

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



---

---

TESIS DONADA POR  
D. G. B. - UNAM

Trabajo Monográfico

BORONADO DE METALES  
FERROSOS.

Que para obtener el Título de:  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO  
P r e s e n t a:

EDUARDO ISLAS RAMOS

1983



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

## Capítulo I

Introducción

## Capítulo II

Fundamentos Teóricos

## Capítulo III

Procesos de boronado

3.1 En medio sólido

3.1.1 Con polvos de boro amorfo

3.1.2 Con carburo de boro

3.1.3 Con pastas

3.2 En medio líquido

3.2.1 Sales fundidas con electrólisis

3.2.2 Sales fundidas sin electrólisis

3.3 En medio gaseoso

3.3.1 Por reducción con hidrógeno de un haluro de boro

3.3.2 Por descomposición térmica de un hidruro de boro

~~3.3.3 Por descomposición térmica de un compuesto orgánico de boro~~

3.3.4 Boronado iónico desde el punto de vista del medio gaseoso aplicado

3.4 Boronado de aceros austeníticos

## Capítulo IV

Efecto de los parámetros metalúrgicos en el proceso de boronado

4.1 Efecto de la temperatura y tiempo de saturación

~~4.2 Efecto de los elementos aleantes y la -  
redistribución de estos en la pieza bo  
ronada~~

## Capítulo V

Análisis comparativo de las propiedades de los recubrimientos

- 5.1 Estructura
- 5.2 Espesor de la capa
- 5.3 Dureza
- 5.4 Resistencia al desgaste
- 5.5 Resistencia a la corrosión

## Capítulo VI

Ejemplos de aplicaciones industriales del proce  
so de boronado

## Capítulo VII

Conclusiones

Bibliografía

# Capítulo I

## Introducción

La calidad de la mayoría de los productos de metal depende de la condición de su superficie y del deterioro de esta superficie debido al uso. Este deterioro es también importante en la práctica de la ingeniería; ya que suele ser el factor principal que limita la vida y desempeño de los componentes de una máquina .

El desgaste es una de las influencias más destructivas a que están expuestos los metales.

de aquí, la gran importancia de los tratamientos termoquímicos, ya que estos se caracterizan por formar capas superficiales resistentes al desgaste y, en algunos casos a la corrosión y oxidación.

El boronado forma parte del grupo de tratamientos, que al igual que otros procesos, pueden realizarse en estado sólido, líquido o gaseoso y comparandolo por ejemplo, con la cementación, proporciona mejores propiedades mecánicas y químicas a las superficies tratadas.

~~Este proceso es conocido desde hace 80 años, aunque el~~ interés industrial se ha desarrollado marcadamente en los últimos 25 años en países industrializados, sin embargo en México su empleo es nulo a consecuencia de su poca difusión y escasa información.

El objetivo de este trabajo es proporcionar una recopilación actualizada y en idioma español, sobre los principales métodos de producción de recubrimientos boronados, señalando sus ventajas y desventajas así como las propiedades de estos recubrimientos y sus diferentes aplicaciones industriales.

Espero que el presente trabajo sea útil para las inves--

tigaciones nacionales, que ayuden a producir piezas que cubran las exigencias del país y así evitar las importaciones de partes y maquinaria cuyas aplicaciones estén directamente relacionadas con el desgaste abrasivo, corrosión y oxidación.

## Capítulo II

### Fundamentos teóricos

Un tratamiento termoquímico es un proceso que proporciona características específicas a la superficie de un material metálico por medio de la difusión de elementos metálicos o no metálicos, desde el medio que rodea a la pieza.

Un proceso de difusión de un elemento no metálico es el boronado, en el cual, el elemento a difundir es el boro. Este proceso es relativamente nuevo, muy similar a otros procesos termoquímicos bastante conocidos, tales como el de carburización, nitruración, cromización, silicización, etc. Todos éstos procesos tienen una meta en común que es la mejorar las propiedades de las superficies metálicas, aumentar su resistencia al desgaste y a la corrosión, disminuir el coeficiente de fricción, mejorar las propiedades eléctricas y químicas -- etc.

