicio, se extrae la muestra de la zona afectada para su evaluación.

- Materiales recubiertos, seleccionar la zona de estudio y con un corte transversal se estima el espesor y la cantidad de recubrimiento penetrado.
- Montaje de probeta
  - Este procedimiento permite que la muestra quede fija dentro de una capsula de resina para su desbaste y pulido de una de sus caras de la muestra de acero, esto se realiza tanto de forma manual como automática, evitando así la formación de bordes redondeados o caras en la superficie.
- Desbaste
  - Desbaste severo: Con lijas de SiC con grano grueso (#80, #100, #150) se desbasta por abrasión la superficie a estudiar eliminando así las imperfecciones por golpes o irregularidades ocasionados por el corte de la muestra, durante esta etapa se debe evitar presiones innecesarias para no causar distorsión o facetas irregulares en la superficie a observar, al terminar el desbaste la probeta se limpia para eliminar partículas gruesas de la abrasión.
  - Desbaste fino: Se emplean lijas de SiC con grano fino, estas se especifican en numeración conforme al tamaño del grano empleado (#240, #320, #400, #600, #800, #1200, #2400) siendo así el grano más fino para la numeración más alta.
- Pulido
  - Se realiza con el fin de eliminar las rayas o imperfecciones ocasionadas por el desbaste dejando un acabado superficial con apariencia espejo, este pulido puede ser por medio mecánico, electroquímico o químico.
  - Ataque: el ataque químico se realiza para revelar los detalles microestructurales del metal, la superficie pulida se expone directamente un reactivo asignado por la norma ASTM E 407 con un algodón embebido en dicho reactivo pasar sobre la superficie pulida o goteando el mismo sobre ella durante un tiempo del orden de segundos. Es conveniente que durante el ataque por inmersión y goteo agitar la probeta continuamente para que el reactivo se renueve y se active sobre la superficie, dando un ataque más homogéneo. Luego se limpia la probeta con agua, se enjuaga con alcohol o Éter, al termino se seca en corriente de aire caliente.

- Observación microscópica.
  - El análisis microestructural se realiza utilizando un microscopio óptico de alta resolución, para este fin se coloca la muestra de acero previamente atacada químicamente con la cara a estudiar orientada hacia la lente del microscopio para el análisis superficial, la observación de la muestra a través del lente debe mostrar el límite de grano o fases el cual se puede comparar con el de la literatura para evaluar si esta característica corresponde al tipo de acero estudiado. Si el límite de grano no se observa, se debe aplicar nuevamente el ataque químico hasta que el límite de grano o cualquier fase microestructural sea completamente clara y visible.

#### **4.1. Antecedentes de técnicas de metalografía**

Henry Clifton Sorby (1826-1908) geólogo, naturista y metalúrgico británico conocido como el padre de la metalografía, fue el primero en examinar bajo el microscopio una muestra metálica correctamente preparada en el año de 1863. La observación de metales por medio de microscopios es de aproximadamente hace dos siglos, más tardía que la de muestras biológicas, esto se debe a la costosa preparación que requieren las mismas [26].

La metalografía es la rama de la metalurgia que estudia la estructura de un metal-aleación y la relaciona con la composición química, con las propiedades mecánicas y físicas [27].

El estudio se utiliza para determinar las propiedades estructurales de los metales, tomando en consideración la estructura que tiene el material, como puede ser la forma y límite de grano, presencia de fases, precipitados que son capaces de ejercer gran influencia sobre la dureza, resistencia a la tracción, resiliencia, fatiga, etc., los cuales pueden ser modificados por los tratamientos térmicos o conformación mecánica. Para el análisis de la estructura de un material se utilizan aumentos que van desde 50X hasta los 1000X mediante un microscopio óptico. Por lo que, el análisis metalográfico se realiza sobre una muestra pulida del material a estudiar y posteriormente es atacado con un reactivo químico que revela la estructura del material (norma ASTM E 407) cada muestra tiene un tiempo máximo y mínimo de exposición, esto con el fin de observar la estructura del material. Así se puede definir que cada constituyente metalográfico está compuesto por un gran número de cristales, que agrupados constituyen el grano metalúrgico. Los bordes del grano son atacados con mayor intensidad y se denominan límite de grano, siendo estos sitios de alta energía [27], para posteriormente ser observados en un microscopio óptico.

Los metales son materiales confinados por una estructura policristalina, este tipo de materiales están compuestos por una serie de pequeños cristales con orientación diferente, los cuales se conocen convencionalmente como granos. Cada tipo de grano desde su concepción obtiene diferentes características físicas, por ejemplo, la orientación de crecimiento, forma, y textura, es decir la rugosidad en la superficie [28].

## 4.2. Procedimiento de desbaste y pulido

El desbaste, es la técnica de remover material de la superficie mediante abrasión mecánica con el fin de eliminar la mayor cantidad de imperfecciones superficiales esto se realiza con ayuda de diferentes grados de lijas abrasivas.

Las lijas abrasivas son enumeradas o clasificadas de acuerdo con el tamaño del grano, siendo los números más pequeños para los granos más gruesos que sirven para desbaste brusco del material en tanto que, a alta numeración el tamaño de grano es más fino, el grano más fino se utiliza para acabados superficiales con apariencia a espejo.

Existen diferentes tipos de lijas abrasivas que se emplean para diferentes acabados estas son [29]:

- *De carburo de silicio (SiC). Es un grano delgado, anguloso, quebradizo y baja durabilidad. Se utiliza principalmente para el lijado de materiales sólidos y tenaces como: vidrio, fundición gris, piedra, mármol, lacas, cerámica, titanio, goma, plásticos, fibra de vidrio, etc.*
- *De óxido de aluminio (corindón  $Al_2O_3$ ). Es un grano, redondo, sin aristas agudas, tenaz y de alta durabilidad. Es apropiado para el lijado de materiales de virutas largas, como el metal y la madera. También son indicadas para el lijado de paredes con superficies rugosas.*
- *De corindón de circonio (Zr). Es un grano muy uniforme, muy tenaz y muy alta duración. Debido a su gran tenacidad, el corindón de circonio es excelente para lijar aceros inoxidable en particular.*

Para realizar el desbaste se utilizan diferentes grados de lijas;

Por ejemplo, lija de SiC grado entre #50-#100 para el primer desbaste brusco. El lijado se hace en una sola dirección, conforme se cambia el grano de la lija se orienta  $90^\circ$  la muestra, esto se realiza hasta que las líneas realizadas con la lija anterior desaparezcan, dejando así las nuevas rayas realizadas con la lija superior, siendo estas más finas este procedimiento se ilustra en la Figura 34.

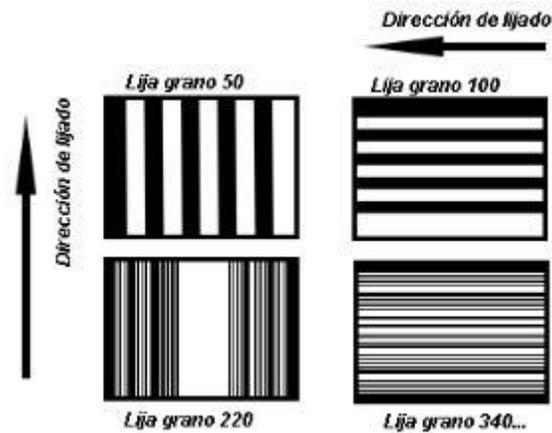


Figura 34. Dirección de lijado para desbaste superficial.

Las primeras dos lijas de grano grueso se utilizan de forma manual, las lijas subsecuentes son más finas, la secuencia de granos a emplear son #220, #340, #400, #600, #800, #1200 y #2400, para llegar al pulido con la lija grado #4000.

Para la optimización del proceso de lijado se puede utilizar una pulidora, como la que se muestra a continuación en la Figura 35.



Figura 35. Pulidora de disco rotatorio, marca Le Cube.

En esta pulidora se colocan diferentes tipos de lijas en el disco rotatorio de aproximadamente 8 pulgadas de diámetro, dependiendo del proceso que se requiera, se puede graduar la velocidad. Tiene además un flujo de agua en cual funciona como lubricante y mejora el acabado superficial. En la Figura 36 se muestran las superficies que se pulirán para las muestras de acero boruradas y sin borurizar.

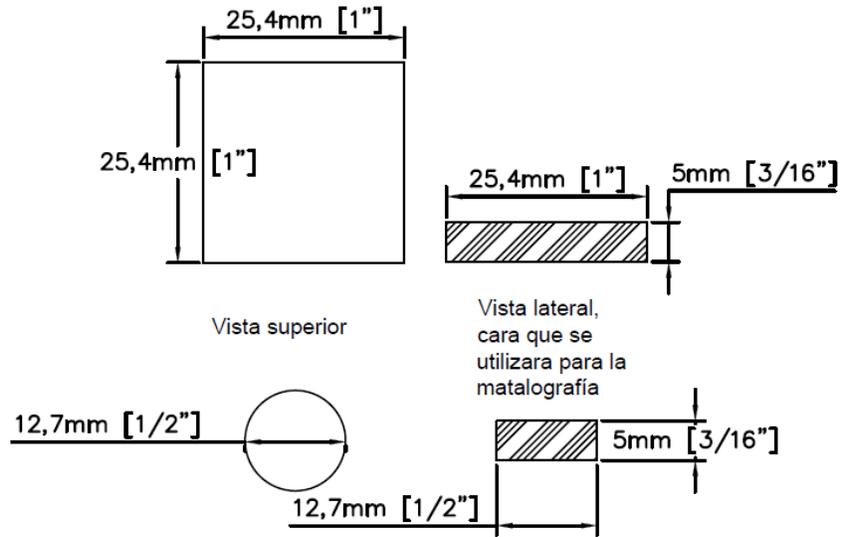


Figura 36. Selección de área para el estudio metalográfico.

El diseño experimental contempla el desbaste y el pulido de 3pz por tipo de material a estudiar, el acabado debe de ser hasta tener una apariencia tipo espejo, es decir con la menor cantidad de rayas posibles para realizar la micrografía, de igual forma se desbastará y se pulirá una de las caras laterales de cada muestra para efectos de comparación con el material de referencia con el que se tiene el recubrimiento de boro.

Adicionalmente se pulirán una de las caras laterales de cada uno de los materiales esto con el fin de evaluar la capa de boruro formada, ver más detalles en el CAPÍTULO II, esto se realiza también en las muestras sin borurizar para efectos de comparación.

### 4.3. Preparación de reactivos para ataque químico

Los reactivos es una sustancia o compuesto químico que genera una reacción química en contacto con otro compuesto [30], el uso que se le da a un reactivo en este contexto es en los ataques químicos para el revelado de la microestructura de los materiales de acero. El ataque químico se realiza sobre la superficie del material a estudiar mediante un ataque químico que se realiza con un reactivo (ácido) específico para el material de acero. Los reactivos empleados en el revelado del tamaño de grano y la microestructura se especifica en la norma E 407-07 “Standard Practice for Microetching Metals and Alloys”.

Para los aceros inoxidable (aleaciones de Ni-Cr) el reactivo #147 (Agua regia se utiliza para sevelar su microestructura) se prepara con 20ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y 80 ml de ácido clorhídrico (HCl), la exposición es desde 5 a 30 segundos.

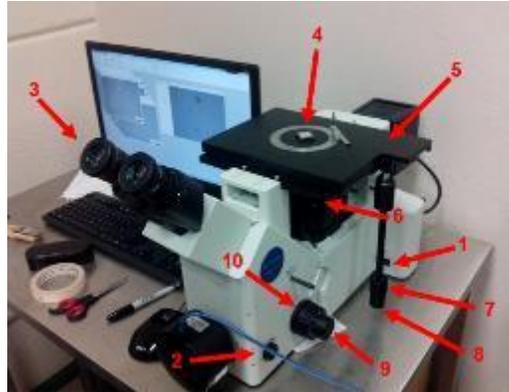
Mientras que, para revelar la microestructura de los aceros grado herramienta (aleaciones hierro-carbono (Fe-C)) se utiliza el reactivo #74 (Nital) 100ml de etanol al 95% y 5ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Este reactivo se utiliza principalmente para aceros al carbono de baja aleación, requiere pocos segundos de ataque hasta poco más de 1 minuto dependiendo de los elementos de aleación, este debe de desecharse después de su utilización, la norma indica no almacenar. De acuerdo con la Tabla 14 el ataque químico se realiza conforme a la experiencia experimental.

Tabla 15. Ataque químico para revelado de la estructura, en aceros conforme el tipo de acero

Acero	Reactivo químico
T15	Agua regia (20ml $\text{HNO}_3$ + 80ml HCl)
SS304	
SS316	
CR8	Nital (100ml etanol + 5ml $\text{HNO}_3$ )
M2	
4140	

Tomar en cuenta que la exposición para el ataque químico es de tan solo unos pocos segundos ya que, si estos son expuestos por más tiempo, los metales se sobre atacan (oxidación) y no se aprecia la estructura que estos tienen. Para prevenir que los metales se sobre ataquen, la exposición se realiza progresivamente de acuerdo con en la siguiente relación: 1s, 3s, 5s, 7s, 10s y 15s, para los aceros 4140, CR8, M2 y T15. En el caso de los aceros inoxidable se deja un minuto, 2 minutos y 2:30 minutos para que el revelado sea uniformemente.

Para observar el límite de grano y los detalles microestructurales (fases y precipitados de carburos) al realizar el ataque químico se utiliza un Microscopio Metalográfico tipo Invertido de la marca Olympus GX51, tal como el que se muestra en la Figura 37.

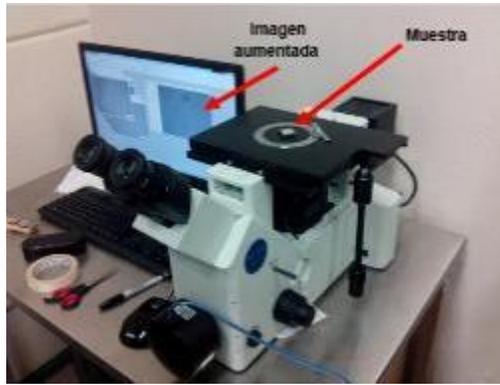


*Figura 37. Microscopio metalográfico invertido para el analisis microestructural.*

Partes del Microscopio Metalográfico Invertido:

- 1- Interruptor de encendido.
- 2- Perilla control de iluminación: Controla la cantidad de luz que emite hacia la muestra.
- 3- Tubo de observación binocular.
- 4- Platina: Sobre ella se colocan las probetas a observar.
- 5- Portador del espécimen: Base sobre la que se encuentra la platina.
- 6- Puente giratorio: Contiene el objetivo (lentes de aumento). El cual tiene 4 lentes con aumentos de 5x, 10x, 20x y 50x.
- 7- Control de movimiento en Y: Posiciona el portador del espécimen en el eje Y.
- 8- Control de movimiento en X: Posiciona el portador del espécimen en el eje X.
- 9- Perilla de ajuste fino: Ajuste de imagen fino.
- 10- Perilla de ajuste grueso: Ajuste de imagen grueso.

La descripción del funcionamiento del Microscopio Metalográfico Invertido no es objeto principal de estudio en esta investigación. La imagen de la Figura 38 se observa que al colocar la muestra en la platina la intensidad del haz de luz irradia la muestra permitiendo observar la imagen de la estructura con y sin recubrimiento de boro, analizando así la penetración del boro a la matriz del acero y así se puede evaluar como son los detalles microestructurales de los diferentes aceros estudiados.



*Figura 38. Colocación de muestra y vista previa del aumento.*

## 4.4. Resultados de análisis metalográfico

### 4.4.1. Análisis metalográfico de los aceros con/sin tratamiento termoquímico

Las micrografías inspeccionadas muestran el tamaño y forma del grano, así como los microconstituyentes que cada uno de los aceros puedan tener. Empleando un diagrama de fases como el de Fe-C es posible predecir y cuantificar las fases presentes en cada acero de acuerdo con la composición, es decir, que el contenido de carbono es uno de los principales elementos de aleación y que indica la trayectoria de los cambios de fases que ocurren durante su enfriamiento. Se recuerda que en el primer capítulo se describen las cualidades estructurales y propiedades mecánicas en función de los elementos de aleación que contienen los aceros propuestos a estudio, así como sus principales usos en la industria de la manufactura.

En este sentido, a continuación se muestran y se describen los resultados obtenidos del análisis metalográfico para los aceros propuestos a estudio. Estas Figuras muestran 3 condiciones superficiales, de izquierda a derecha, las muestras de acero sin tratamiento (en su forma de recibido), indicada por la letra (a), muestras de acero boruradas (recubrimiento de Fe/FeB o Fe/Fe<sub>2</sub>B con sales de boro nuevas) letra (b) y finalmente para borurización de aceros con el reuso de las sales de boro, identificada con la letra (c) los cuales se presentan en este esquema para identificar los detalles microestructurales y de comparación.

#### **Caso 1: Acero AISI-SAE 4140 (0.35%Si, 0.35%Cr, 1%Mn, 0.25%Mo, 0.43%C)**

El acero AISI-SAE 4140 para las muestras tratadas con sales de boro usadas de acuerdo con la Figura 39(a) el acero 4140 sin tratamiento muestra una estructura fina, las zonas oscuras se identifican como ferrita (Fe- $\alpha$ ) y las zonas blancas perlita (mezcla eutéctica de Fe- $\alpha$  y Fe<sub>3</sub> $\mu$ ) [31] de acuerdo a diagrama de fases en equilibrio Fe-C.

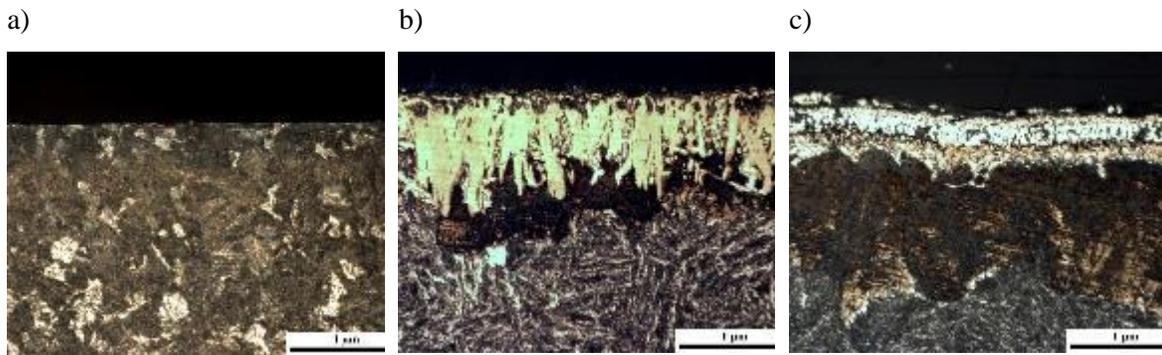


Figura 39 Microestructura del acero AISI-SAE 4140 a 50X a) sin recubrimiento b) borurado con polvo nuevo c) borurado con polvo usado.

Así mismo en la Figura 39(b) se muestra la metalografía del acero 4140 con tratamiento termoquímico usando sales de boro nuevas, la estructura de la capa de boro tienen forma dentada, penetrando en la interfaz del acero por difusión. En tanto para la muestra borurada con las sales de boro de reusó (Figura 39c) se muestra un incremento en el contenido de carbono y la presencia de alto silicio esto se determinaron por FRX, y eso es asociado a que las sales de reusó no tienen el 100% de boro por difundir, otros elementos como el silicio es el que se difunde, como se observa en la Figura 39(c) la penetración del boro en la interfaz del material es mínimo, esto se debe a que la presencia del boro se ve disminuida por el primer tratamiento previamente realizado, quedando solo la presencia del silicio y un poco de boro.

Nótese que en la muestra borurada con sales nuevas el grano es más grueso, también se observa que la penetración del boro por la difusión en el material de acero es de forma del tipo aserrado, las diferencias de penetración se debe a la habilidad del boro a difundirse en ciertas zonas activas de la matriz del acero. En el caso del tratamiento con polvo de boro de reusó crece irregularmente y sin forma, por lo tanto la superficie de la muestra de la Figura 39(c) presenta menor espesor de capa difusa y zonas sin recubrir, por la ausencia de átomos de boro, lo que resulta un recubrimiento inapropiado.

Para la determinación del espesor de la capa de boro en la matriz de acero se obtiene a través de un promedio de medidas a lo largo de la superficie de la capa de boro hacia lo largo de cada pico de acuerdo con las micrografías, el valor medido se estima por estadística de los datos tal como se muestra en la Figura 40 para el acero 4140.