La principal característica del proceso de boronado es la habilidad del boro para formar boruros, especialmente con el hierro, con quien puede formar los boruros  $Fe_2B$  y  $FeB$ , los cuales son boruros extremadamente duros, concediendo a la superficie tratada una alta dureza sin excesiva fragilidad, a una temperatura del tratamiento relativamente baja.

Analizando el diagrama de fase B-Fe (Fig. 1), se nota -- que el punto eutéctico existe a una composición de 3.8% en peso de boro y a una temperatura de 1161 °C. La formación del eutéctico evita algún tratamiento por encima de esta temperatura .

Las características principales de este diagrama han sido establecidas por investigaciones térmicas y microscópicas en porcentajes mayores a 8.5% en peso de boro (2) y de 11.5% en peso de boro (3). Los resultados de éstas investigaciones

están de acuerdo cualitativamente, pero no, en lo que se refiere a las composiciones y temperaturas de puntos característicos. Ambos trabajos concuerdan en que: la solubilidad del B en Fe $\gamma$  aumenta con la disminución de la temperatura y que la transformación  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$  es disminuida por el B, dando lugar a una reacción eutéctode  $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \text{boruros (Fe}_5\text{B}_2 \text{ (2) y Fe}_2\text{B (3) )}$  a 713 y 760 °C respectivamente.

Sin embargo Wéver<sup>4</sup>, indicó que los resultados anteriores estaban en un error debido a la presencia de cantidades apreciables de C, Al y Si como contaminantes. El diagrama "idealizado" en base a sus estudios térmicos, microscópicos y de rayos X, usando aleaciones de más alta pureza, es representado en la Fig.2, excepto para el rango muy bajo de B y la temperatura eutéctica, que están basados en trabajos más recientes (ver Fig.1).

La solubilidad sólida de B en Fe $\delta$ , Fe $\gamma$  y Fe $\alpha$  se encuentra en un rango de 0.1 a 0.15% en peso de B. con la máxima solubilidad en Fe $\gamma$ .

La solubilidad sólida de B en Fe $\beta$  y Fe $\epsilon$  ha sido objeto de varias investigaciones ( 5,6,7 ). Los resultados de estas investigaciones están resumidos en la Fig.3.

Considerando las dificultades experimentales y muy bajas solubilidades absolutas, los resultados concuerdan bastante bien, aunque la solubilidad a 1100 °C según (5), es casi dos veces más grande que la establecida por (7). Una característica especial del diagrama propuesto por (6), es el mínimo en el campo de  $\delta$  en aproximadamente 0.001% en peso de B y una temperatura de 835 °C.

La transformación  $\delta \rightleftharpoons \alpha$  es promovida por un equilibrio peritectoide 915 °C, donde las fases intermedias son el Fe $_2$ B con una composición de 8.83% de B y el Fe con 16.23% de B.