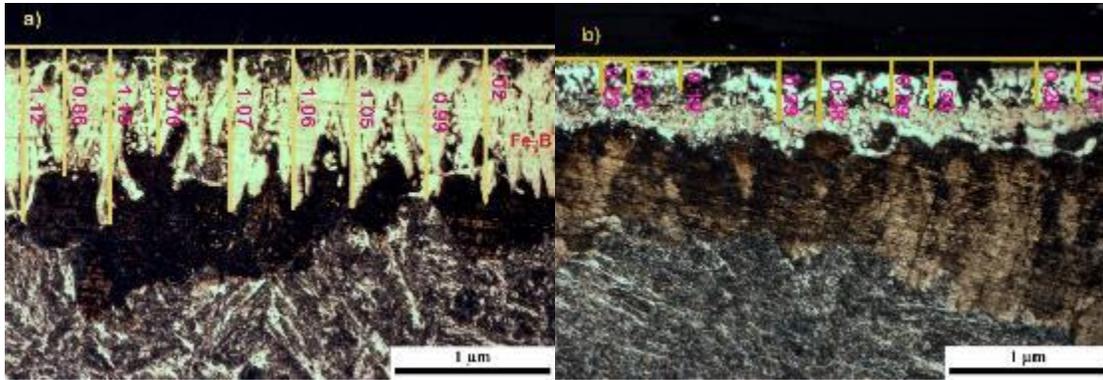


Figura 40. Espesor de la capa de boro en el acero 4140, a) tratamiento con sales nuevas b) tratamiento con sales usadas.

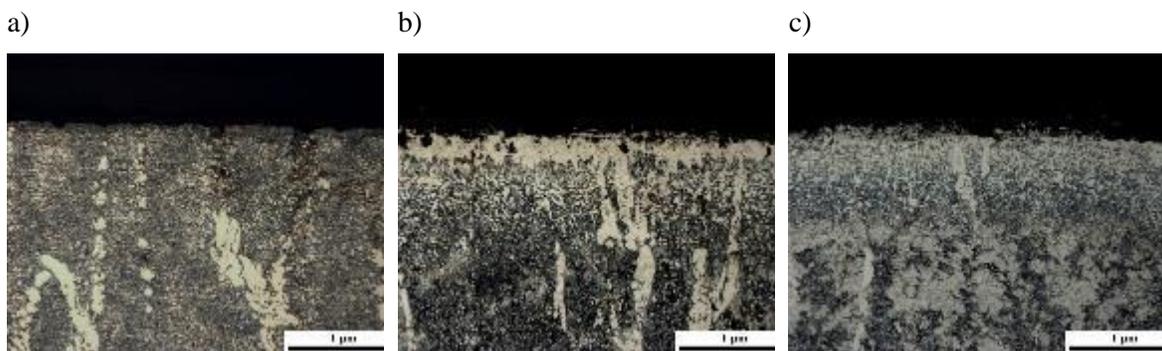
En este sentido, mediante un promedio de las mediciones se tiene que la penetración del boruro en el acero 4140 tratado termoquímicamente con sales de boro nuevas Figura 40(a), es de  $1.002\mu\text{m}$  además de tener una zona de difusión muy marcada, mientras que la penetración del boruro al reutilizar las sales de boro, Figura 40(b) resulta de  $0.282\mu\text{m}$ , esto se puede apreciar a simple vista al igual que su zona de difusión, ya que la penetración de boro fue más profunda en la utilización de las sales nuevas en el acero en cambio para el polvo reciclado por la falta de moléculas de boro se presenta menor espesor de capa.

En lo mostrado en el CAPÍTULO II, podemos decir que el tipo de capa formada en el material de acero 4140 es del tipo E formada principalmente por  $\text{Fe}_2\text{B}$ , dado que la penetración de boro en el material de acero es de forma dentada y que no se observa la formación de  $\text{FeB}$ .

**Caso 2: Acero SISA-MET CR8 (1.20%Si, 2.35%V, 7.75%Cr, 0.25%Mn, 1.60%Mo, 1.10%W, 1.10%C)**

El CR8 es un acero del tipo herramental y es considerado como una mejora al acero D2, el CR8 es manufacturado únicamente por SISA-MET para dar servicio a la industria que requiere condiciones de fuerza, alta resistencia al desgaste por la aleación de los compuestos Vanadio, Tungsteno, Molibdeno y Cromo.

En la Figura 41 se muestran los detalles microestructurales del acero CR8 borurado y sin tratamiento, puede observarse que la estructura es similar entre sí, siendo en la muestra sin recubrimiento (Figura 41a) donde se nota una colonia uniforme de precipitados blancos que se relacionan a carburos de vanadio, tungsteno y cromo [31].



*Figura 41 Microestructura del acero SISA-MET CR8 a 50X a) sin recubrimiento, b) borurado con polvo nuevo, c) borurado con polvo usado.*

Las Figuras 41(b) y 41(c) muestran a detalle la formación de una capa de boro para el caso del acero borurado con sales nuevas la película es más gruesa que con el polvo de reúso.

Es posible observar que la capa de boro se une con los precipitados de carburo formados en la matriz del acero, siendo más notoria esta unión en las muestras de acero en las que se utiliza las sales de boruro nuevas. También se puede observar que la capa que se forma es más gruesa y es del tipo F siendo una única capa de  $Fe_2B$ , y la zona de difusión muy marcada, teniendo un espesor de  $0.3775\mu m$ , sin embargo la capa de boro resulta con muy poca penetración en el material de acero CR8 con el tratamiento utilizando sales de reúso tal como se muestra en la Figura 42(b), el cual tiene un espesor de  $0.2706\mu m$ . Estos resultados indican que las muestras boruradas con sales nuevas son mejores y la unión con las zonas de carburo es mucho mejor.

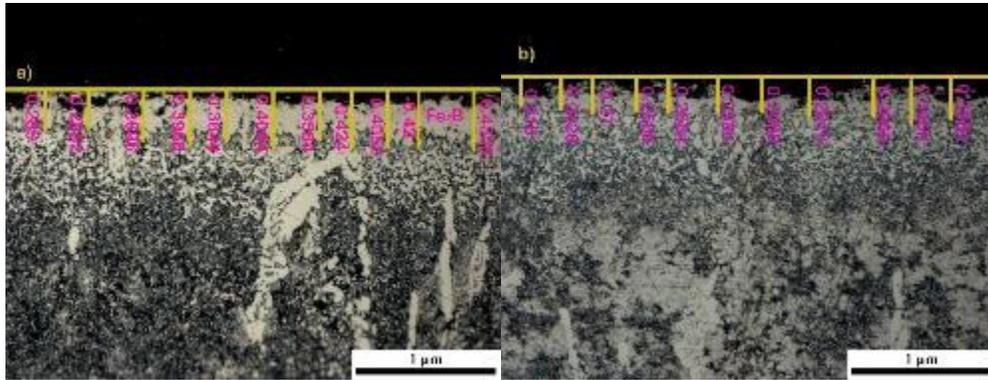


Figura 42. Espesor de capa de boro en acero CR8; a) tratamiento con sales nuevas, b) tratamiento con sales usadas.

**Caso 3: Acero SISA-MET M2 (0.30%Si, 2%V, 4%Cr, 0.30%Mn, 5%Mo, 6%W, 0.85%C)**

El acero M2 es fabricado por SISA-MET es un acero grado herramienta y aleado con tungsteno al 6%, molibdeno al 5%, cromo al 4% y vanadio al 2% principalmente, estos elementos le proporcionan gran tenacidad y buena resistencia al desgaste. En la Figura 41 se muestra la micrografía para el acero SISA M2 sin tratamiento y borurado.

La estructura del acero M2 típicamente presenta carburos de W, Mo y Cr que se encuentran distribuidos homogéneamente y se distinguen por una fase blanca formando grupos los cuales se pueden confundir con cementita que es de tonalidad clara, pero esta no se encuentra agrupada. En la Figura 43(a) se puede observar la concentración de carburos en la parte inferior de la microestructura, mientras que en la parte superior se observa la cementita, y en las partes con tonalidad más oscuras se identifica la perlita [31].

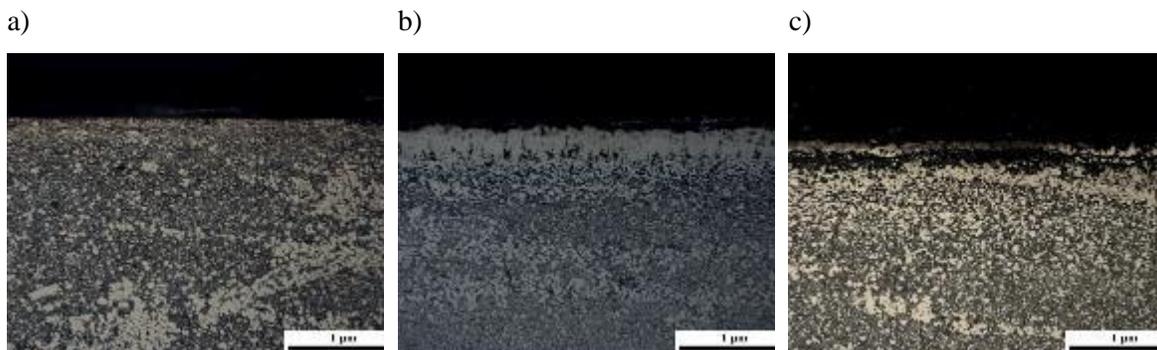


Figura 43. Microestructura del acero SIA-MET M2 a 50X; a) sin recubrimiento, b) borurado con polvo nuevo, c) borurado con polvo usado.

En la muestra de acero M2 la capa de boro formada con sales nuevas Figura 44(a) es de tipo B siendo una capa de dos fases  $Fe_2B$  y  $FeB$  y teniendo un espesor de  $0.7436\mu m$  siendo muy clara la difusión

de la capa de boro con el material formando carburos en la superficie de este, mientras que para la muestra de acero tratada con sales de boro de reusó (Figura 44b) es de  $0.1602\mu\text{m}$  siendo en su mayoría carburos en la superficie del material. Demostrando una vez más que el tratamiento termoquímico es mejor al usar sales de boro nuevas, por la alta disponibilidad de átomos de boro que difunden en la matriz de acero.

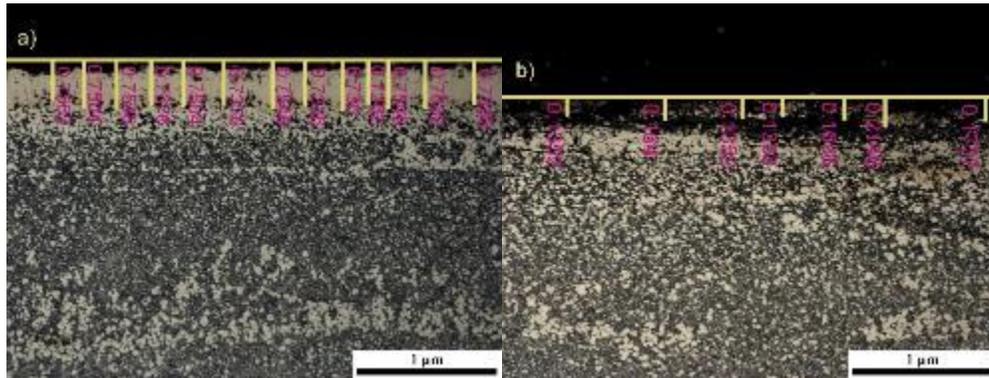


Figura 44. Espesor de capa de boro en acero M2; a) tratamiento con sales nuevas, b) tratamiento con sales usadas.

#### **Caso 4: Acero SISA-MET T15 (5%V, 4%Cr, 0.30%Mn, 5%Co, 12.25%W, 1.5%C)**

El acero SISA T15 es un acero al tungsteno con alto contenido de vanadio y es fabricado para desempeñarse en condiciones donde se requiere excelente resistencia a la abrasión, que lo hacen ideal para herramientas de corte de material difícil de maquinar.

En la Figura 45 (a) se observa la muestra de acero SISA T15 sin tratamiento, en el cual tiene una estructura completamente diferente a los aceros anteriores, la cementita y los carburos de W, V y Cr no se logran distinguir a simple vista unos de otros, esto porque los carburos no se encuentran agrupados como en los aceros anteriores, sino más bien se encuentran dispersos y distribuidos de forma más fina por todo el material, dándole una resistencia mayor al resto de materiales de acero. En la Figura 45 (b) se observa la muestra de acero borurado con sales de boro nuevas.

Mientras que, en la Figura 45(c) se muestra la micrografía del acero borurado con sales de boro reutilizado, resulta un caso similar al de la muestra de la figura 45(b) en la cual la cantidad de zonas claras se ven aumentadas pero en este caso, estas zonas los carburos son más finos y dispersos uniformemente, de igual forma no se puede apreciar los carburos de forma visual.

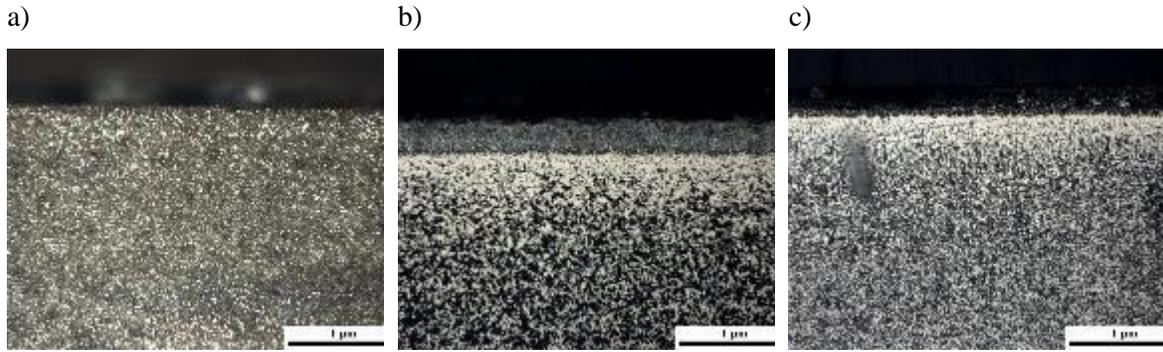


Figura 45. Microestructura del acero SISA-MET T15 a 50X; a) sin recubrimiento, b) borurado con polvo nuevo, c) borurado con polvo usado.

En la muestra de acero T15 con tratamiento utilizando sales de boro nuevas que se observa en la Figura 46a) se puede apreciar una capa de boro formada con un espesor de  $0.5350\mu\text{m}$ , la cual es un tipo de capa estilo L la cual está formada principalmente por FeB y una capa muy delgada de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , la cual se puede perder a simple vista por la acumulación de carburos en la superficie. En la figura 46b) se puede observar la muestra de acero con tratamiento usando sales de boro de reusó, en esta muestra el espesor de la capa formada es de  $0.4808\mu\text{m}$  esta resulta más delgada dificultando su presencia a simple vista en la superficie, ya que es de un color más oscuro, en la superficie del material la capa de boro formada es principal mente de FeB y debajo de esta no hay formación de  $\text{Fe}_2\text{B}$  dado que se han perdido moléculas de boro, la parte más clara en la superficie del material es principalmente carburos de tungsteno o de carburos de cromo por la composición del acero.

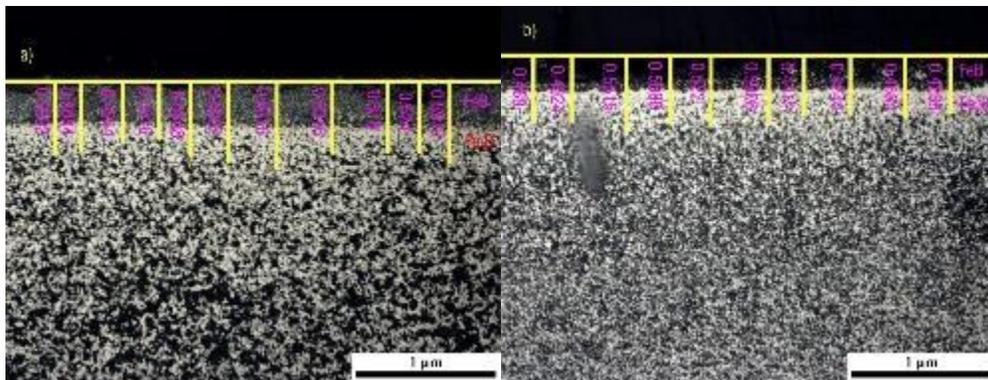


Figura 46. Espesor de capa de boro en acero T15; a) tratamiento con sales nuevas, b) tratamiento con sales usadas.

### Caso 5: Acero inoxidable SS304 (20%Cr, 2%Mn, 12%Ni, 0.08%C)

El acero inoxidable SS304 tiene una composición de Cr 20%, Ni 12%, lo que lo hace tener cualidades especiales a los aceros inoxidables, como la resistencia a la corrosión, en la Figura 47(a) muestra a detalle un límite de grano muy marcado de forma equiaxial. Mientras que la Figura 47(b) muestra el resultado después de ser tratado con las sales de boro nuevas se observa una estructura muy diferente al acero sin recubrimiento. El tamaño de grano es más notorio debido al crecimiento de la capa de boro, la cual penetra a través de la estructura austenítica, se observa claramente la penetración del boro a través de la interfaz del material, siendo así una capa bien definida de boro compuesta por  $Fe_2B$ , FeB y la zona de difusión, no obstante su estructura como tal no cambia. La Figura 47(c) se refiere al resultado con sales de boro usadas, se puede observar que la penetración del boruro en el acero es menor y el color de este cambia, la cantidad de boro en las sales es inferior y por ello no se tienen las mismas características en él.

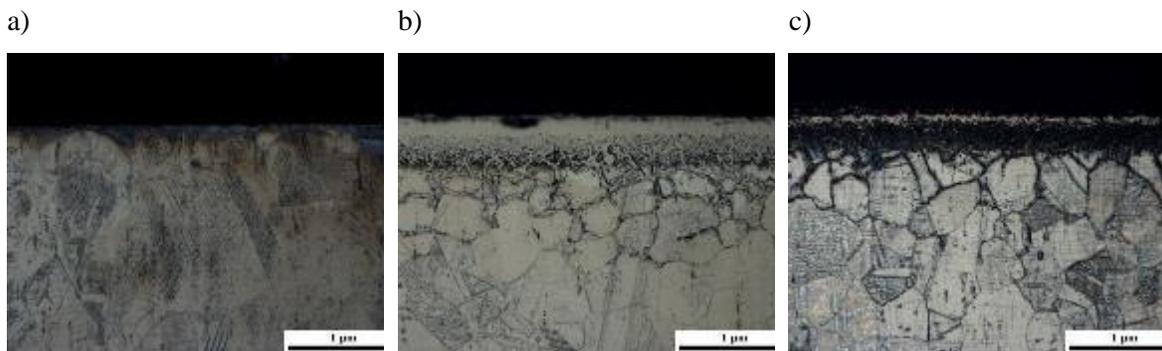


Figura 47. Microestructura del acero inoxidable SS304 a 50X; a) sin recubrimiento, b) borurado con polvo nuevo, c) borurado con polvo usado.

La muestra de acero en la Figura 48(a) muestra el acero inoxidable SS304 con tratamiento usando sales de boro nuevas, en la cual se puede apreciar la capa de boro y tiene un espesor de  $0.2218\mu m$  siendo esta capa de tipo F o tipo M, debajo de la capa de boro se encuentra la zona de difusión, en esta se puede observar que el boro penetra a través de la interfaz del material, llegando a penetrar bastante en la interfaz del material, sin embargo en la Figura 48(b) se puede observar la muestra de acero con tratamiento usando sales de boro de reusó en la cual la capa de boro es de un espesor de  $0.1344\mu m$  esta es de tipo F, en la zona de difusión se puede observar un tono más oscuro este es debido a la cantidad de silicio en el polvo de boro, este penetra a través de la interfaz del material.

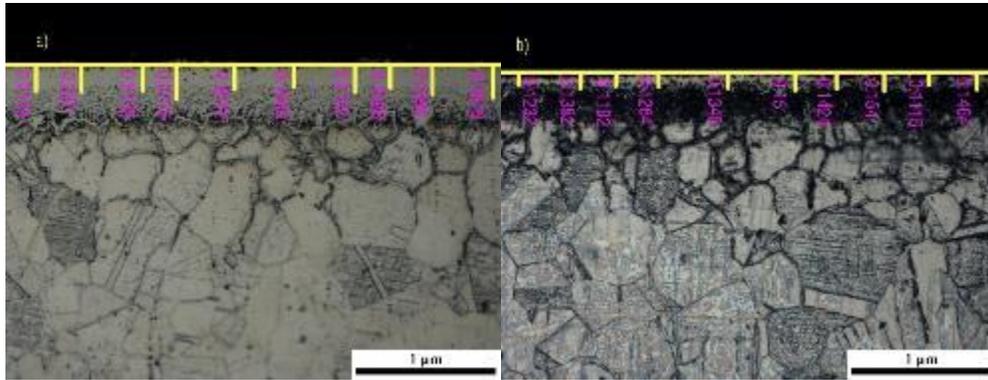


Figura 48. Espesor de capa de boro en acero SS304; a) tratamiento con sales nuevas, b) tratamiento con sales usadas.

### Caso 6: Acero inoxidable SS316 (18%Cr, 3%Mn, 14%Ni, 0.08%C)

El acero SS316 es un acero inoxidable con propiedades parecidas al SS304, sin embargo, este acero tiene una mayor cantidad de níquel (14%) y una menor de cromo (18%) en su composición, por lo cual su estructura es diferente al acero SS304. En la Figura 49(a) se observa el límite de grano con mejor claridad, y tiene un tamaño de grano similar al acero sin tratar. En la Figura 49(b) se puede observar el acero borurado con sales nuevas, el material sufre cambios en su estructura por las altas temperaturas a las cuales fue sometido, el límite de grano cambia y este es de menor tamaño y se observa de forma equiaxial, al igual que en el acero SS304 el borurado penetra a través de la interfaz del acero y la capa de boro que se forma en la superficie, se observa claramente además de ser más delgada.

Finalmente en la Figura 49(c) se puede apreciar como la capa de boruro de hierro es más oscura y la penetración en el material es menor, el límite de grano es muy similar a la Figura 49(b)

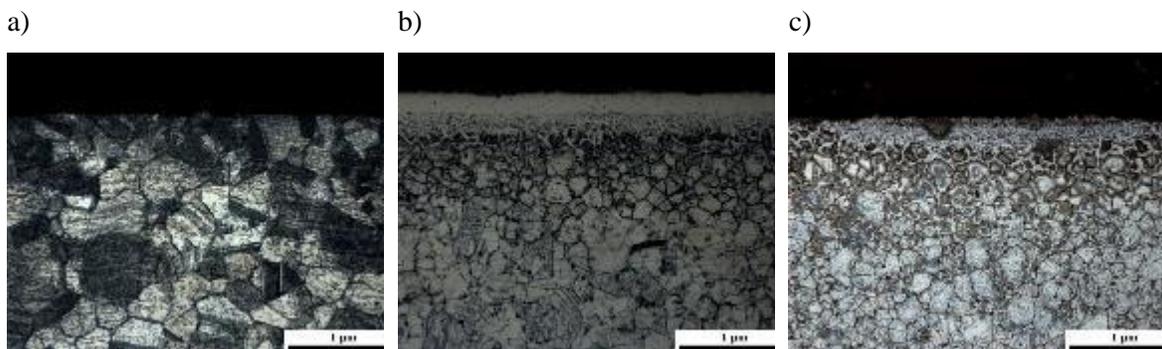


Figura 49. Acero SS316 sin recubrimiento a), con borurización con sales nuevas b) y con sales reutilizadas c) a 50X.

En la Figura 50(a) se puede observar la muestra de acero usando las sales de boruro nuevas, es de  $0.254\mu\text{m}$  siendo de tipo D esta tiene una capa muy fina de  $\text{Fe}_2\text{B}$  mientras que la capa más gruesa y la que se ve a simple vista es de  $\text{Fe}_2\text{B}$  además se puede observar que la zona de difusión el boro penetra a través de la interfaz del acero llegando más profundo y modificando la estructura de esta a de más de la exposición del material a altas temperaturas. En la Figura 50(b) se puede apreciar la muestra de acero con tratamiento usando sales de boro de reusó, en esta muestra la capa de boro es muy delgada teniendo un espesor de  $0.1058\mu\text{m}$  siendo de tipo F pero casi imperceptible, principalmente formado por  $\text{Fe}_2\text{B}$  la zona de difusión es menos a la de la muestra de la Figura 50(a).

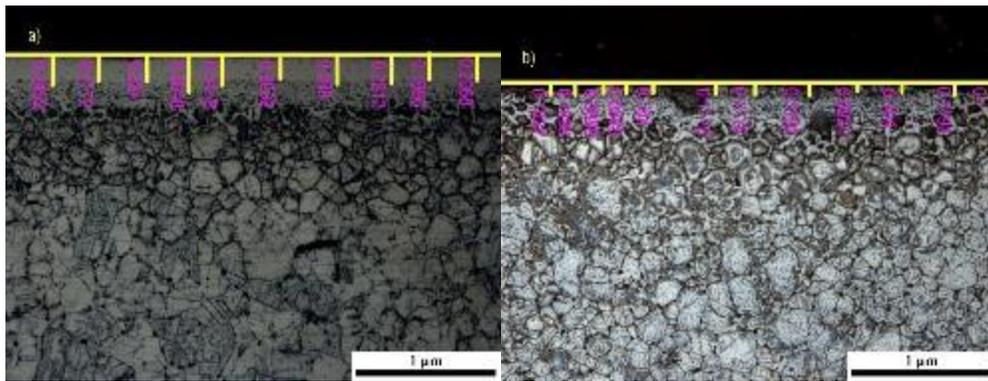
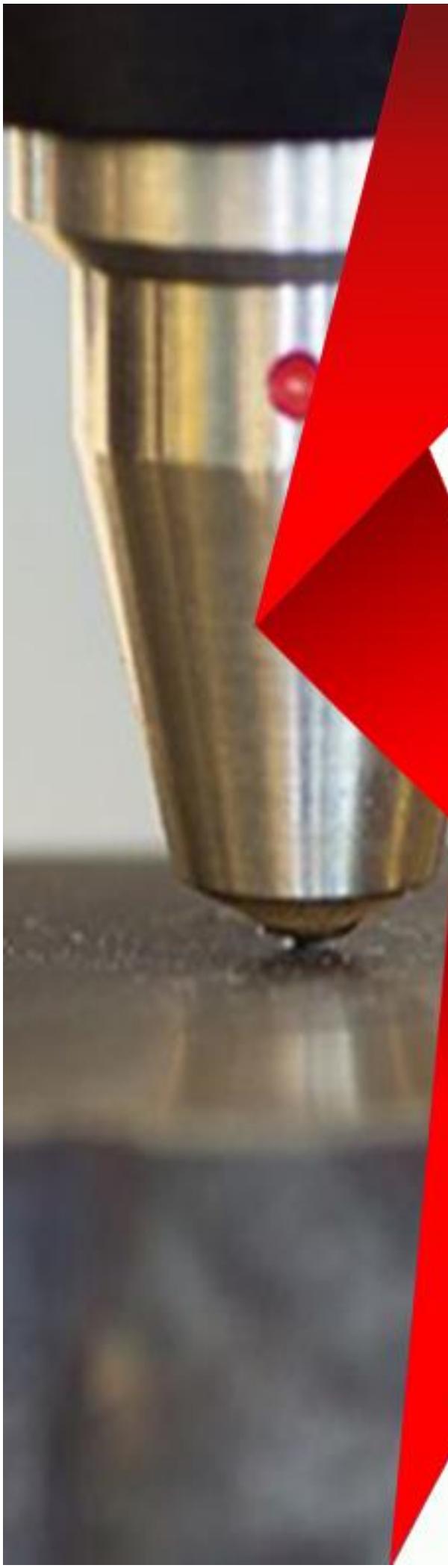


Figura 50. Espesor de capa de boro en acero SS316; a) tratamiento con sales nuevas, b) tratamiento con sales usadas.



# CAPÍTULO V

## DUREZA SUPERFICIAL

## **CAPITULO V DUREZA SUPERFICIAL**

## **Introducción**

La dureza es una de las propiedades que se desean aumentar en los materiales de aceros, lo que indica el grado de desgaste, y se relaciona con el rendimiento mecánico, el tiempo de vida en servicio industrial. Los métodos más comunes de evitar el desgaste por fricción es el uso de sustancias que disminuyan el contacto entre las superficies de los metales por ejemplo grasas o aceites, o modificando la estructura o formando un recubrimiento duro en la superficie para aumentar la dureza por medio de tratamientos térmicos o termoquímicos, cambiando así la estructura y/o la composición química de la superficie para mejorar sus propiedades mecánicas y superficiales. Estos tratamientos pueden ser el cementado (tratamiento termoquímico de endurecimiento superficial del acero), nitrurado (tratamiento superficial con mejores cualidades que el cementado), templado (mejora las cualidades de dureza por cambios de estructura del acero) o revenido (después del temple para conservar las cualidades de dureza y tenacidad) entre otros.

Siendo así la dureza parte fundamental de este estudio ya que se relaciona directamente con el tiempo de vida útil y desempeño de los aceros en la industria. Esta investigación evalúa el comportamiento mecánico de algunos aceros (4140, CR8, M2, T15, SS304, SS316) después de ser expuestos a una reacción termoquímica de 950°C por 5hrs para formar un recubrimiento de boro endurecido por borurización, y evaluar los cambios en dureza mediante el ensayo Vickers.

### **5.1. Antecedentes de los ensayos de dureza**

Antes las formas básicas de ensayos de dureza, como las practicas simples del rayado fueron efectivas para las necesidades de la época. Algunas de las formas más recientes de las pruebas como el rayado de una barra metálica datan alrededor de 1722. Estas pruebas se basaron en una barra de acero que se le aumentó su dureza de extremo a extremo. El nivel al que el material que se ensaya puede formar un rayado en la barra que se considera un factor determinante en la dureza de las muestras metálicas. Posteriormente, en 1822, se practicaban otras formas de ensayo de dureza que incluían rayar/penetrar superficies de material/muestra con un diamante y medir el ancho de la línea resultante, una prueba que fue conocida como la escala de Mohs. En algunos procesos industriales este método todavía se utiliza hoy en día. La escala de Mohs lista al menos diez minerales, ordenados desde el más duro 10 (diamante) hasta el más suave 1 (talco) [32]. Cada mineral puede rayar los que están por debajo de él en la jerarquía de la escala. Cabe notar que la escala de Mohs no es lineal; La diferencia de dureza entre 9 y 10 es significativamente mayor que entre 1 y 2. Para poner la escala de Mohs en perspectiva, un ejemplo práctico es el acero de grado herramienta endurecido que se califica aproximadamente entre 7 u 8 en la escala de Mohs. Durante los 75 años posteriores, se introdujeron otras versiones más refinadas de la prueba de rayado incluyendo microscopios integrados, escenarios y aparatos de diamante que aplicaban cargas crecientes de hasta 3 gramos [32].

## 5.2. Dureza y tipos de ensayo

De acuerdo con la literatura, la dureza se define como la habilidad del metal a resistirse a la deformación por penetración o a cambiar de forma cuando se le aplica una carga dinámica. En mineralogía se denomina a la dureza a la propiedad que tiene un material a resistirse a ser rayado por otro material [33].

Para determinar la dureza de un material se han desarrollado diversos tipos de ensayos en el que se basan en la penetración de un material con un indentador endurecido (bola de acero tratado térmicamente o punta de diamante).

La indentación es el tipo de prueba de dureza que más se utiliza en la que un indentador se presiona sobre la superficie del espécimen (área) por un período de tiempo, con una fuerza dada y midiendo la indentación, el indentador es una bola de acero templado, un cono o una base cuadrada piramidal con punta de diamante [33].

En los ensayos de dureza se tienen dos tipos de ensayos que se pueden denominar como:

- Ensayos estáticos: Es la aplicación de una carga de forma estática en el que un indentador se presiona sobre la superficie del material a ensayar con una carga que se le aplica relativamente lenta. En general la medida de dureza en este tipo de ensayo que resulta del cociente de la carga aplicada y el área de la huella que deja el indentador en la superficie, como es el caso del método Brinell, Vickers y Knoop, o bien es una medida de la profundidad de la indentación como en el ensayo Rockwell.
- Ensayos dinámicos en los que la carga se aplica en forma de impacto. En general el indentador es impactado sobre la superficie a ensayar con una fuerza impulsora conocida y el valor de dureza se obtiene a partir de la energía de rebote del penetrador luego de impactar en la muestra, como sucede en el método de Shore y en el de Leeb, ambos conocidos como métodos de dureza por rebote.

## Tipos de ensayo de dureza

**Dureza Brinell:** El ensayo de dureza brinell consiste en presionar la superficie del material a ensayar con una bola de acero templado o carburo de tungsteno, produciéndose la impresión de un casquete esférico correspondiente a la porción de la esfera que penetra por penetración plástica y se calcula con la ecuación siguiente;

$$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (5)$$

Siendo  $P$  la carga aplicada en kilogramos,  $D$  el diámetro de la bola utilizada en milímetros y  $d$  la huella en milímetros que se realiza en el ensayo, tal como se muestra en la Figura 51.

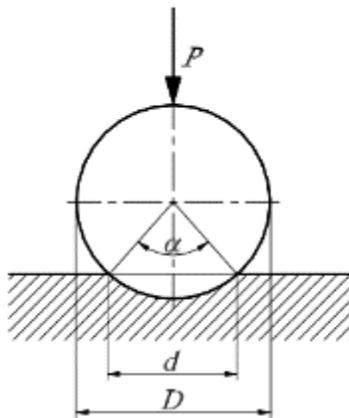


Figura 51. Esquema básico de la impresión de huella en el ensayo Brinell [34].

**Dureza rockwell:** Al igual que en el ensayo Brinell, la dureza se determina en función del grado de penetración de la pieza a ensayar a causa de la acción del penetrador bajo una carga estática dada. Difiere del ensayo Brinell en que las cargas son menores y los penetradores más pequeños por lo que la imprenta será menor y menos profunda. Además, el ensayo Rockwell no requiere la utilización de formula alguna para la determinación de la dureza. Esta se obtiene directamente del indicador del instrumento ya que la misma está dada por el incremento de profundidad de penetración debido a la acción del penetrador, el cual puede ser una bola de acero templado o un cono de diamante.

Este ensayo consiste en aplicar inicialmente una carga de 10 kg la cual causa una penetración inicial “A” que antepone el penetrador sobre el material y lo mantiene en posición. El indicador de la máquina se ajusta en cero, es decir se toma la línea de referencia a partir de la cual se medirá la

identación y se aplica la carga adicional, la que generalmente es de 50 o 90 kg cuando se utiliza como penetrador una bola de acero templado y es de 140 kg cuando se utiliza el cono de diamante. En la Figura 52 se muestran las secuencias de ensayo Rockwell.

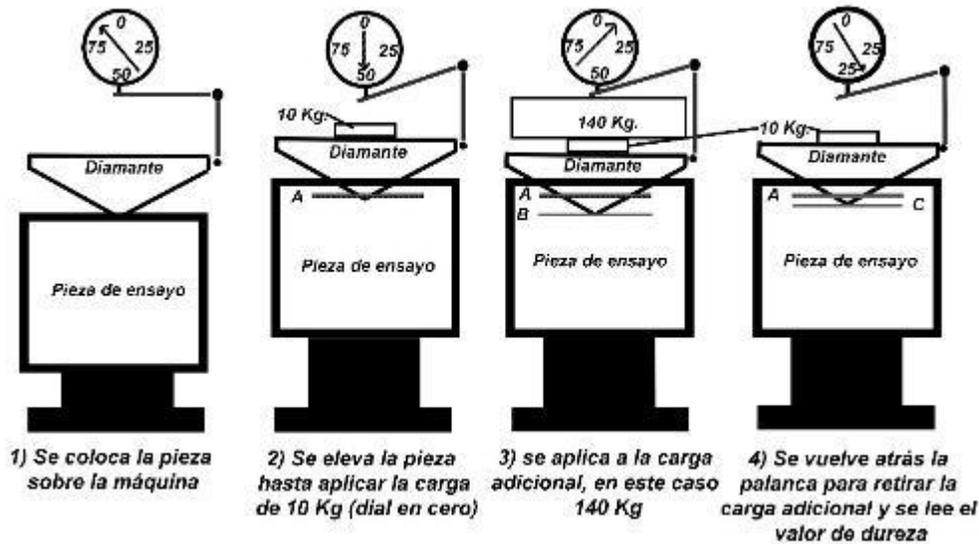


Figura 52. Secuencia gráfica del ensayo Rockwell [34].

Observando la Figura 52 se muestra que al aplicar la carga adicional el material fluye plásticamente como resultando de la fuerza de penetración total **B**. Posteriormente, se retira la carga adicional, permitiendo la recuperación elástica del material resultando una penetración final **C**. Una vez que la carga principal se retira, el valor de dureza se lee directamente del indicador de la máquina y dependerá de la penetración **h** dada por la diferencia entre la línea de referencia **A** y la línea final **C**. En las máquinas con sistema de indicación analógico la carátula lleva dos grupos, que difieren por 30 números de dureza, en los que se agrupan las diferentes escalas correspondientes al método.

**Dureza Vickers:** La determinación de la dureza Vickers es similar al ensayo Brinell ya que se obtiene el cociente de la carga aplicada por la superficie de la imprenta. Sin embargo, en este caso se utiliza una carga pequeña y el penetrador es un diamante en forma de pirámide en la cual la inserción del punto es en orden de los micrómetros, por lo que pueden ensayarse chapas y láminas extremadamente delgadas, o superficies tratadas en las que el espesor del tratamiento es muy delgado como es el caso de las superficies carburadas o nitruradas, así como también los recubrimientos por electrodeposición [34]. En la Figura 53 se muestra de forma gráfica la huella realizada por la punta de diamante con ello se conoce la dureza del material en Vickers.

Para determinar la dureza en Vickers se utiliza la siguiente fórmula matemática:

$$HV = \frac{(1.854)(P)}{D^2} \quad (5)$$

$$D = \frac{D1 + D2}{2} (mm^2) \quad (6)$$

Donde:

D= área de la huella de indentación en  $mm^2$ .

D1= largo de la huella.

D2= ancho de la huella.

P= carga a aplicada en Kg.

HV= dureza Vickers.

Constante del ángulo de indentación del diamante =  $2 \cos 22^\circ = 1.854$

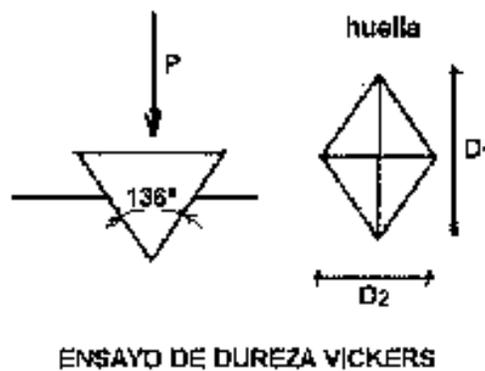


Figura 53. Huella y cálculo de dureza Vickers [35].

### 5.3. Metodología experimental para ensayos de dureza superficial

Las pruebas o ensayos de dureza se realizaron con un durómetro EMCO TEST (DuraScan) modelo 20, en esta prueba se mide la resistencia del material al ser penetrado con un indentador de diamante mediante la técnica de dureza Vickers (HV). El durómetro empleado se muestra en la Figura 54 y 55.

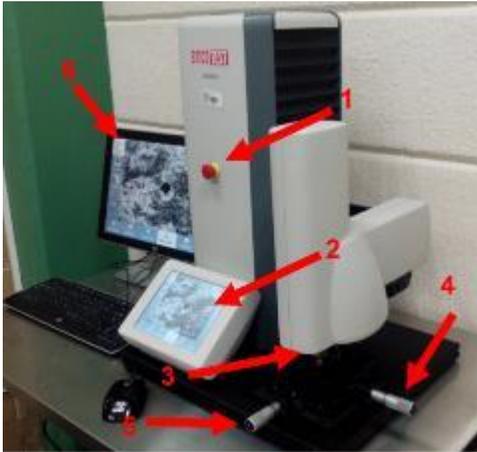


Figura 54. Durómetro EMCO TEST (DuraScan) modelo 20

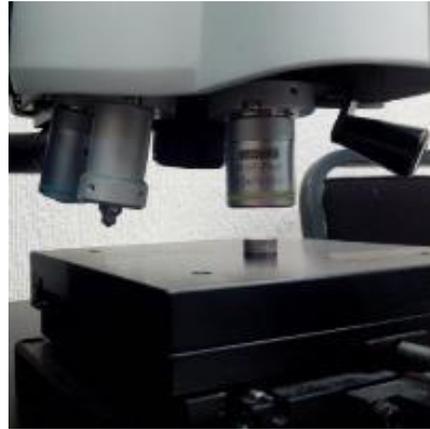


Figura 55. Objetivos del durómetro (aumento 10X, 50X y punto Vickers)

1. Paro de emergencia.
2. Pantalla táctil.
3. Objetivos giratorios (aumento 10X, 50X y punto Vickers).
4. Control de movimiento X.
5. Control de movimiento Y.
6. Pantalla con vistas al objetivo.

Los objetivos que se tienen en el durómetro ayudan a observar a mayor magnitud el material antes y después de realizar las pruebas, el mismo equipo indica cuándo se debe de cambiar cada uno de ellos.

A cada una de las muestras ensayadas se les realiza la prueba en 10 puntos diferentes de la superficie distribuidas en todo el material como se muestra en la Figura 56.



Figura 56. Representación de puntos de ensayo de dureza en la muestra de acero.