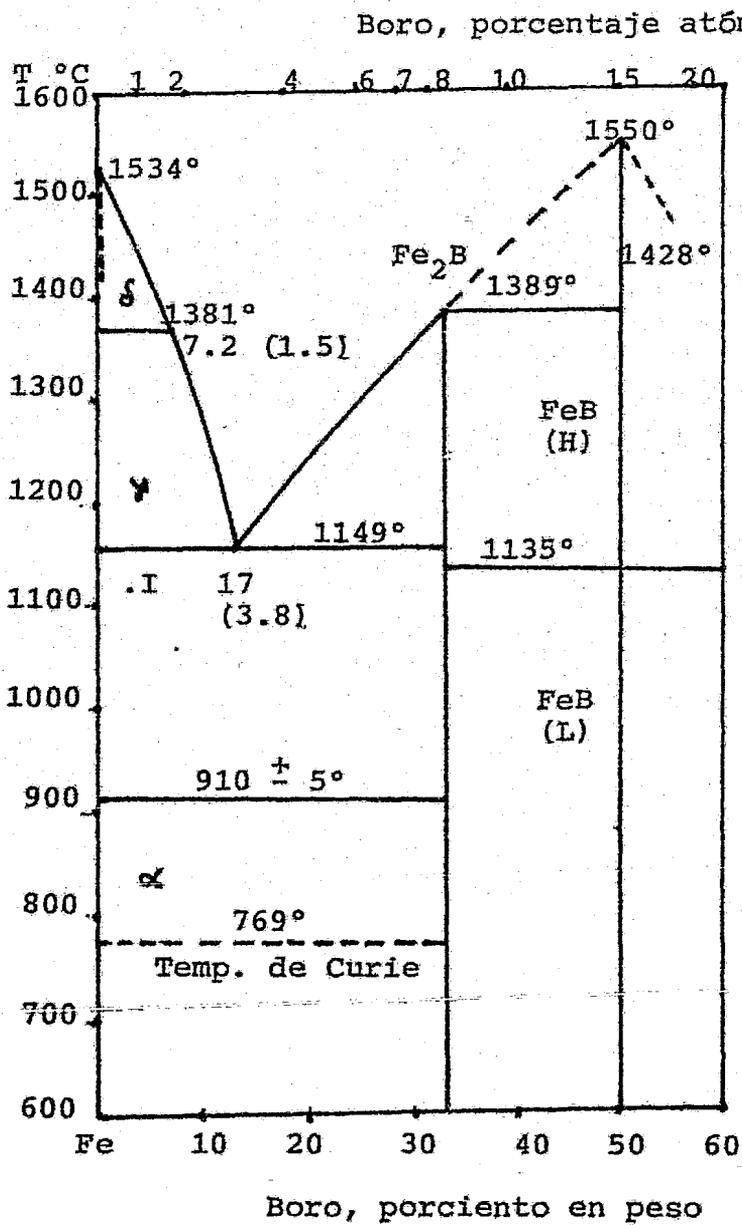


Fig. 2. Diagrama de equilibrio B - Fe (4).