Para el cálculo de las durezas de cada una de las muestras se realiza un cálculo matemático, el cual consiste en medir la huella realizada con un indentador con punta de diamante, dadas las fórmulas anteriores.

$$HV = \frac{(1.854)(P)}{D^2} \quad (5)$$

$$D = \frac{D1 + D2}{2} \quad (6)$$

Donde:

HV= Dureza Vickers

P= Carga en kg

D= Identación en mm<sup>2</sup>

Constante del ángulo de indentación del diamante =  $2 \cos 22^\circ = 1.854$  (ver Figura 57)

D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub>= Medidas de la huella a lo largo y ancho (ver Figura 53)



Figura 57. Ángulo de indentación del diamante en ensayo Vickers.

En la Figura 58 se puede observar cómo se realiza la medición de una indentación en un acero T15 endurecido con en sales de boro reutilizadas y sus medidas correspondientes. Para calcular la dureza de la huella se conoce que la carga aplicada es de 29.9N lo que equivale a 3.05Kg.

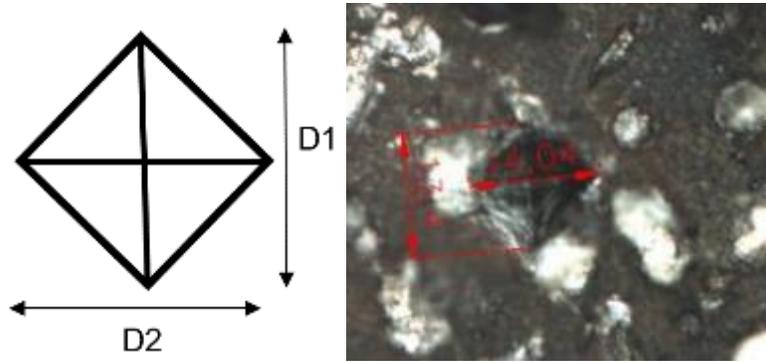


Figura 58. Identación en un acero T15 endurecido con sales de boro reutilizadas

Ejemplo, para calcular la dureza de esta indentación se conocen las medidas a lo largo y ancho de la indentación y la carga por lo cual se puede calcular con la fórmula 6 el tamaño de la huella.

$$D = \frac{0.142mm + 0.134mm}{2} = 0.139mm^2 \quad (7)$$

Sustituyendo valores en la ecuación 5 tenemos que:

$$HV = \frac{(1.854)(3.05Kg)}{0.139mm^2} = 291.8 \text{ Vickers} \quad (8)$$

Este cálculo se realiza para todas las muestras con recubrimiento de boro, para determinar la dureza alcanzada en cada acero durante el tratamiento termoquímico y así comparar la dureza con las muestras sin tratamiento.

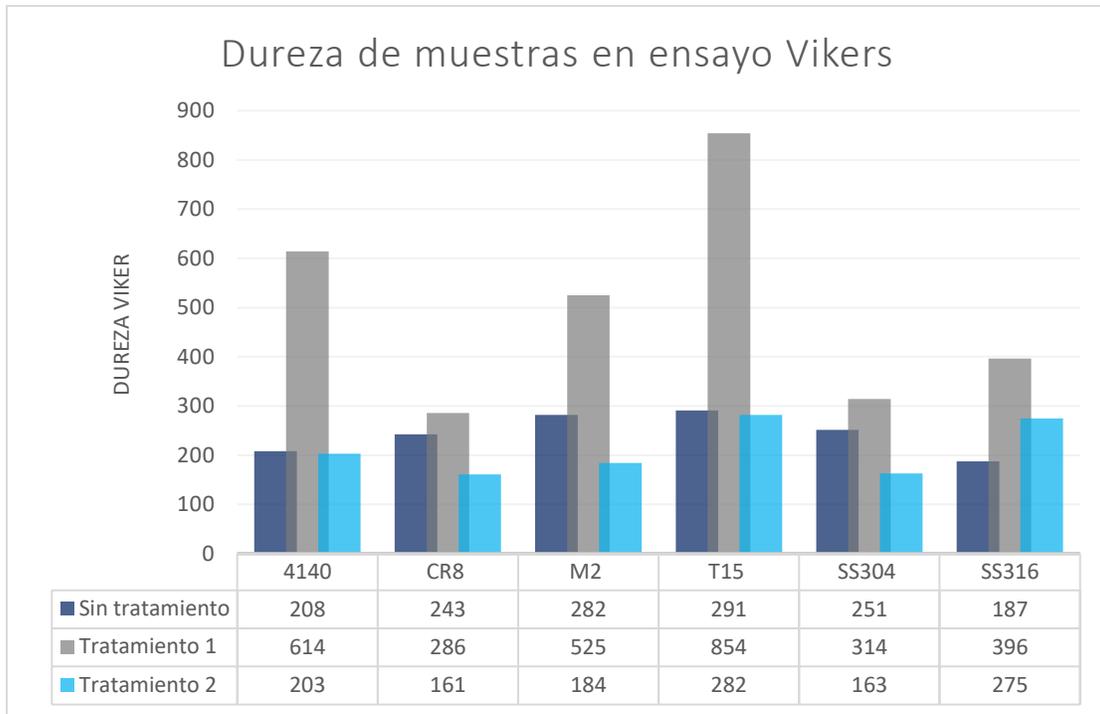
#### 5.4. Resultados de dureza de los aceros con y sin tratamiento termoquímico

Las pruebas de dureza reflejan las propiedades mecánicas que se obtienen con cada uno de los recubrimientos de boro, en la Figura 59 se muestra en el eje de las X las muestras a ensayar las cuales son sin tratamiento (barra azul oscuro) muestras con tratamiento termoquímico usando sales nuevas (barra gris), y las muestras tratadas termoquímicamente usando sales de reusó (barra azul claro) y en el eje de las Y la dureza en HV (dureza Vickers).

La Figura 59 muestra la dureza de cada una de las muestras de acero sin tratamiento, se muestra en el caso del acero 4140 una dureza promedio de 208 HV, para el acero CR8 una dureza de 237.4 HV, para el acero M2 275.5HV, T15 290.6 HV, para los aceros inoxidable SS304 252.8HV y en el caso del SS316 es de 188.7, siendo este último el de menor dureza

Se observa en la barra gris el ensayo de dureza en las muestras de acero con tratamiento termoquímico, en las cuales se utilizó las sales de boro nuevas, se puede observar un incremento de la dureza promedio en el material, en el caso del acero 4140 teniendo una dureza de 208HV sin tratamiento incremento a 614.3HV siendo 295.33% más dura la superficie del acero con el tratamiento de borurización, para el acero CR8 mejoro de 237.4HV a 290.8HV siendo un 122.5% más duro, mientras que en el acero M2 incremento de 275.5HV a 508.5HV un 184.57% más duro y para el acero T15 cambio de una dureza base de 290.5HV a 854.2HV siendo un 294 % más duro, para los aceros inoxidable SS304 teniendo una dureza base de 252.8HV a 317.4 ganando un 126.5% más dureza y en el caso del SS316 teniendo una dureza base de 188.7 a 394.4HV siendo un 209% más duro por lo que los aceros que mostraron una mayor ganancia por encima del 200% de ganancia son los aceros 4140, T15 y el SS316.

Por otro lado, se puede observar los ensayos de dureza en las muestras con tratamiento usando las sales reusadas en la barra de color azul claro, este tratamiento consiste en reusar las sales de boro a otro grupo de muestras de acero a la temperatura de 950°C por 5hrs, los resultados muestran un decremento de la dureza. La dureza promedio para este segundo tratamiento usado en el acero 4140 es de 203HV un 2.5% menos dureza superficial que el acero sin tratamiento, para el CR8 se tiene un promedio de 161HV siendo un 30.7% menos duro, en el caso del acero M2 se tiene 184HV 31.7% de perdida en dureza y para el acero T15 se tiene 282HV teniendo un 3.1% de perdida, para los aceros inoxidable se puede observar que para el SS304 se tiene una dureza de 163HV siendo un 36.4% de perdida de dureza y para el SS316 275HV siendo el único acero que muestra un beneficio en dureza al usar sales reutilizadas con un incremento del 142.6%.



*Figura 59. Dureza Vickers en muestras de acero sin y con tratamiento termoquímico de borurización.*



# CAPÍTULO VI

## CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA EN ACEROS

## **CAPITULO VI CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA EN ACEROS.**

## Introducción

Las técnicas electroquímicas son usadas para determinar el comportamiento de los metales bajo condiciones controladas de exposición a un medio corrosivo, donde la temperatura y otros parámetros de voltaje y amperaje permiten evaluar la resistencia y comportamiento que tienen ciertos materiales ante un ambiente propuesto para su estudio.

En este capítulo se menciona algunos medios corrosivos más usados en la práctica, esto con la finalidad de determinar el comportamiento y la resistencia a la corrosión de los aceros endurecidos con boro, en el cual los aceros recubiertos y sin recubrimientos son expuestos directamente a un medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0.5M) a temperatura ambiente con una exposición continua por 192hr y un área de contacto que está determinada por el tamaño de la muestra, esto con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión que desempeña cada recubrimiento de boro en la superficie de los aceros estudiados.

6.

### 6.1. Fundamentos de la corrosión electroquímica en metales

En el proceso de la obtención de metales puros para su manufactura tales como el hierro, cobre, zinc, plomo entre otros, requiere de gran cantidad de energía para liberarlos de sus menas, es decir obtener estos elementos, se encuentran de forma natural en combinación con otros elementos formando óxidos, los cuales se mantienen en un estado estable y para obtenerlos de forma pura se deben de separar de los demás elementos con los que se encuentran, por ejemplo para obtener hierro puro y separarlo del oxígeno con el que se encuentra de forma natural “óxido de hierro” ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se utiliza carbón o coque metalúrgico en un alto horno para obtener el hierro y teniendo como desecho  $\text{CO}_2$ , escoria y arrabio hierro (Fe) de primera fusión. En este proceso el material se transforma de tal manera que se adapta a necesidades deseadas para un uso en particular, es por ello por lo que el material es energéticamente inestable y para mejorar su equilibrio o desde el punto de vista termodinámico, “mantener su estado de más baja energía”, ya sea en forma de óxido, sulfuro, cloruro, sulfatos o carbonatos, se le agregan otros elementos de aleación con el fin de mejorar su equilibrio químico y mejorar propiedades estructurales [36].

Pero entonces, una pregunta interesante es ¿Que es la corrosión? La corrosión es la tendencia del material a regresar metalúrgicamente a su estado original que se encuentra en la naturaleza (óxido de hierro, sulfuros etc.) mediante un proceso natural, químico o electroquímico, por lo general el proceso es gradual que se presenta al estar en contacto en diversos ambientes que favorecen a la corrosión del material (gases, ácidos, sales, agentes atmosféricos etc.) estos compuestos se quedan en la superficie del metal y por lo general son frágiles y de mal aspecto, para la apariencia superficial, pero fácilmente

removibles, este proceso de corrosión es autocatalítico que se repite constantemente y esta capa crea inconvenientes en la estructura del metal creando desestabilidad y pérdida de las propiedades mecánicas que a su vez causan pérdidas económicas y accidentes industriales [36].

Pero existen diversos tipos de corrosión

**Corrosión bajo tensión o esfuerzos:** Bajo ciertas condiciones pueden formar grietas hasta fracturarse de forma catastrófica y súbitamente es el resultado de estar expuestos simultáneamente a un medio agresivo y bajo una carga dinámica o un esfuerzo mecánico moderado [36].

**Corrosión por picaduras:** Es el ataque localizado en forma de pequeños agujeros profundos que avanzan rápidamente de acuerdo con las condiciones de exposición, llegando a perforar gruesas secciones de estructuras metálicas, haciendo a estas deficientes en sus propiedades mecánicas e inutilizándolas por completo, e inclusive fracturándolas [36].

**Corrosión por fatiga:** Los metales también pueden sufrir de fatiga con la consecuente pérdida de la resistencia mecánica cuando son sometidos a esfuerzos periódicos por su servicio que desempeñan en la industria [36].

**Corrosión galvánica:** Es un proceso químico que ocurre cuando se unen dos piezas de metal y entre ellas corre un flujo de corriente a través de un electrolito, como el agua o la humedad, provocando que haya flujo de iones de un metal (que funciona como ánodo, o signo -) hacia el otro (que funciona como cátodo, o signo +). Esto quiere decir que la corrosión galvánica afecta al metal más noble de la unión [37].

## 6.2. Técnicas electroquímicas de evaluación de la corrosión

La electroquímica es una rama de la química que estudia la transformación cinética entre la energía eléctrica y la energía química, como es la reacción que se da en la interfaz de un conductor eléctrico y un conductor iónico. Para realizar una prueba electroquímica es necesario la utilización de una celda electroquímica apropiada las cuales pueden ser, celdas galvánicas o voltaicas, celdas electrolíticas y celdas de combustible [38].

Este tipo de estudios en medios acuosos permite que se le relacione las cantidades eléctricas de potencial (E, mV), corriente (I, Amp) y resistencia (R, ohm) con los procesos químicos y de transporte de carga de electrones que ocurre durante la corrosión electroquímica de los metales.

## 6.3. Potencial de circuito abierto (OCP)

También conocido como Open Circuit Potential (OCP) es una técnica que se utiliza para analizar el comportamiento de la disolución de un metal en un medio dado midiendo el potencial al cual se realiza la transferencia de electrones en el equilibrio (reacción catódica y reacción anódica). Esto se puede observar en las gráficas que se obtienen con un potenciostato/galvanostato, lo cual indica que en las mediciones, entre más negativo sea el valor medido (potencial), mayor es la probabilidad de que el metal estudiado se corroa con mayor facilidad en el medio de prueba. Como se puede observar en la Figura 60, que es el comportamiento de un acero 4140, (un acero grado herramienta), inmerso en un medio corrosivo de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Este acero es más susceptible a la corrosión que un acero inoxidable como se explica en la Figura 61, esto es debido a sus diferencias sustanciales en composición química, como se observa en el Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) del 4140 es  $-605mV$  en promedio (mayor tendencia a corroerse) y en el caso del acero SS304 el  $E_{corr}$  es de  $262mV$  en promedio (menor tendencia a corrosión) ambos estando sumergidos en la solución  $H_2SO_4$  0.5M a 24hs. Esta tendencia umbral entre ambos aceros en su comportamiento corrosivo se define por el contenido de cromo siendo para el 4140 de 1% de Cr y 18% de Cr para los aceros inoxidables.

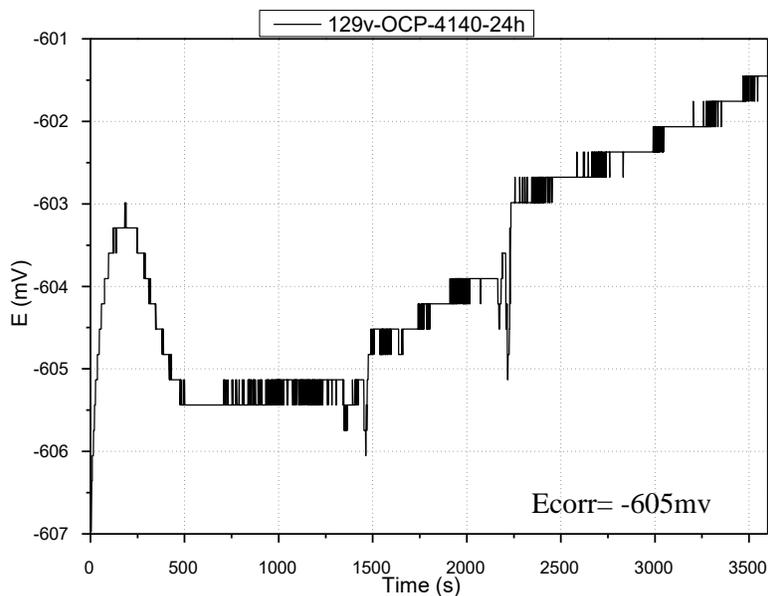


Figura 60. Tendencia del OCP para el acero 4140 inmerso por 24hr en  $H_2SO_4$  0.5M.

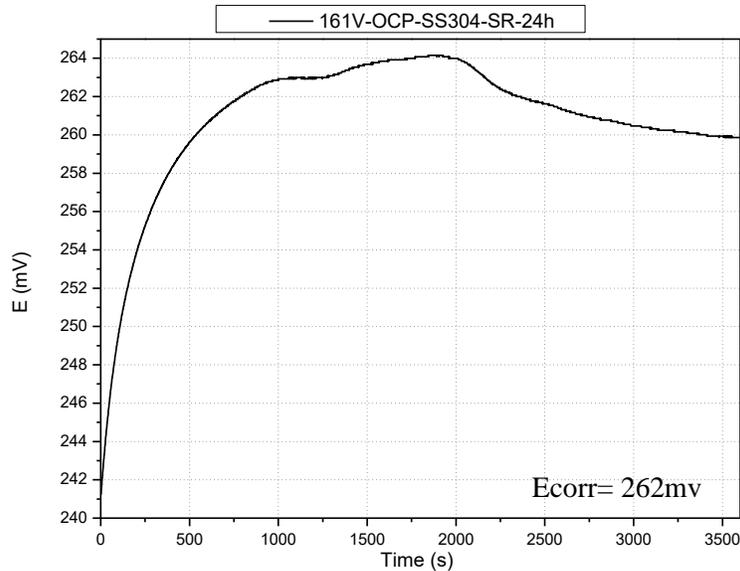


Figura 61. Tendencia del OCP para el acero inoxidable SS304 inmerso por 24hr en  $H_2SO_4$  0.5M.

#### 6.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia es una técnica electroquímica muy compleja pero adecuada para el estudio de la corrosión en materiales de uso habitual, ya que permite el estudio tanto de la corriente como de la transferencia de electrones sin aplicar bruscas perturbaciones de corriente. La técnica consiste en la aplicación de un potencial senoidal de frecuencia variable y amplitud baja al material estudiado.

A partir de un modelo eléctrico apropiado, es posible representar y determinar los parámetros experimentados de los espectros de impedancia. Para ello se toma como base un circuito eléctrico, como el de la Figura 62, este es utilizado para modelar una interfaz metal-solución, el cual se han representado sus características eléctricas en un gráfico de Nyquist ( $Z$  real vs.  $Z$  imaginaria) como el que se muestra en la Figura 63.

El gráfico de Nyquist permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de espectroscopia de impedancia. Por ejemplo, se puede obtener  $R_p$  (la resistencia de transferencia de carga del material estudiado, en ohms),  $C$  (capacidad de carga en la interfaz estudiada, en faradios) y  $R_\Omega$  (resistencia eléctrica del medio de trabajo, en ohms) [39].

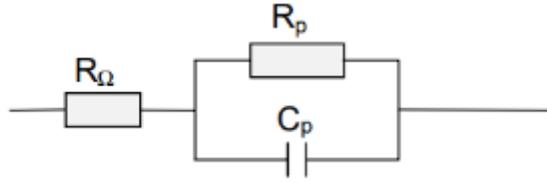


Figura 62. Ilustración del modelo eléctrico análogo [39]

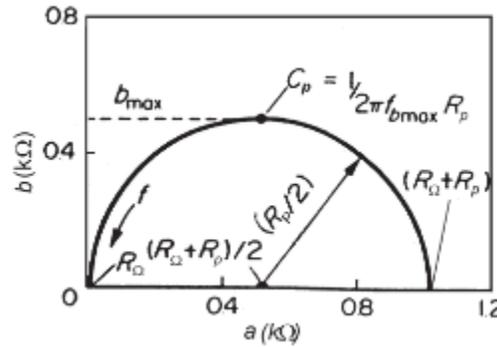


Figura 63. Gráfico de Nyquist [39]

### 6.5. Técnica de curvas de Tafel (oxidación y reducción)

La extrapolación de Tafel es una técnica que requiere un único proceso electroquímico cuya etapa determinante es el cálculo de la velocidad de la transferencia de carga (control activado por difusión). Se trabaja experimentalmente con curvas de polarización en metales inmersos en un medio acuoso (en estado estacionario) y aparentes, el ajuste de sus pendientes anódicas y catódicas se relaciona exactamente al proceso de corrosión ya que para su estudio es necesario desplegar al sistema de estudio de su equilibrio. En la Figura 64 se puede observar la curva de Tafel con coordenadas semilogarítmicas.

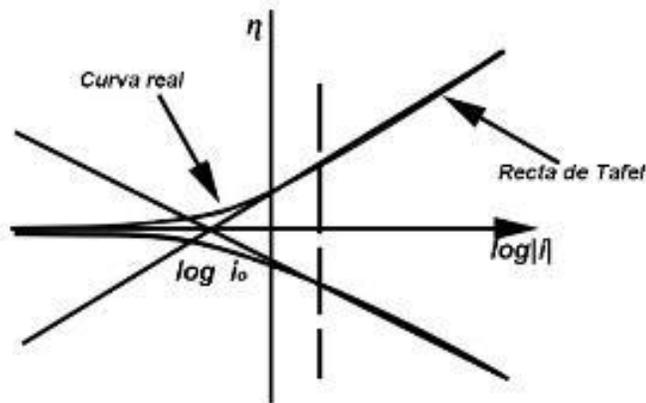


Figura 64. Recta de Tafel [40]

La extrapolación de la región de Tafel permite determinar (Potencial de corrosión)  $E_{corr}$  y (Densidad de corrosión en amperes)  $i_{corr}$  [36], y por consiguiente la velocidad de corrosión.

Cuando el metal está en contacto con un medio acuoso, este alcanza el potencial de corrosión con una corriente neta ( $i_{neta}$ ) cero, puesto que  $|i_{anódica}| = |i_{catódica}|$ , y como ambas tienen signos opuestos resulta.

$$i_{neta} = i_{anódica} + i_{catódica} = 0$$

### Método de Resistencia de polarización:

Basado en la linealidad que presenta la curva de polarización de Tafel en la región de potenciales próximos al potencial de equilibrio, (ver Figura 65).

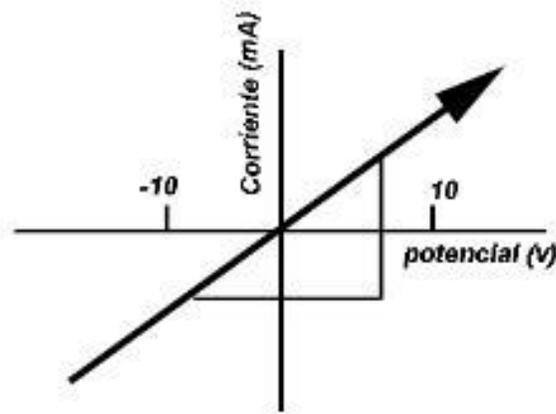


Figura 65. Linealidad curva de polarización [40]

Que se define como la resistencia de polarización:

$$R_p = \left( \frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (9)$$

$$j = j_{corr} \left\{ \exp \frac{2.3 \Delta E}{b_a} - \exp \frac{2.3 \Delta E}{b_c} \right\} \quad (10)$$

$$i_{corr} = \left( \frac{(b_a)(b_c)}{2.3(b_a + b_c)} \right) \left( \frac{\Delta i}{\Delta E} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (11)$$

Siendo:

$$B = \frac{(b_a)(b_c)}{(2.303)(b_a b_c)} \quad (12)$$

Donde:

- $R_p$ = Resistencia a la polarización
- $\Delta E$ = Diferencial de potencial Milivolts contra ECS (mV vs. ECS)
- $\Delta i$ = Diferencial en corriente Miliamperes (mA)
- B= Constante igual a 1
- $b_a$ = Pendiente de Tafel anódica (mV/Década)
- $b_c$ = Pendiente de Tafel catódica (mV/Década)
- $i_{corr}$ =Densidad de corriente de corrosión (Velocidad de corrosión Amp/cm<sup>2</sup>)

A partir de la ecuación del método de resistencia de polarización es posible calcular la velocidad de corrosión, pero posee, entre otras, una limitación en la incertidumbre en los valores de las pendientes de Tafel.

El método de los tres puntos de polarización, introducido por Barnatt, soluciona algunos de los problemas del método de resistencia de polarización, ya que no requiere el conocimiento de las pendientes de Tafel para obtener el valor de la corriente de corrosión. La mayor desventaja de este método es que puede dar soluciones imaginarias cuando los parámetros de Tafel son muy grandes y/o cuando las perturbaciones son muy pequeñas [41].

## 6.6. Metodología para pruebas de corrosión

Las pruebas electroquímicas requieren de una celda de trabajo (celda electroquímica) como la que se observa en la Figura 66 en la cual se coloca la muestra de acero a ensayar en inmersión continua en un fluido corrosivo por tiempo definido.

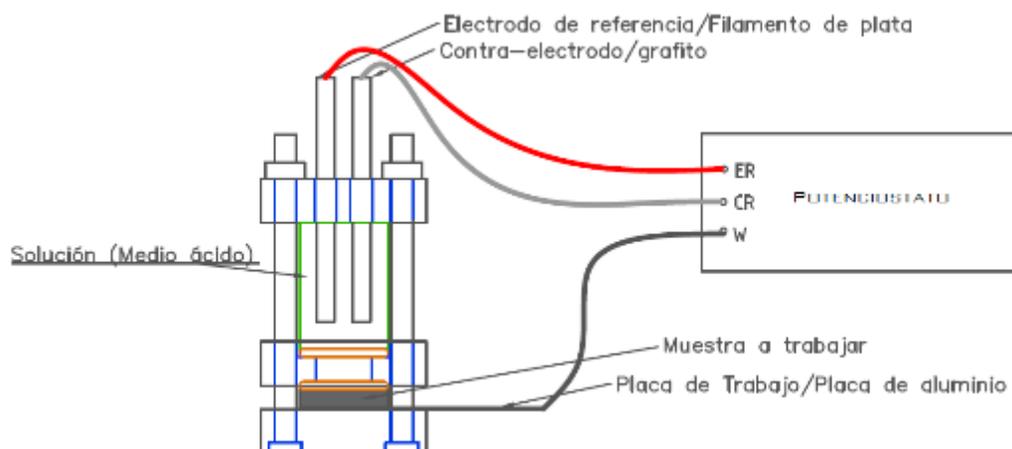


Figura 66. Conexión y uso de la celda electroquímica (diseño propio del Dr. 3H. y A.I.M.L.).

La celda consta de 3 partes fundamentales, la base esta base es de acrílico que lleva 4 barrenos en las esquinas con una caja para asentar el tornillo, en esta base se centra y se coloca la muestra que se ensaya montada en una placa de aluminio (Al) que le sirve como conductor de corriente, la muestra a ensayar y la placa de Al deben de hacer contacto eléctrico y permitir la transferencia de corriente.

En la parte media de la celda lleva una placa de acrílico que tiene 4 barrenos en las esquinas y un orificio de 16mm de diámetro al centro de la placa, en esta también tiene un resaque de 1" (2.54cm de diámetro) al centro para que se coloque un pequeño tubo de 35mm de alto por 1" (2.54cm) de diámetro, en la cual se coloca la solución corrosiva para el ensayo (ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  0.5 M), además de que en su parte inferior de la pieza lleva una ranura de 1" (2.54cm) de diámetro por 1.5mm de profundidad para colocar un oring de goma y evitar fugas o algún derrame de la solución de prueba.

La placa superior de la celda lleva 3 barrenos a 18.6mm en el centro en los cuales se colocan los electrodos (de referencia Ag/AgCL y contra electrodo-grafito) para el ensayo además de los 4 barrenos en las esquinas para colocar los tornillos de sujeción total de la celda.

El armado final de la celda electroquímica, con la muestra de acero colocada en la parte inferior y la solución de prueba, se muestra a continuación en la Figura 67.



Figura 67. Celda electroquímica con los electrodos y cables de conexión.

La conexión de los electrodos al potenciostato se basa en 3 cables los cuales son:

- Electrodo de referencia (RE-Reference Electrode), es un filamento de plata (Ag/AgCl)
- Contra electrodo (CE-Counter Electrode), es una barra de grafito (se utiliza por sus propiedades conductoras y alta resistencia al ataque a medios ácidos).
- Electrodo de trabajo (WE-Working Electrode), se utiliza una placa de aluminio como conductor eléctrico el cual hace contacto directo con la muestra de acero a ensayar en la prueba de corrosión.

La solución de prueba que se utiliza es  $H_2SO_4$  a 0.5M, la cual actuara como acelerador del proceso de corrosión por 192hr de inmersión para los aceros grado herramienta (T15, M2, CR8 y 4140) y para los aceros inoxidable (SS304 Y SS316) con y sin recubrimiento de boruro.

Para la realización de los ensayos de corrosión, se aplican 4 técnicas electroquímicas con las siguientes condiciones:

- Open Circuit Potential (OCP), se expone el metal al  $H_2SO_4$  0.5M por 3600 segundos (1hr) en un rango de voltaje de  $\pm 1.5V$  y una corriente no mayor a 2A para medir la actividad potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y la densidad de corriente.
- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), una duración de 2hrs de exposición aproximadamente, con un barrido de frecuencia de 1MHz a 1mHz, y un

rango de voltaje de  $\pm 10\text{mV}$  y una corriente no mayor a 2 A, para evaluar el comportamiento de la corrosión.

- Curvas de Tafel, con una duración de 15 minutos, aplicando un rango de voltaje de  $\pm 1.5\text{V}$  y una corriente no mayor a 2 A para evaluar la velocidad de reacción anódica y catódica.

## 6.7. Resultados de corrosión en aceros con y sin tratamiento

Los resultados que se muestran en este capítulo son de los ensayos de corrosión las cuales son 4 técnicas electroquímicas OCP, EIS y Tafel transcurridas 92hrs.

En las Figura 68 se muestran los resultados de la técnica OCP indicando en diferentes colores el comportamiento de los aceros evaluados, en la cual se comparan las muestras con tratamiento y sin tratamiento a diferentes tiempos, inmersos en una solución de  $H_2SO_4$  con el fin de observar la evolución de la corrosión durante 92hrs de exposición. Se pueden observar en estas graficas diferentes tiempos, la primera que se muestra es la 1hr posteriormente a 24hr y por último a 92 de inmersión mostrando así el progreso de la corrosión en las muestras boruradas y no boruradas

### 6.7.1. Pruebas electroquímicas en acero AISI 4140

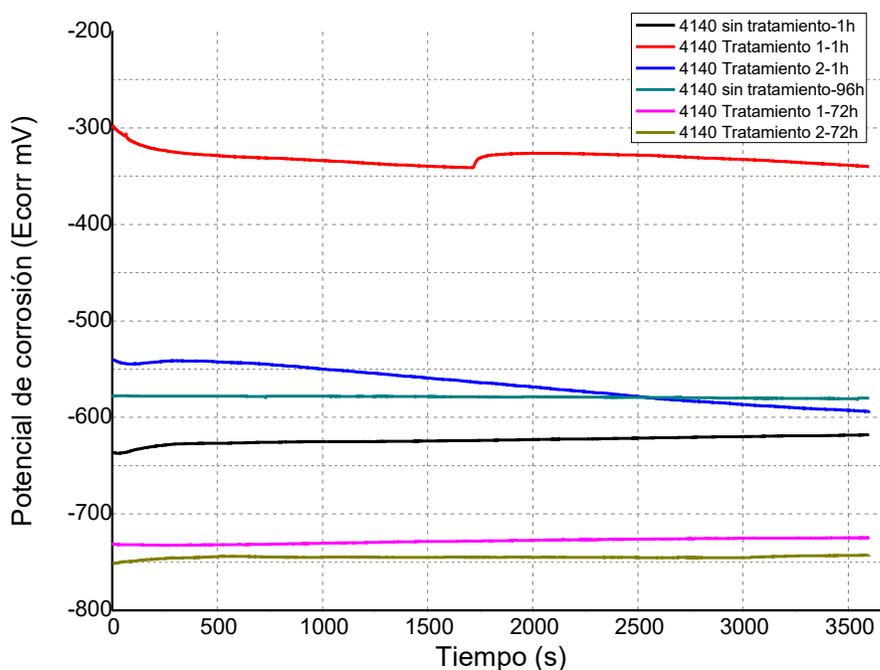


Figura 68 Comportamiento OCP del acero AISI 4140 con exposición en  $H_2SO_4$  0.5M hasta 96hrs

Es necesario notar que el acero 4140 es considerado una aleación con bajo contenido de elementos aleados, como Cromo y Molibdeno de 1.0 % en peso.

Tabla 16. Comparativa de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) para acero 4140.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
		Ecorr en mV		
4140	1h	-636.72	-300.27	-540.11
	96h	-577.53	-731.49	-751.12

Los resultados de la Tabla 15 indican que el acero 4140 muestra una mejor resistencia ante la corrosión en la primera hora de inmersión, para la condición del tratamiento termoquímico con sales nuevas, en el que se observa un potencial de corrosión  $E_{corr}$  de  $-300\text{mv}$ , pero al aumentar el tiempo de exposición hasta 96hs en el medio ácido la superficie se activa por la absorción de iones, hasta llegar a un  $E_{corr}$  de  $-731\text{mv}$  siendo este valor más alto por la muestra de acero con tratamiento con sales usadas que presenta un  $E_{corr}$  de  $-751\text{mv}$  siendo así, más activo por la alta carga de iones, pero el recubrimiento le sirve al metal base de la corrosión. Para el caso del acero sin recubrimiento la tendencia a corrosión es evidente a un  $E_{corr}$  de  $-577\text{mv}$  siendo susceptible a la corrosión a baja velocidad en comparación con las muestras tratadas con el polvo reutilizado, es deficiente que permite la infiltración de iones en la interfaz del material como se observa en las micrográficas del capítulo IV.

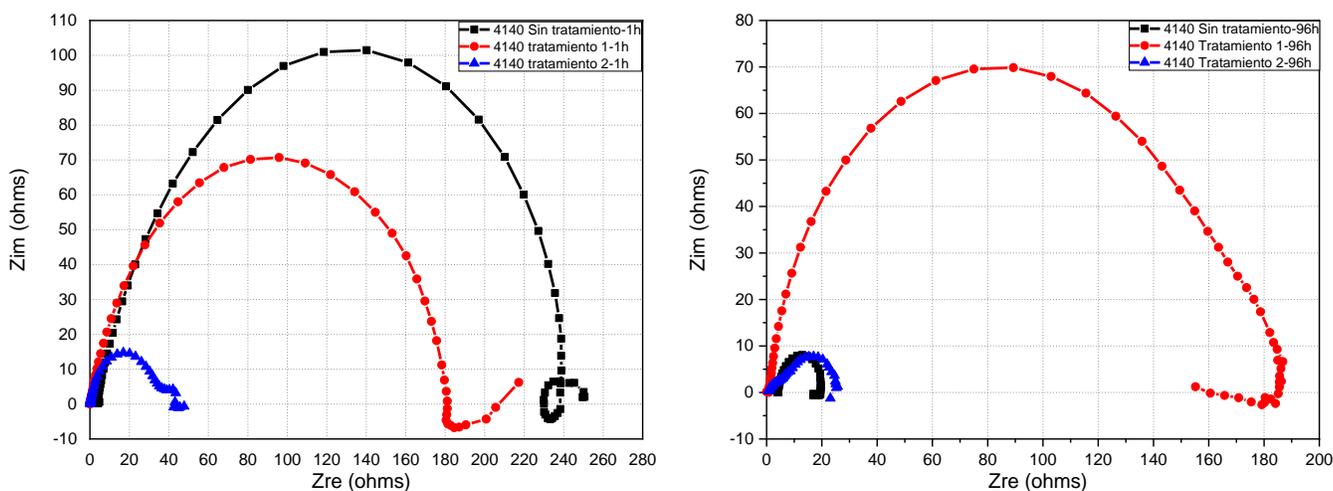


Figura 69. Gráficas de impedancia (Nyquist) para el acero 4140 a diferentes condiciones inmersos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M a) 1hr y b) 96hrs

Tabla 17. Comparativa de resistencia a la corrosión para acero 4140.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
4140		Resistencia (ohms)		
	0h	249.63	217.24	47.73
	96h	16.87	155.20	23.10

Los diagramas de impedancia en la representación de Nyquist de la Figura 66 muestra el comportamiento electroquímico del acero en diferentes condiciones a 1hr y a 96hrs de exposición. Como se observa en la Figura 66 las muestras de acero con mejor desempeño y mayor resistencia a la corrosión son las muestras con tratamiento a las 96hrs de exposición en el medio ácido, el cual se indica por una impedancia de  $180\Omega\text{cm}^2$  sin embargo hay una gran similitud de la resistencia a la

corrosión entre las muestras con tratamiento usando sales nuevas y sin tratamiento, no obstante en la primera hora de exposición la que tiene mejor resistencia, es la muestra sin tratamiento por la presencia de un oxido natural protector el cual se degrada con el medio de inmersión. Mientras que la muestra borurada con polvo usando tienen diferencia en su capa por la presencia de un recubrimiento de FeB, como se indica en la Tabla 16 por su valor de su resistencia a la transferencia de carga.

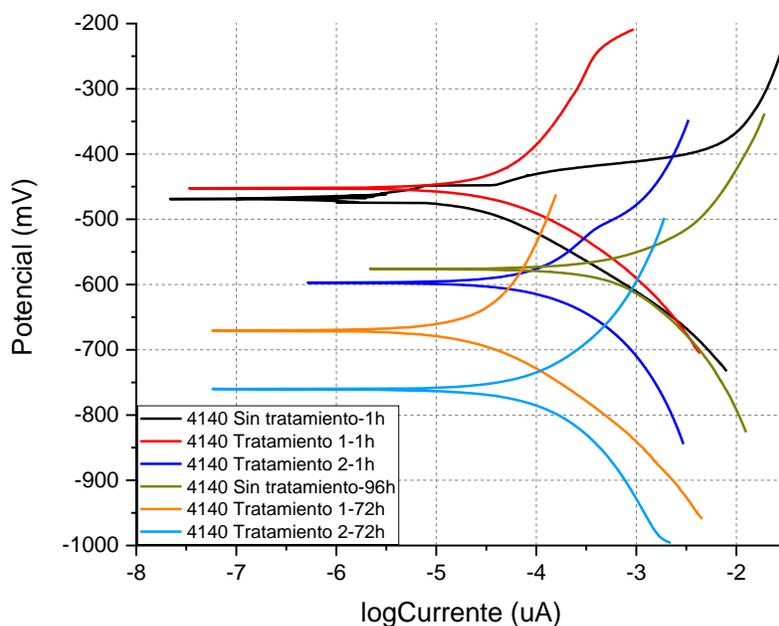


Figura 70. Comparación de curvas Tafel de acero AISI 4140 en diferentes tiempos.

Tabla 18. Comparativa de LogCurrent (uA) para el acero 4140 a través del tiempo.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
LogCurrent (uA)				
4140	0h	-7.66	-7.4	-6.28
	96h	-5.66	-7.23	-7.23

## Corrosión por picadura

Por otro lado como se puede observar en la Figura 71, la muestra de acero 4140 sin tratamiento (a) tiene una mayor área degradada por la propagación de corrosión por picadura en comparación con las muestras (b) y (c) que tienen tratamiento de borurización, sin embargo, se observa claramente en las imágenes una disminución de corrosión por picadura para el caso del acero AISI 4140 con tratamiento termoquímico usando sales nuevas, se presentan daños por picaduras son mínimas y muy superficiales, lo cual indica esta capa de boro protege al material de acero 4140 al ataque de corrosión por picaduras en medio ácido.

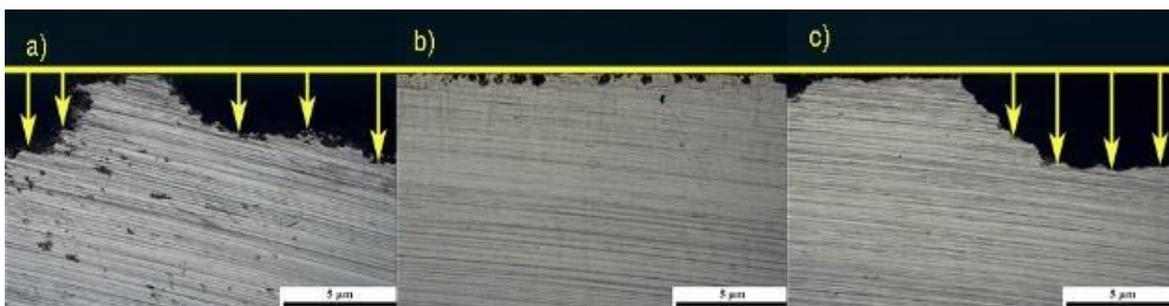


Figura 71. Comparación de corrosión por picadura con aumento 5X en diferentes muestras; a) acero 4140 sin tratamiento, b) acero 4140 con tratamiento sales nuevas, c) acero con 4140 tratamiento con sales usadas.

### 6.7.2. Pruebas electroquímicas en acero SISA MET CR8

Los resultados electroquímicos para el acero del tipo CR8 se muestran en la Figura 72 en términos de la técnica OCP, este acero tiene en su composición química vanadio, tungsteno y cromo estos forman carburos en su estructura. El acero CR8 se puede observar en 1hrs la muestra con tratamiento usando sales nuevas de boro, tiene un mejor desempeño a la resistencia a la corrosión en comparación con la muestra sin tratamiento, teniendo un  $E_{corr}$  de  $-360\text{mv}$  para la muestra sin tratamiento que es de  $-622\text{mv}$ , lo que indica positividad, de igual forma a las 96hrs de exposición en el medio ácido la muestra con tratamiento usando sales nuevas de boro tiene una menor tendencia a corroerse ya que este tiene un  $E_{corr}$  de  $-519\text{mv}$ , siendo este menor el potencial que las otras muestras del mismo material, a las condiciones sin tratamiento o tratado en sales usadas de boro.

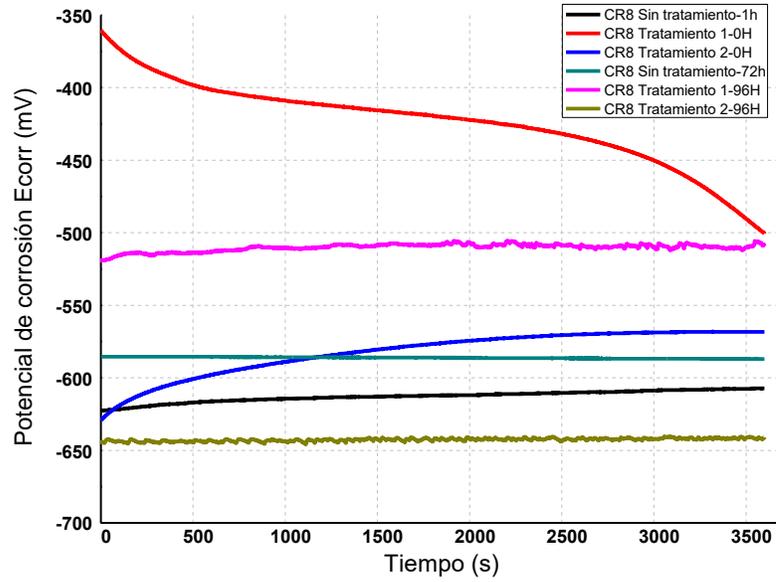


Figura 72. Grafica OCP del acero AISI CR8 con exposición en  $H_2SO_4$  0.5M a 0, 24 y 96hrs.

Tabla 19. Comparativa de  $E_{corr}$  para acero CR8.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
		Ecorr en mV		
CR8	0h	-622.61	-360.38	-629.36
	96h	-585.50	-519.18	-644.08

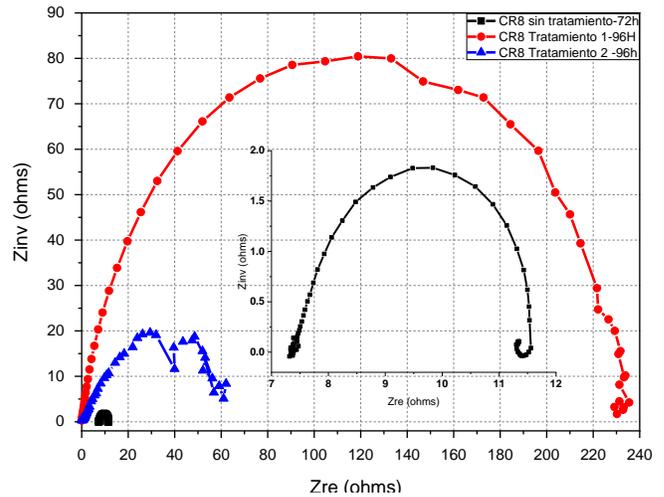
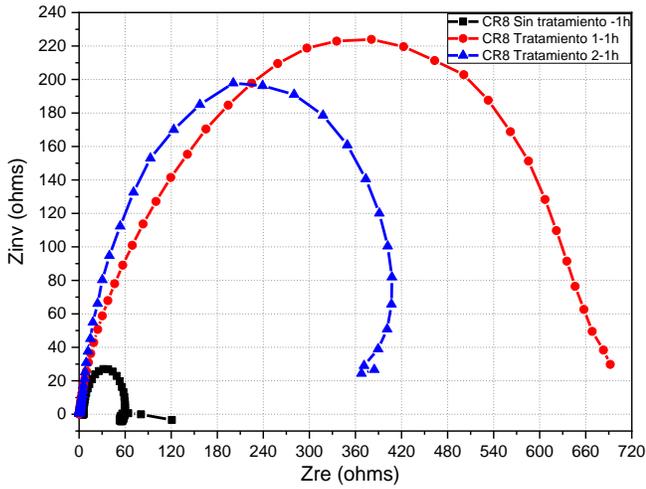


Figura 73. Gráfico EIS Nyquist en acero SISA MET CR8 a 1hr y 96hrs de inmersión en 0.5M  $H_2SO_4$

Tabla 20. Comparativa de resistencia a la corrosión para acero CR8.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
		Resistencia (ohms)		
CR8	0h	120.94	691.94	384.59
	96h	11.30	230.24	62.09

En la Figura 73 se puede observar las pruebas de impedancia electroquímica donde se indica que las muestras con tratamiento tienen una mejor resistencia a la corrosión en comparación a la muestra sin tratamiento a la 1hr de inmersión, en el caso de la muestra con sales nuevas (línea roja) tiene una resistividad de  $691.94 \Omega\text{Cm}^2$ , mientras que la muestra con sales usadas (línea azul) tiene una menor resistencia de  $384.59\Omega\text{Cm}^2$  y sin tratamiento de  $120.94\Omega\text{Cm}^2$ . En la Figura 73 se puede observar el comportamiento electroquímico para las muestras con 96hrs de exposición, la muestra con tratamiento usando sales nuevas, sigue teniendo mayor resistencia en comparación con la muestra sin tratamiento, disminuyendo la resistencia del material a  $230.24 \Omega\text{Cm}^2$ .

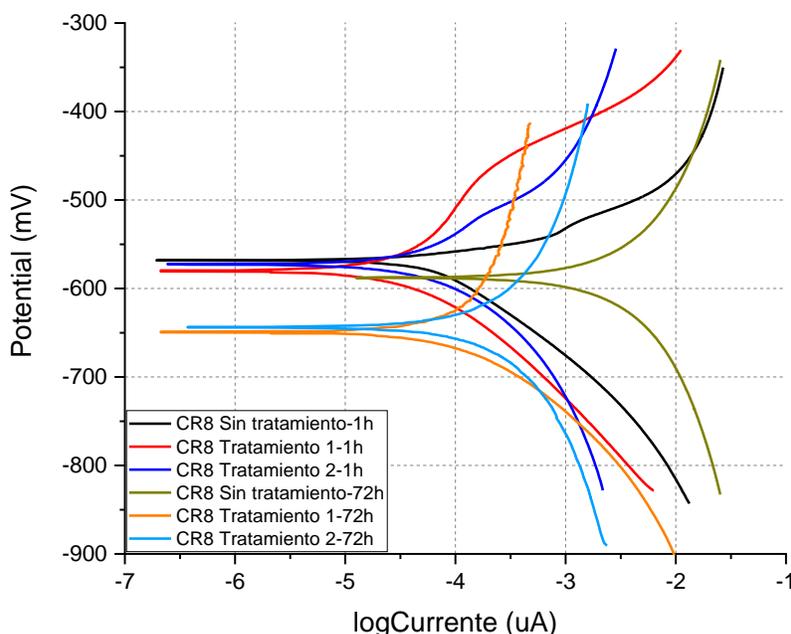


Figura 74. Comparación de curvas Tafel de acero SISA MET CR8 en diferentes tiempos.

Tabla 21. Comparativa de LogCurrent (uA) para el acero CR8 a través del tiempo.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
		LogCurrent (uA)		
CR8	1h	-6.71316	-6.67465	-6.61248
	96h	-4.90172	-6.67465	-6.43113

Corrosión por picadura.

En la Figura 75 se puede observar la superficie con corrosión por picadura de las muestras después de las pruebas electroquímicas por un plazo de 96hrs de inmersión, en la muestra sin tratamiento (a) la picadura por corrosión es agresiva que en la muestra (b) que se aplica el tratamiento termoquímico con sales nuevas de boro, no obstante la que tiene una mayor corrosión por picadura es la muestra con tratamiento usando sales usadas de boro.

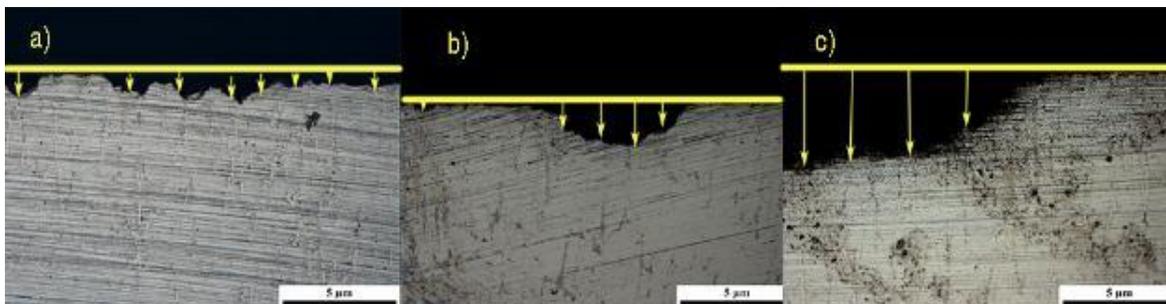


Figura 75. Comparación de corrosión por picadura con aumento 5X en diferentes muestras; a) acero CR8 sin tratamiento, b) acero CR8 con tratamiento sales nuevas, c) acero CR8 con tratamiento con sales usadas.

### 6.7.3. Pruebas electroquímicas en acero SISA MET M2

El acero M2 se caracteriza por tener alta resistencia al desgaste lo que lo hace ideal para ser conformado en frío por su alto contenido de molibdeno y tungsteno que forman la distribución de carburos, por lo que la Figura 76 muestra la energía a la tendencia a la corrosión, se puede observar que en la primera hora el acero M2 borurado tiene mejor resistencia a la corrosión es el acero con tratamiento usando sales nuevas de boro (-405mv), mientras que la muestra sin tratamiento es más susceptible al ataque por corrosión, y este comportamiento se mantiene hasta por 72hrs, siendo la muestra con mejor comportamiento bajo el ambiente corrosivo, teniendo un  $E_{corr}$  de -519.18mv a 72hrs de exposición, seguido por la muestra con tratamiento usando sales usadas, siendo el material sin tratamiento el que es más susceptible a corrosión por lo que se deduce que la capa endurecida por boro para el acero M2 le favorece tanta para ser más resistente a la corrosión y ser más duro..

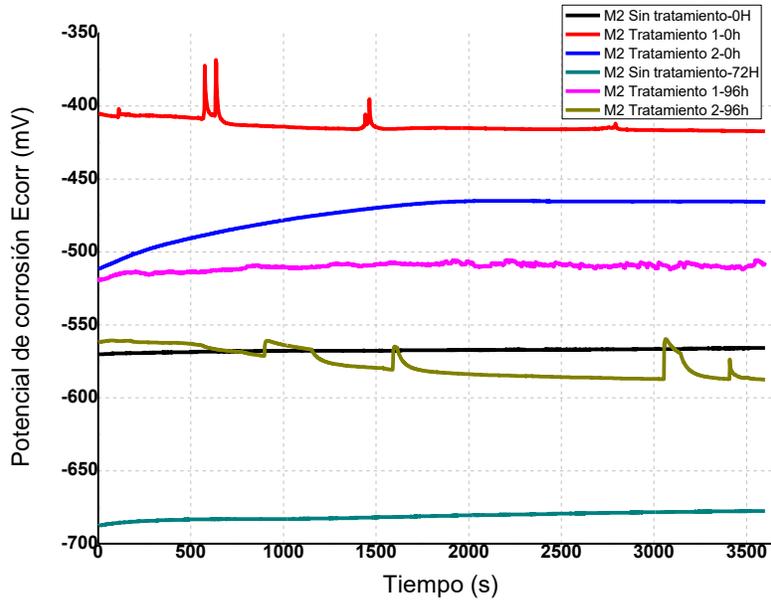


Figura 76. Grafica OCP del acero SISA MET M2 con exposición en  $H_2SO_4$  0.5M a 0, 24 y 72hrs.

Tabla 22. Comparativa de  $E_{corr}$  para el acero M2.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
M2	0h	Ecorr en mV	Ecorr en mV	Ecorr en mV
	72h	-570.17	-405	-511.74
		-687.64	-519.18	-561.81

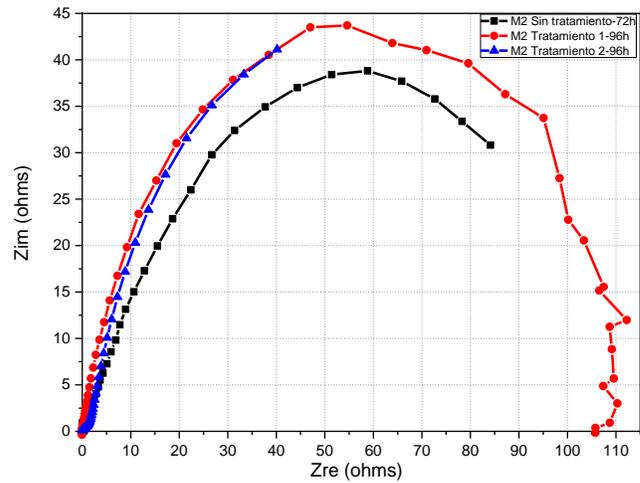
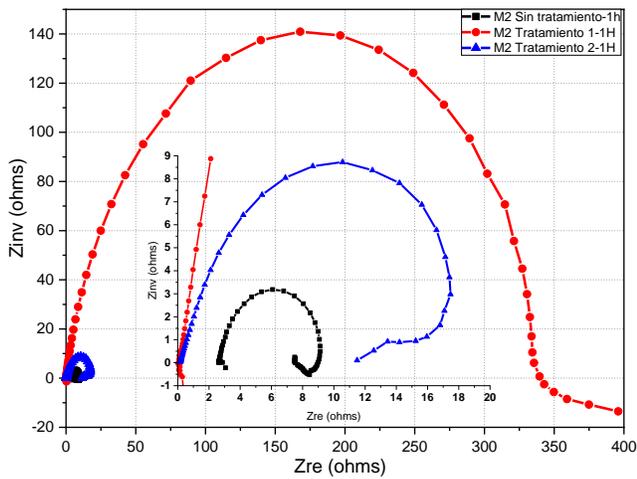


Figura 77. Gráfico EIS para el acero SISA MET M2 a 1hr y 96 hrs de inmersión 0.5M en  $H_2SO_4$  para a) borurado con sales nuevas y b) boruradas con sales usadas.

Tabla 23. Comparativa de resistencia a la corrosión para acero M2.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
		Resistencia (ohms)		
M2	0h	7.46	395.97	11.48
	96h	84.13	105.77	40.17

Los diagramas de impedancia en la representación de Nyquist, parte compleja Zreal-Zimag, se muestran en la Figura 77, donde se observa que en la primera hora de exposición al medio ácido el acero M2 sin tratamiento (línea negra) muestra un semi círculo completo de  $7.46\Omega\text{cm}^2$ , que se relaciona con una menor resistencia ante la corrosión comparado con la muestra tratada usando sales nuevas de boro (línea roja) en que su amplitud alcanza con  $395.97\Omega\text{cm}^2$  lo que se relaciona con un incremento de la resistencia ante la corrosión por la capa de boro que se formó superficialmente durante el tratamiento termoquímico. En la Figura 77 se observa que la muestra de acero con el tratamiento de borurado con sales boro reutilizadas tiene menor desempeño a la resistencia a la corrosión por tener átomos de boro deficientes que no difunden a la interfaz del acero para formar la capa de  $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ .

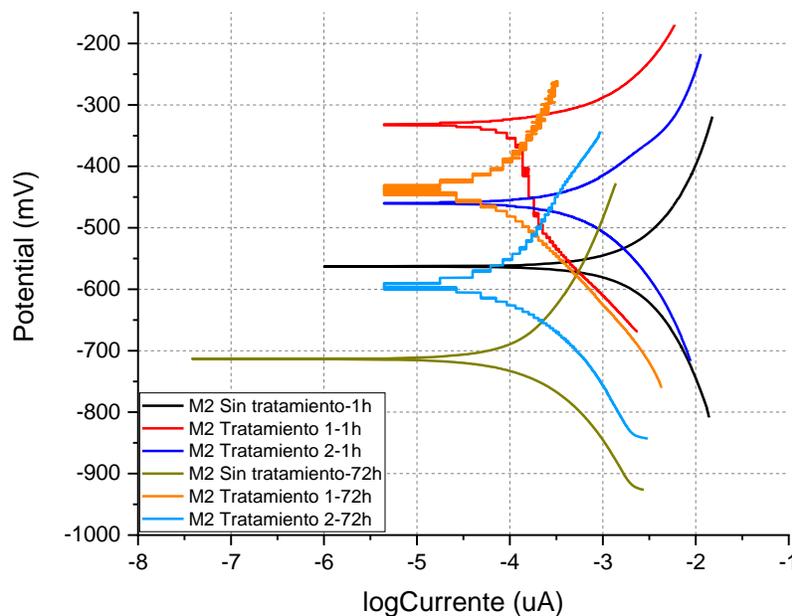


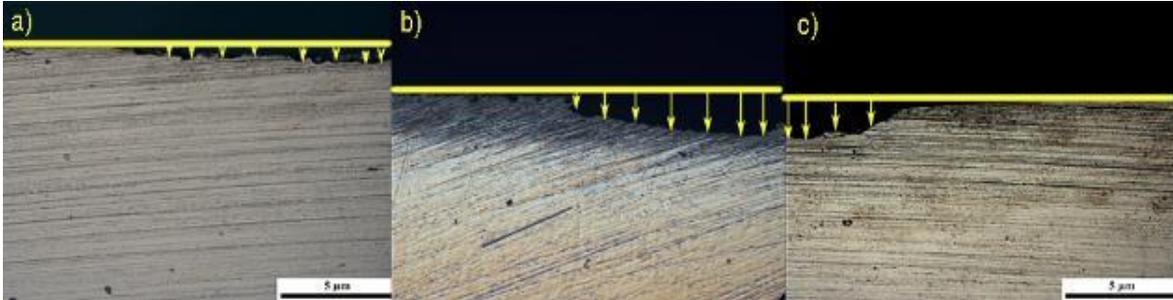
Figura 78. Comparación de curvas Tafel de acero SISA MET M2 en diferentes tiempos.

Tabla 24. Comparativa de LogCurrente (uA) para el acero M2 a través del tiempo.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
		LogCurrente (uA)		
M2	0h	-5.99772	-5.3545	-5.3545
	72h	-7.41741	-5.3545	-5.3545

## Corrosión por picadura

La Figura 79 muestra imágenes de microscopía óptica después de la corrosión donde se observa que el acero sin tratamiento presenta corrosión de forma superficial en 96hrs de inmersión en 0.5M  $H_2SO_4$ . Para el caso de los aceros tratados se observa un ataque en la capa de boro sin afectar en gran medida la estructura del acero, en los casos de las muestras con tratamiento sufrieron corrosión por picadura de la capa de boro.



*Figura 79. Comparación de corrosión por picadura con aumento 5X en diferentes muestras; a) acero M2 sin tratamiento, b) acero M2 con tratamiento sales nuevas, c) acero M2 con tratamiento con sales usadas.*

#### 6.7.4. Pruebas electroquímicas en acero SISA MET T15

En el Acero T15 se puede observar que la muestra con mejor comportamiento ante a la exposición de un medio ácido es la muestra con recubrimiento de sales nuevas de boro, teniendo un  $E_{corr}$  de -374 en la hora 0 y esto se mantiene a lo largo de la exposición del material ante el medio ácido hasta las 96hrs de exposición teniendo un  $E_{corr}$  de -359. También se observa que la muestra que es más propensa a la corrosión es la que no tiene tratamiento aumentado así la susceptibilidad a la corrosión conforme pasa el tiempo de exposición en el medio ácido con un  $E_{corr}$  de -546 a las 96hrs de exposición.

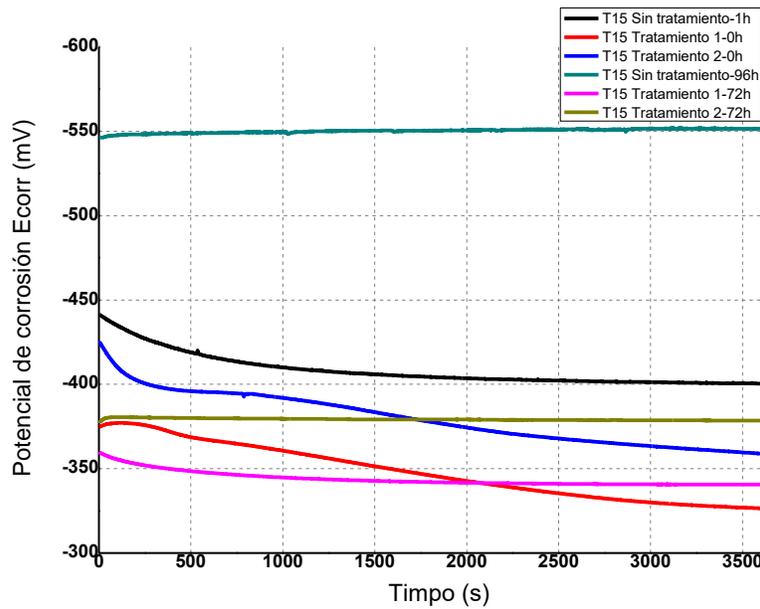


Figura 80. Grafica OCP del acero SISA MET T15 con exposición en  $H_2SO_4$  0.5M a 0, 24 y 96hrs.

Tabla 25. Comparativa de  $E_{corr}$  para acero T15.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
Ecorr en mV				
T15	0h	-441.50	-374.72	-425.56
	96h	-546.24	-359.77	-376.94

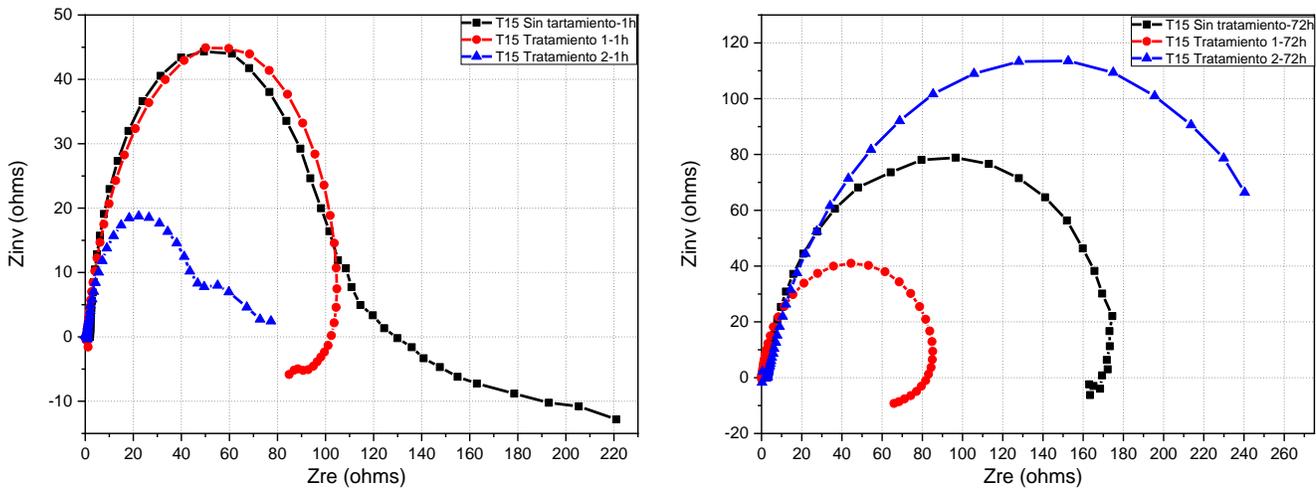


Figura 81. Gráfico EIS Nyquist en acero SISA MET T15 a 1hr y 72hrs de inmersión 0.5M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para a) borurado con sales nuevas y b) boruradas con sales usadas.

Tabla 26. Comparativa de resistencia a la corrosión para acero T15.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
		Resistencia (ohms)		
T15	0h	220.98	84.84	77.29
	72h	163.01	65.92	240.37

Las pruebas de impedancia electroquímica ( $Z_{rel}$ - $Z_{img}$  Figura 81) indican que la muestra de acero sin tratamiento en la primera hora de exposición al medio ácido, al parecer es la que tiene mejor resistencia a la corrosión teniendo  $220.98 \Omega\text{cm}^2$  como se observa en la Figura 81, y la muestra con peor rendimiento es la muestra con tratamiento usando sales reutilizadas de boro, esta tiene una resistencia de  $77.29 \Omega\text{cm}^2$ , no obstante en la hora 72 de exposición al medio ácido se observa en la Figura 81 que la que tiene peor rendimiento es la muestra con tratamiento usando sales de boro nuevas la cual tiene una resistividad de  $65.92 \Omega\text{cm}^2$  esto se debe a que la capa de boro (FeB) es más gruesa y es la primera en sufrir daños y no la estructura del acero T15, así mismo la de mejor rendimiento es la muestra con sales de boro usadas teniendo  $240.37 \Omega\text{cm}^2$  esto debido a que la capa de boro formada es más delgada (ver Capítulo IV) esto hace que el ácido llegue más fácil a la interfaz del acero, lo que gracias al tratamiento termoquímico, los carburos se formen y se distribuyan en la superficie del material dotándolo de resistencia ante la corrosión.

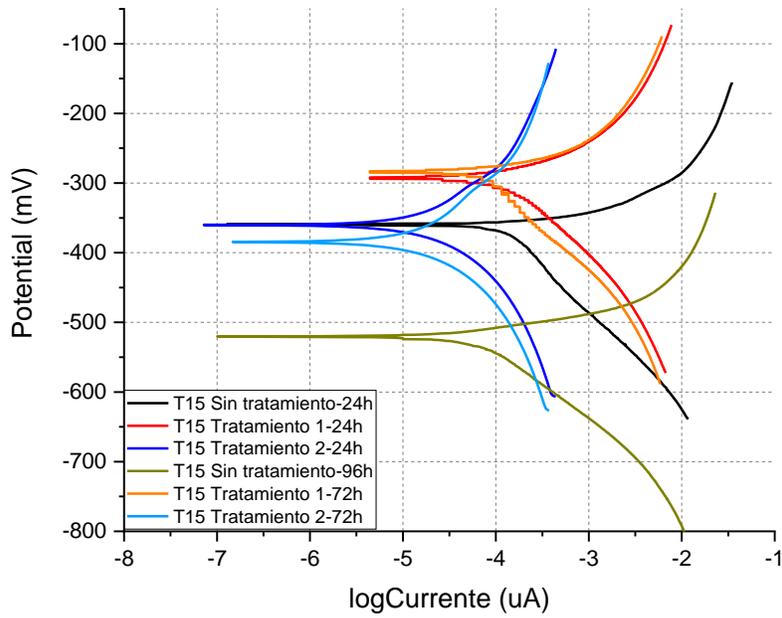


Figura 82. Comparación de curvas Tafel de acero SISA MET T15 en diferentes tiempos.

Tabla 27. Comparativa de LogCurrent (uA) para el acero T15 a través del tiempo.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
LogCurrent (uA)				
T15	0h	-6.89628	-5.3545	-7.14076
	72h	-6.99771	-5.3545	-6.83218

En la Figura 83 se puede observar que el material casi no sufre daños de corrosión por picadura, no obstante la muestra con tratamiento usando sales de boro nuevas b) tiene manchas de corrosión en la interfaz de la capa de boro mas no más allá de la interfaz del acero.

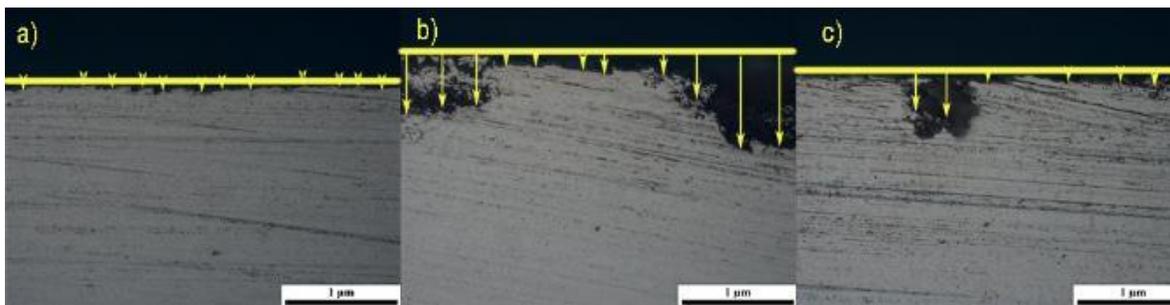


Figura 83. Comparación de corrosión por picadura con aumento 5X en diferentes muestras; a) acero T15 sin tratamiento, b) acero T15 con tratamiento sales nuevas, c) acero T15 con tratamiento con sales usadas.

### 6.7.5. Pruebas electroquímicas en acero SS304

El acero inoxidable SS304 es muy resistente a la corrosión por tener 18-16% de Cr y 6% de Ni en su composición para formar un recubrimiento protector de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con Níquel, pero carece de resistencia mecánica, para lo cual se le endurece con boro a  $950^\circ\text{C}$  por 5hrs. En el acero inoxidable SS304 indica un comportamiento en las pruebas de OCP (Figura 84), donde se observa que la muestra con mejor comportamiento en la primer hora es la que tiene el recubrimiento con sales de boro nuevas con un  $E_{\text{corr}}$  de  $-362\text{mV}$  en comparación con las muestras sin tratamiento con un  $E_{\text{corr}}$  de  $-577.45\text{mV}$  y con tratamiento usando sales usadas en la que su susceptibilidad a la corrosión es mayor ya que su  $E_{\text{corr}}$  de  $-501\text{mV}$ , pero esto cambia cuando la exposición al medio ácido aumenta con el tiempo, siendo las muestras sin recubrimiento que disminuye drásticamente la susceptibilidad a la corrosión con un  $E_{\text{corr}}$  de  $+286$  a las 72hrs de exposición llegando hasta ser más positivo su valor, siendo así que la susceptibilidad a la corrosión es prácticamente baja ante este medio ácido, esto por el mecanismo de auto protección natural del acero explicado en el capítulo I. Para el caso de las muestras de acero SS304 tratadas termoquímicamente a la temperatura de  $950^\circ\text{C}$  por 5hrs condiciones necesarias para que se lleve a cabo un proceso de descomposición del Cr, la cantidad de Cr disuelta en la matriz del acero que le sirve de protección se precipita en el límite de grano además el tamaño de grano y afecta la calidad del acero siendo más reactivo y susceptible a la corrosión por picadura, observado por ambos tratamientos.

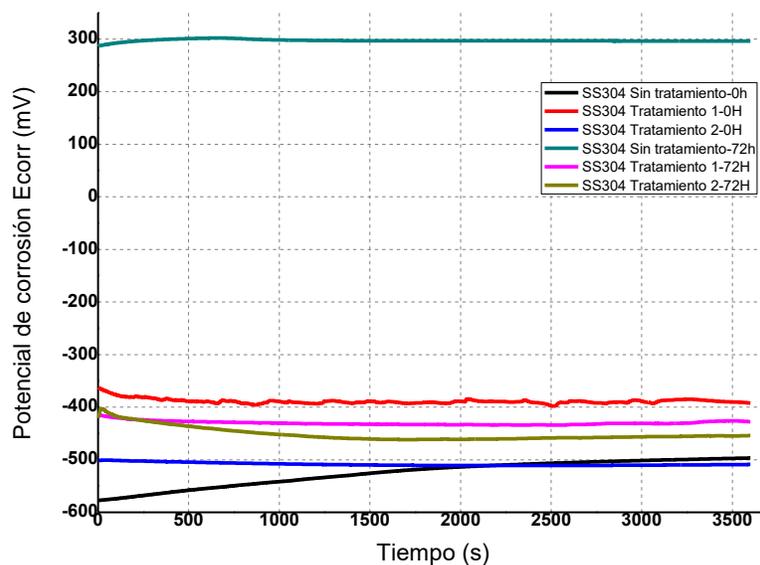


Figura 84. Grafica OCP del acero SS304 con exposición en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M a 0, 24 y 72hrs

Tabla 28. Comparativa de Ecorr para acero SS304.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
Ecorr en mV				
SS304	0h	-577.45	-362.60	-501.08
	72h	286.77	-414.59	-420.57

Los diagramas de impedancia de la Figura 85 indican que la muestra de acero borurada con sales nuevas (línea roja) tiene una mayor resistividad a corrosión, teniendo  $7.3K\Omega cm^2$  por tener un recubrimiento de FeB, mientras que la muestra sin tratamiento tiene  $3.4K\Omega cm^2$ , y la que tiene peor resistividad es la muestra que usa sales de boro de reusó, sin embargo en la Figura 85 se puede observar que la muestra de acero sin tratamiento tiene un incremento en la resistencia de  $280.5K \Omega cm^2$  a la corrosión al estar 96hr de exposición en el medio ácido por la formación de un óxido de cromo resistente a la corrosión, aunque la muestra con tratamiento de borurización usando sales nuevas sigue teniendo una buena resistencia a la corrosión con  $6.8K \Omega cm^2$  en comparación con el con las sales de boro de reusó. Es muy evidente la presencia del cromo en la capa endurecida con boro.

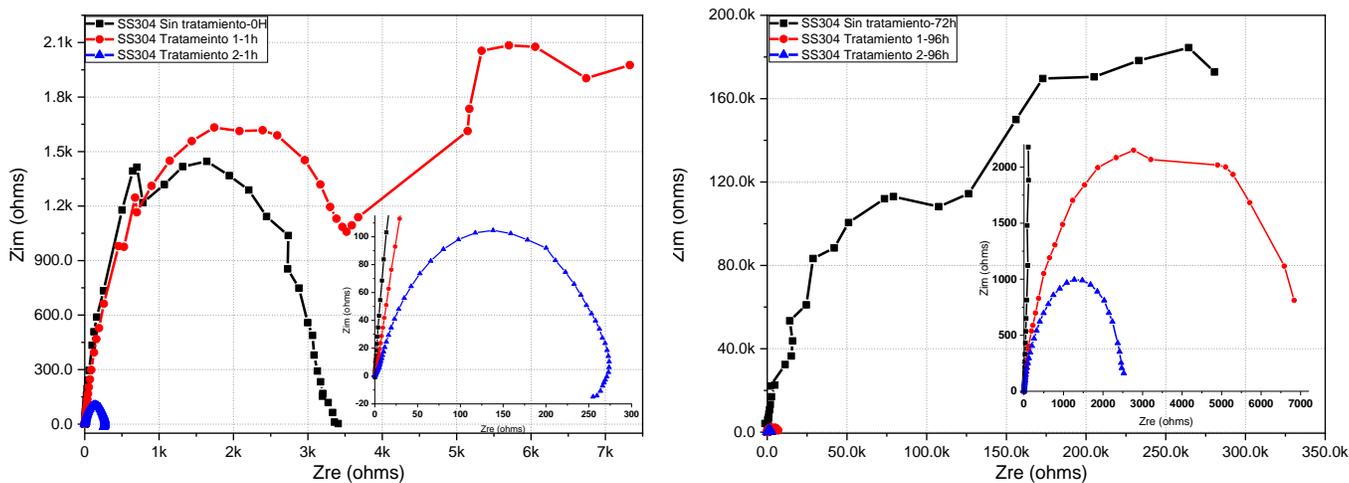


Figura 85. Gráfico EIS Nyquist en acero SS304 a 1hr y 96hrs de inmersión 0.5M en  $H_2SO_4$  para a) borurado con sales nuevas y b) boruradas con sales usadas.

Tabla 29. Comparativa de resistencia a la corrosión para acero SS304.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
Resistencia (ohms)				
SS304	0h	3,407.19	7,328.70	255.04
	96h	280,598.22	6,835.56	2,524.61

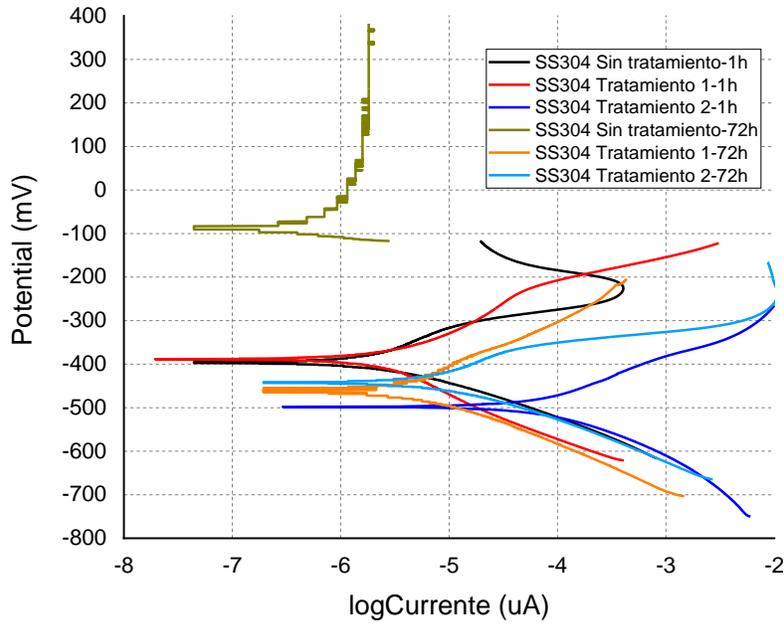


Figura 86. Comparación de curvas Tafel de acero SS304 en diferentes tiempos.

Tabla 30. Comparativa de LogCurrent (uA) para el acero SS304 a través del tiempo.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
LogCurrent (uA)				
SS304	0h	-7.3545	-7.71268	-6.5343
	96h	-7.3545	-6.71268	-6.71268

### Corrosión por picadura

En la Figura 87 se observan las imágenes por microscopia óptica después de las pruebas de corrosión, en esta se puede apreciar que la muestra sin tratamiento (a) que tiene una ligera corrosión por picadura de forma superficial, en la muestra con tratamiento usando sales nuevas (b) y sales de reusó se observa que la corrosión por picadura es mínima, sin embargo se observa un más desgaste que en la muestra sin tratamiento.

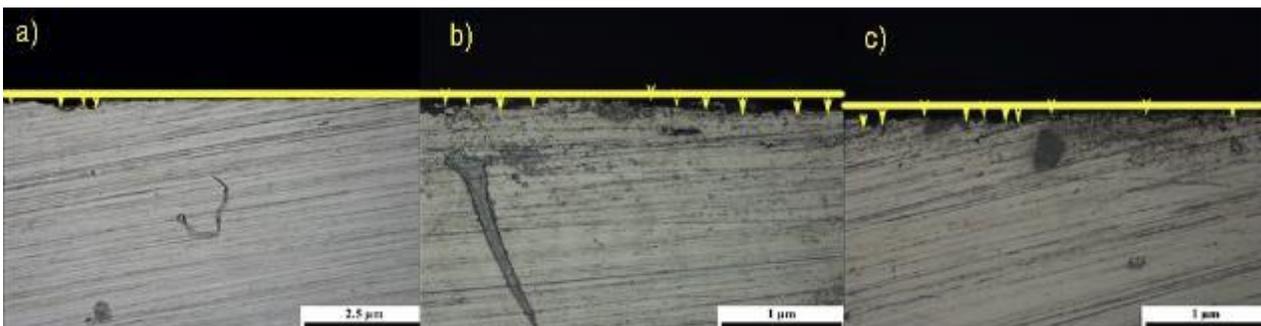


Figura 87. Comparación de corrosión por picadura con aumento 5X en diferentes muestras; a) acero SS304 sin tratamiento, b) acero SS304 con tratamiento sales nuevas, c) AceroSS304 con tratamiento con sales usadas.

### 6.7.6. Pruebas electroquímicas en acero SS316

El acero inoxidable SS316 para resistir el ataque por corrosión se le agrega hasta 16-18% de Cr y 10-14% de Ni para formar un óxido protector, en esta investigación el acero SS316 es sometido a un tratamiento termoquímico de endurecimiento superficial para mejorar su resistencia mecánica, sin embargo las pruebas de corrosión OCP de la Figura 88 indican que la muestra de acero SS316 con mejor desempeño en el medio ácido evaluado en la muestra sin tratamiento, teniendo desde la primera hora un  $E_{corr}$  de  $-223\text{mV}$  y conforme el tiempo de exposición aumenta la susceptibilidad ante la corrosión teniendo un potencial menos activo de  $239.84\text{mV}$ , no obstante la muestra con tratamiento usando sales nuevas en la primera hora tiene un  $E_{corr}$  de  $-377\text{mV}$ , siendo mejor que la muestra con tratamiento usando sales usadas. El acero sin tratamiento tiene la cualidad de formar naturalmente una barrera ante el ataque por corrosión, sin embargo cuando son calentados a extremas temperaturas por un largo periodo se ve afectado hasta habilidad de protección por el calor, siendo este que el cromo disuelto en la matriz del acero se precipite en el límite del grano, impidiendo la formación de la capa de cromo.

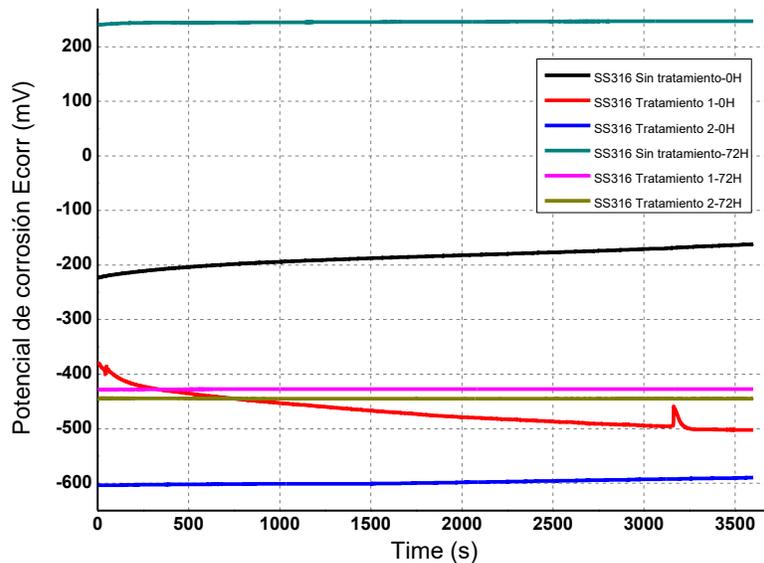


Figura 88. Gráfica OCP del acero SS316 con exposición en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M a 0, 24 y 96hrs

Tabla 31. Comparativa de Ecorr para acero 4140.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
Ecorr en mV				
SS316	0h	-223.59	-377.25	-603.60
	96h	239.84	-428.16	-444.11

En las Figuras 89 se observa en las gráficas de EIS (planos complejos de Nyquist) que las muestras con tratamiento (curvas roja y azul) empeoran la resistividad del material por la sensibilidad al calor, el material base sin tratamiento en la primera hora de exposición en el medio ácido tiene una resistividad de 56.1KΩ y a las 72hrs de exposición tiene una resistividad de 277KΩ, mientras que en las muestras con tratamiento al estar las 72hrs de exposición en el medio ácido la resistividad disminuye para la muestra con tratamiento usando sales nuevas es de 349.74Ω y para la que tiene sales reusadas es de 346.81Ω.

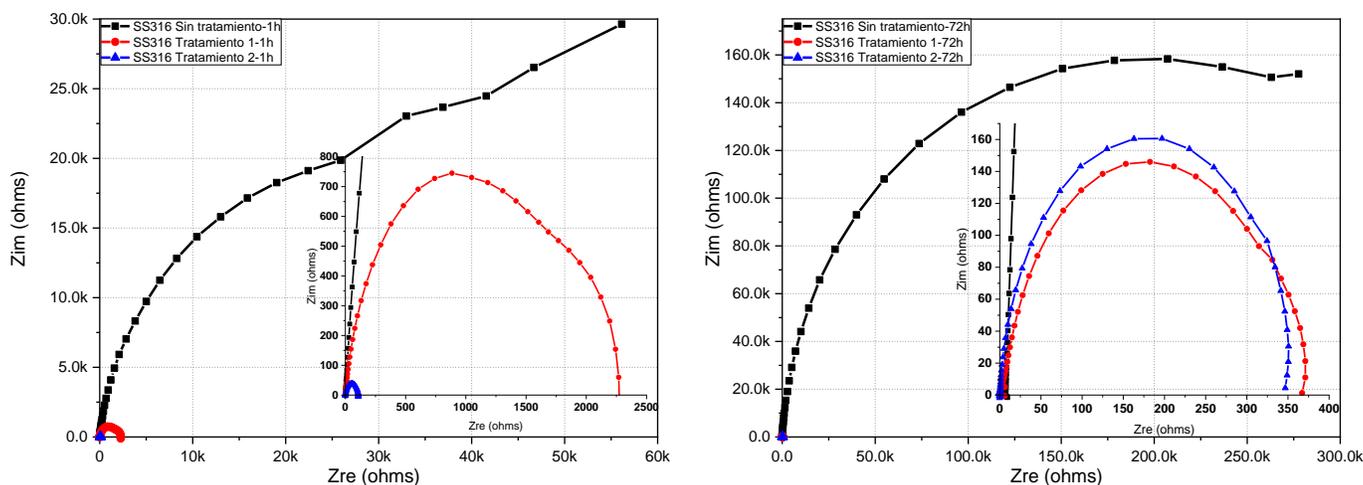


Figura 89. Gráfico EIS Nyquist en acero SS316 a 1hr y 72hrs de inmersión 0.5M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para a) borurado con sales nuevas y b) boruradas con sales usadas.

Tabla 32. Comparativa de resistencia a la corrosión para acero SS316.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
Resistencia (ohms)				
SS316	0h	56,135.41	2,255.38	108.56
	72h	277,640.13	349.74	346.81

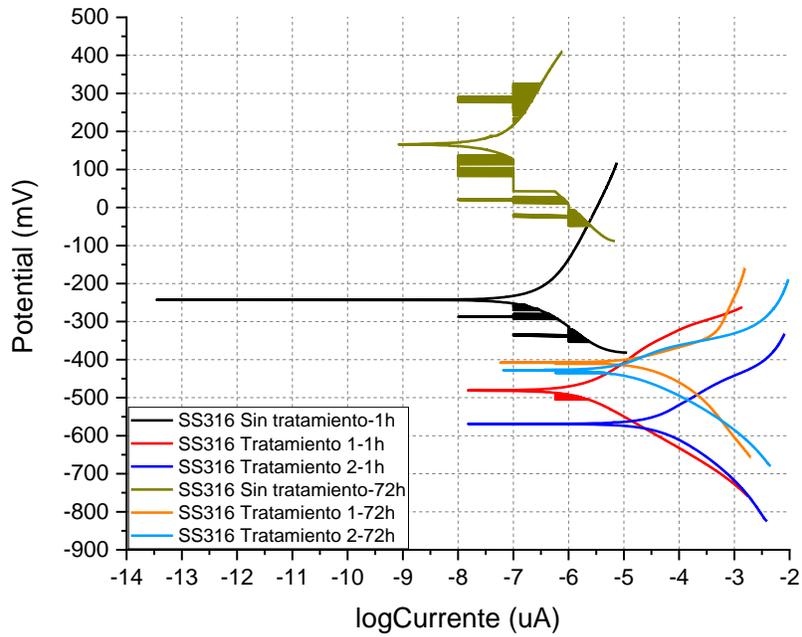


Figura 90. Comparación de curvas Tafel de acero SS316 en diferentes tiempos.

Tabla 33. Comparativa de LogCurrent (uA) para el acero SS316 a través del tiempo.

Material	Tiempo	Sin tratamiento	Tratamiento sales nuevas	Tratamiento sales usadas
		LogCurrent (uA)		
SS316	0h	-13.45683	-7.82316	-7.81808
	72h	-9.07552	-7.23701	-7.18087

En la Figura 91 se puede observar como la muestra sin tratamiento a) no tiene daño por picadura por corrosión, sin embargo en las muestras con tratamiento b) y c) si lo tienen, aunque de forma superficial, dado que lo que se corroe es la capa de boro y no la interfaz del acero inoxidable SS316, la corrosión por picadura es mínima.

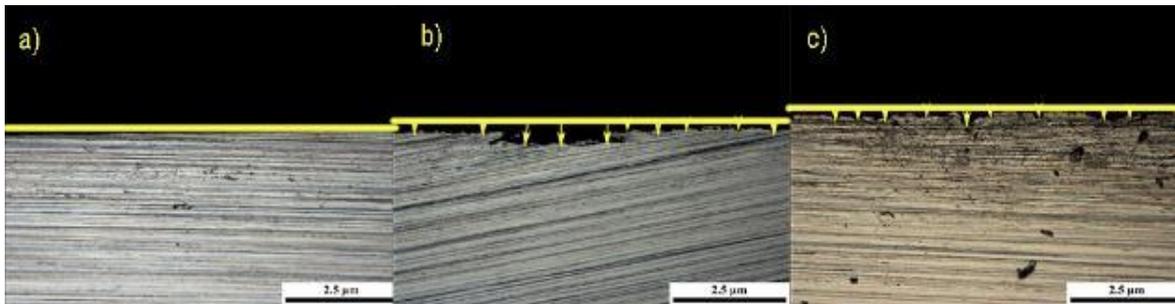


Figura 91. Comparación de corrosión por picadura con aumento 5X en diferentes muestras; a) acero SS316 sin tratamiento, b) acero SS316 con tratamiento sales nuevas, c) aceroSS316 con tratamiento con sales usadas.

## Conclusión

Se probó la hipótesis general “Los recubrimientos de boro ayudarán a incrementar la dureza y la resistencia a la corrosión en los aceros grado herramienta, maquinaria e inoxidables, incrementando así el tiempo de vida útil de los materiales en servicio en la industria”. Dados los resultados obtenidos se pudo comprobar la hipótesis al realizar las diferentes pruebas, como en la prueba metalográfica en los aceros grado herramienta estudiados, podemos observar cómo los carburos de los aceros se unen con las partículas boro de las sales utilizadas sin embargo la capa de boro formada es más superficial, en el acero 4140 y los aceros inoxidables la penetración del boro en la interfaz del material es más evidente llegando teniendo mayor presencia y mayor incorporación en la matriz del material, no obstante al reutilizar estas sales la presencia de boro se ve disminuida y por ende solo queda el silicio que está presente en la sal de boro, esto observó en el estudio de FRX. La prueba dureza Vickers y de impedancia electroquímica son las pruebas más relevantes ya que con ello fue posible comprobar que el tratamiento termoquímico tiene grandes beneficios en los aceros estudiados.

Sin embargo, se puede concluir que los aceros grado herramienta y maquinaria obtienen un mejor rendimiento al tratarlos termoquímicamente usando sales de boro nuevas, mejorando la resistencia mecánica, además de obtener una mayor resistencia ante la corrosión, no obstante estos mismos aceros al ser tratados termoquímicamente con sales de boro de reusó, tienen un peor desempeño ante la corrosión y mecánicamente por la insuficiencia de átomos de boro. Por su parte, los aceros inoxidables tienen un aumento en la resistencia mecánica, pero un peor comportamiento ante la corrosión porque se dañan con la temperatura, sin embargo siguen teniendo una buena resistencia a esta, por lo tanto se puede decir que el tratamiento termoquímico de borurización usando sales de boro nuevas es mejor en los aceros grado herramienta y grado maquinaria, en especial en los aceros 4140, T15 y CR8, en los aceros inoxidables el acero SS304 es el que tiene mejor desempeño y sigue conservando sus cualidades ante la corrosión, estos aceros tienen una mejor compatibilidad con el tratamiento de borurización. Finalmente se puede comentar que la composición de la capa de boro en estos aceros es principalmente de  $Fe_2B$  y el único acero con capa de boro con  $FeB$  es el T15, su principal cualidad es la cantidad de carburos formados en conjunto con el boro debajo de la capa de  $FeB$ , que le proporciona mayor eficiencia al acero.

## Bibliografía

- [1] I. J. L. M. Flores, Aceros y sus aplicaciones, San Nicolas de los Garza, N.L.: Tesis, 1996.
- [2] W. D. C. Jr., «Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales,» de *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, México, Editorial Reverté S.A., 2007, pp. 97-98.
- [3] <http://www.uca.edu.sv>, «<http://www.uca.edu.sv>,» [En línea]. Available: <http://www.uca.edu.sv/facultad/clases/ing/m210031/Tema%2013.pdf>. [Último acceso: 10 Junio 2019].
- [4] bonnet, «<http://www.bonnet.es>,» [En línea]. Available: <http://www.bonnet.es/clasificacionacerinox.pdf>. [Último acceso: 8 Julio 2019].
- [5] A. International, «Alloy Phase Diagrams,» de *ASM handbook Alloy Phase Diagrams*, Estados unidos de America, 1992, pp. 53-54.
- [6] SAE, «<https://usuarios.fceia.unr.edu.ar>,» [En línea]. Available: <https://usuarios.fceia.unr.edu.ar/~adruker/Clasificaci%F3n%20de%20aceros%20Mat%20y%20Pro.pdf>. [Último acceso: 8 Julio 2019].
- [7] S. MET, «<http://sisal.com.mx/wp-content/uploads/Acero-SISA-4140T-Tratado-y-Revenido.pdf>,» [En línea]. Available: <http://sisal.com.mx/wp-content/uploads/Acero-SISA-4140T-Tratado-y-Revenido.pdf>. [Último acceso: 31 08 2018].
- [8] S. MET, «<http://sisal.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20MET%20T15%20de%20Metalurgia%20en%20Polvo%20PM.pdf>,» [En línea]. Available: <http://sisal.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20MET%20T15%20de%20Metalurgia%20en%20Polvo%20PM.pdf>. [Último acceso: 31 08 2018].
- [9] S. MET, «<http://sisal.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20M2.pdf>,» [En línea]. Available: <http://sisal.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20M2.pdf>. [Último acceso: 31 08 2018].
- [10] G. Metals, «<https://ggdmetals.com.br>,» [En línea]. Available: <https://ggdmetals.com.br/es/producto/aisi-m2/>. [Último acceso: 8 Julio 2019].

- [11] S. MET, «<http://sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20MET%20CR8%20de%20Metalurgia%20en%20Polvo%20PM.pdf>,» [En línea]. Available: <http://sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20MET%20CR8%20de%20Metalurgia%20en%20Polvo%20PM.pdf>. [Último acceso: 31 08 2018].
- [12] S. MET, «<http://sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20MET%20CR8%20de%20Metalurgia%20en%20Polvo%20PM.pdf>,» 2012. [En línea]. [Último acceso: 28 06 2021].
- [13] «<https://nks.com/es/distribuidor-de-acero-inoxidable/acero-inoxidable-304/>,» [En línea].
- [14] N. d. México, «<https://nks.com/>,» [En línea]. Available: <https://nks.com/es/distribuidor-de-acero-inoxidable/aceros-inoxidables-316/>. [Último acceso: 8 Julio 2019].
- [15] E. Julve, «Historia de la galvanotecnica y técnicas a fines,» *RSEQ (Real Sociedad Española de Química)*, p. 227, 2009.
- [16] M. A. V. Pérez, «<https://ingeniero-de-caminos.com/tratamientos-superficiales-del-acero/>,» Ingeniero de camino. [En línea]. [Último acceso: 26 05 2020].
- [17] «[http://blog.uclm.es/antonioantinolo/files/2017/02/Tema-6\\_IQ.pdf](http://blog.uclm.es/antonioantinolo/files/2017/02/Tema-6_IQ.pdf),» [En línea]. Available: [http://blog.uclm.es/antonioantinolo/files/2017/02/Tema-6\\_IQ.pdf](http://blog.uclm.es/antonioantinolo/files/2017/02/Tema-6_IQ.pdf). [Último acceso: 03 Junio 2019].
- [18] J. Merced Martínez, «Energía de activación para la difusión del boro durante la borurización de un acero de bajo carbono,» Vols. %1 de %2ISSN 2334-2501.
- [19] J. J. Borrás, «[https://www.uv.es/borrasj/ingenieria\\_web/temas/bloque\\_2/tema\\_11\\_grupo\\_13/tema\\_11\\_grupo\\_13.pdf](https://www.uv.es/borrasj/ingenieria_web/temas/bloque_2/tema_11_grupo_13/tema_11_grupo_13.pdf),» Junio 2006. [En línea]. Available: [https://www.uv.es/borrasj/ingenieria\\_web/temas/bloque\\_2/tema\\_11\\_grupo\\_13/tema\\_11\\_grupo\\_13.pdf](https://www.uv.es/borrasj/ingenieria_web/temas/bloque_2/tema_11_grupo_13/tema_11_grupo_13.pdf). [Último acceso: 03 Junio 2019].
- [20] Bodycote, «<https://www.bodycote.com/>,» Bodycote, 2018. [En línea]. Available: <https://www.bodycote.com/es/servicios/tratamiento-termico/carburizado-y-carbonitrurado-con-operacion-de-temple-posterior/boruracion/>. [Último acceso: 09 Junio 2019].

- [21] P. A. Olmos, Nuevos Materiales tipo cermet de matriz Fe: estudio de la composición, microestructural y propiedades, Leganés, Noviembre de 2012.
- [22] M. Faraldos y C. Goberna, «<http://sedici.unlp.edu.ar>,» 2011. [En línea]. Available: [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV\\_\\_T%C3%A9cnicas\\_de\\_caracterizaci%C3%B3n.\\_Conceptos\\_generales.pdf?sequence=8](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV__T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n._Conceptos_generales.pdf?sequence=8). [Último acceso: 8 Junio 2019].
- [23] Micromeritics, «<https://www.micromeritics.com>,» Micromeritics Instrument Corporation , 2019. [En línea]. Available: <https://www.micromeritics.com/Product-Showcase/ChemiSorb-2720-2750/Teor%C3%ADa-y-Dise%C3%B1o-del-Chemisorb.aspx>. [Último acceso: 8 Julio 2019].
- [24] uned.es, «<https://www2.uned.es>,» 2000. [En línea]. Available: [https://www2.uned.es/cristamine/mineral/minbas\\_mrc.htm](https://www2.uned.es/cristamine/mineral/minbas_mrc.htm). [Último acceso: 04 Junio 2019].
- [25] s. t. d. investigación, «Técnicas de análisis químico superficies,» de *Técnicas de análisis químico superficies*, 2012.
- [26] DavidVargasRodrigues, «<https://es.scribd.com/document/281018720/Historia-Metalografia>,» <https://es.scribd.com>. [En línea]. [Último acceso: 27 05 2020].
- [27] inspt.utn.edu.ar, «<http://www.inspt.utn.edu.ar>,» [En línea]. Available: <http://www.inspt.utn.edu.ar/academica/carreras/67/TPracticos/TecnologiaI/Trabajos.Practicos/ENSAYOS.LABORATORIO/1EnsayosMetalografia/2TeoriaMetalografia.pdf>. [Último acceso: 01 Junio 2019].
- [28] E. c. d. i. J. Garavito, «[www.escuelaing.edu.co](http://www.escuelaing.edu.co),» 2011. [En línea]. Available: [https://www.escuelaing.edu.co/uploads/laboratorios/7643\\_metalografia.pdf](https://www.escuelaing.edu.co/uploads/laboratorios/7643_metalografia.pdf). [Último acceso: 01 Julio 2019].
- [29] «<http://www.bricotodo.com/lijar.htm>,» [En línea]. [Último acceso: 01 09 2018].
- [30] p. q. UVM, «<https://sites.google.com/site/produccionquimicavm/reactivos-quimicos>,» [En línea]. Available: <https://sites.google.com/site/produccionquimicavm/reactivos-quimicos>. [Último acceso: 22 10 2020].

- [31] I. V. Larre . [En línea]. Available: [https://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5\\_anio/metalografia/5-\\_Estructuras\\_del\\_acero\\_v2.pdf](https://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5_anio/metalografia/5-_Estructuras_del_acero_v2.pdf). [Último acceso: 25 Julio 2019].
- [32] Buehler, «<https://www.buehler.mx/history-of-hardness.php>,» Buehler. [En línea]. [Último acceso: 26 05 2020].
- [33] «<http://cdigital.dgb.uanl.mx/te/1020146153.PDF>,» [En línea]. [Último acceso: 03 Julio 2019].
- [34] «<http://190.105.160.51/~material/materiales/presentaciones/ApunteDureza.pdf>,» [En línea]. Available: <http://190.105.160.51/~material/materiales/presentaciones/ApunteDureza.pdf>. [Último acceso: 03 Julio 2019].
- [35] FullMecanica, «<http://www.fullmecanica.com>,» FullMecanica, 2014. [En línea]. Available: <http://www.fullmecanica.com/definiciones/d/1031-dureza-vickers>. [Último acceso: 03 Junio 2019].
- [36] J. Ávila y J. Genescá, Más allá de la Herrumbre, México: D.R. © 1986, FONDO DE CULTURA ECONÓMICA, S. A. DE C. V., 1987.
- [37] L. p. coatings, «<https://www.linex.mx>,» [En línea]. Available: <https://www.linex.mx/que-es-la-corrosion-galvanica-como-prevenirla/>. [Último acceso: 19 09 2021].
- [38] I. Q. L. F. F. G., «Introducción a la electroquímica».
- [39] «<https://www.tdx.cat>,» [En línea]. Available: <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6032/07CAP5.pdf?sequence=7&isAllowed=y>. [Último acceso: 04 Junio 2019].
- [40] CIDETEC, «<http://depa.fquim.unam.mx>,» CIDETEQ, [En línea]. Available: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Teoriacorrosion.PDF>. [Último acceso: 04 Junio 2019].
- [41] «<https://www.ing.unlp.edu.ar>,» 2016. [En línea]. Available: [https://www.ing.unlp.edu.ar/catedras/Q0854/descargar.php?secc=0&id=Q0854&id\\_inc=23680](https://www.ing.unlp.edu.ar/catedras/Q0854/descargar.php?secc=0&id=Q0854&id_inc=23680). [Último acceso: 04 Junio 2019].

- [42] W. D. C. Jr., «Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales,» de *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, México, Editorial Reverté S.A., pp. 97-98.
- [43] «<http://blog.utp.edu.co>,» estudiantes metalografía, 12 Diciembre 2015. [En línea]. Available: <http://blog.utp.edu.co/metalografia/12-corrosion-y-procesos-de-corrosion/>. [Último acceso: 16 Septiembre 2017].
- [44] C. inoxidables, «<http://www.aceroinoxidablee.com>,» sevinox, 2015. [En línea]. Available: <http://www.aceroinoxidablee.com/acero-inoxidable-tipo-304-serie-300>. [Último acceso: 24 09 2020].