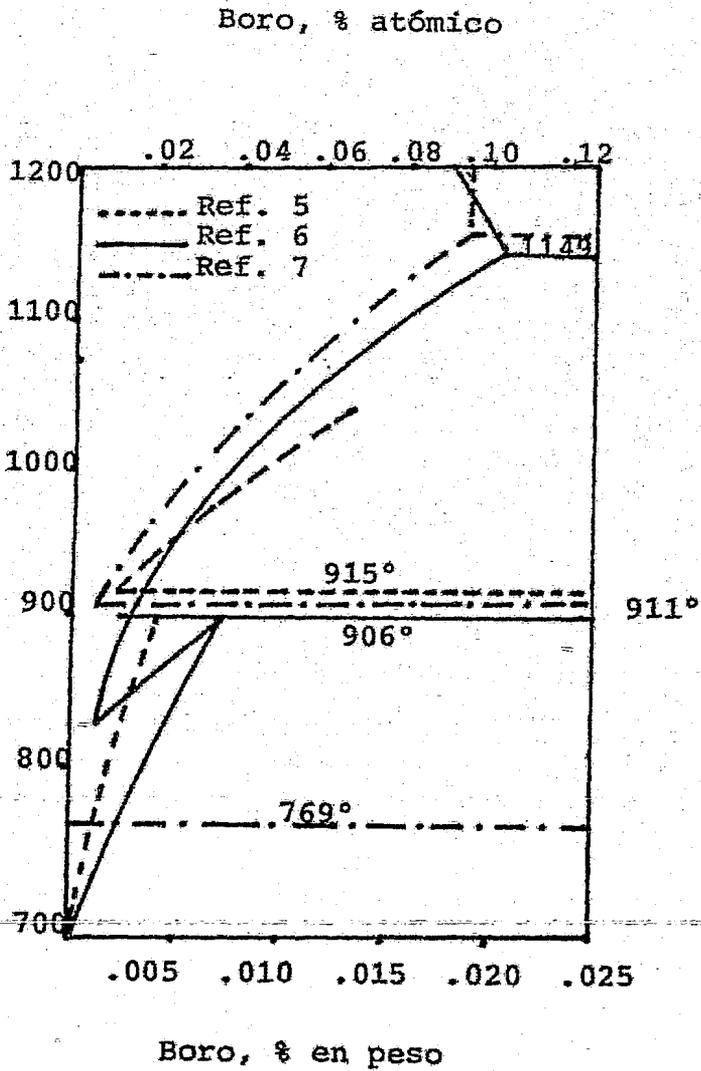


Fig. 3. Diagrama de equilibrio B - Fe.

El boro en Fe forma soluciones sólidas intersticiales.

Una fase intersticial se caracteriza por consistir de hidruros, nitruros, carburos y boruros de los metales de transición. Los átomos en éstos son pequeños, ocupando sitios intersticiales en la estructura, entre los átomos metálicos formando con ellos mismos una estructura cristalina de empaquetamiento cerrado.

Estas fases tienen una estructura cristalina simple cuando el átomo intersticial tiene un radio menor que 0.59 con relación al átomo metálico. Se forman en composiciones aproximada a las formulas  $M_4X$ ,  $M_2X$ ,  $MX$ ,  $MX_2$ , M= metal, X= no metal

Son en su mayor parte F. C. C. o H.C.P. y ocasionalmente son B.C.C., con los átomos metálicos ocupando los sitios atómicos normales de la estructura cristalina y los átomos no metálicos en sitios entre ellos.

Cuando la relación de radios excede de 0.59, el átomo no metálico es también grande para su sitio intersticial y una estructura más compleja es usualmente formada después del acomodamiento del átomo.

En base a lo anterior mente descrito se concluyen que -- las fases formadas por la difusión de B en metales ferrosos -- son soluciones sólidas intersticiales del tipo  $M_2X$  y  $MX$  ( $Fe_2B$  y  $FeB$ ), las cuales tienen las siguientes estructuras cristalinas: el  $Fe_2B$  tiene una estructura tetragonal de cuerpo centrado con  $a= 5.109$  A,  $c= 4.249$  A,  $c/a= 0.823$ .

El  $FeB$  existe en dos modificaciones una tetragonal a bajas temperaturas y otra ortorrómbicas del tipo B27, con 4  $FeB$  por celda unitaria y con  $a=5.506$  A,  $b= 4.061$  A,  $c= 2.952$  A.

## Capítulo III

### Procesos de boronado

En el proceso de boronado, la aportación del boro a las superficies metálicas puede ser por una reacción química o electroquímica entre un medio conteniendo el boro y el metal éste medio puede ser sólido, líquido o gaseoso.

#### 3.1 Boronado en medio sólido

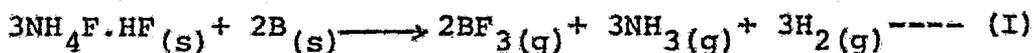
##### 3.1.1 Con polvos de boro amorfo

En éste método, el recubrimiento es producido, vía transporte de boro en fase gaseosa sobre la superficie del material de base y difusión simultánea del boro en la superficie. El proceso es llevado a cabo en un recipiente cilíndrico y las piezas a ser tratadas son colocadas en una mezcla de polvos contenida en éste recipiente, como se muestra en la Fig.4

La mezcla de polvos puede consistir en 1-50% en pesos de B amorfo, 1% en peso de bifluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ ) y el resto de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

El recipiente debe ser llenado completamente con la mezcla para no dejar ninguna parte con aire, sellarlo con un anillo metálico y después colocarlo en un horno precalentado aproximadamente a 815 °C. El recipiente se mantiene en ésta temperatura durante un período que oscila de 6 a 24 hrs., dependiendo del espesor del recubrimiento deseado.

Las siguientes reacciones se cree que ocurren en el empaque durante el calentamiento:



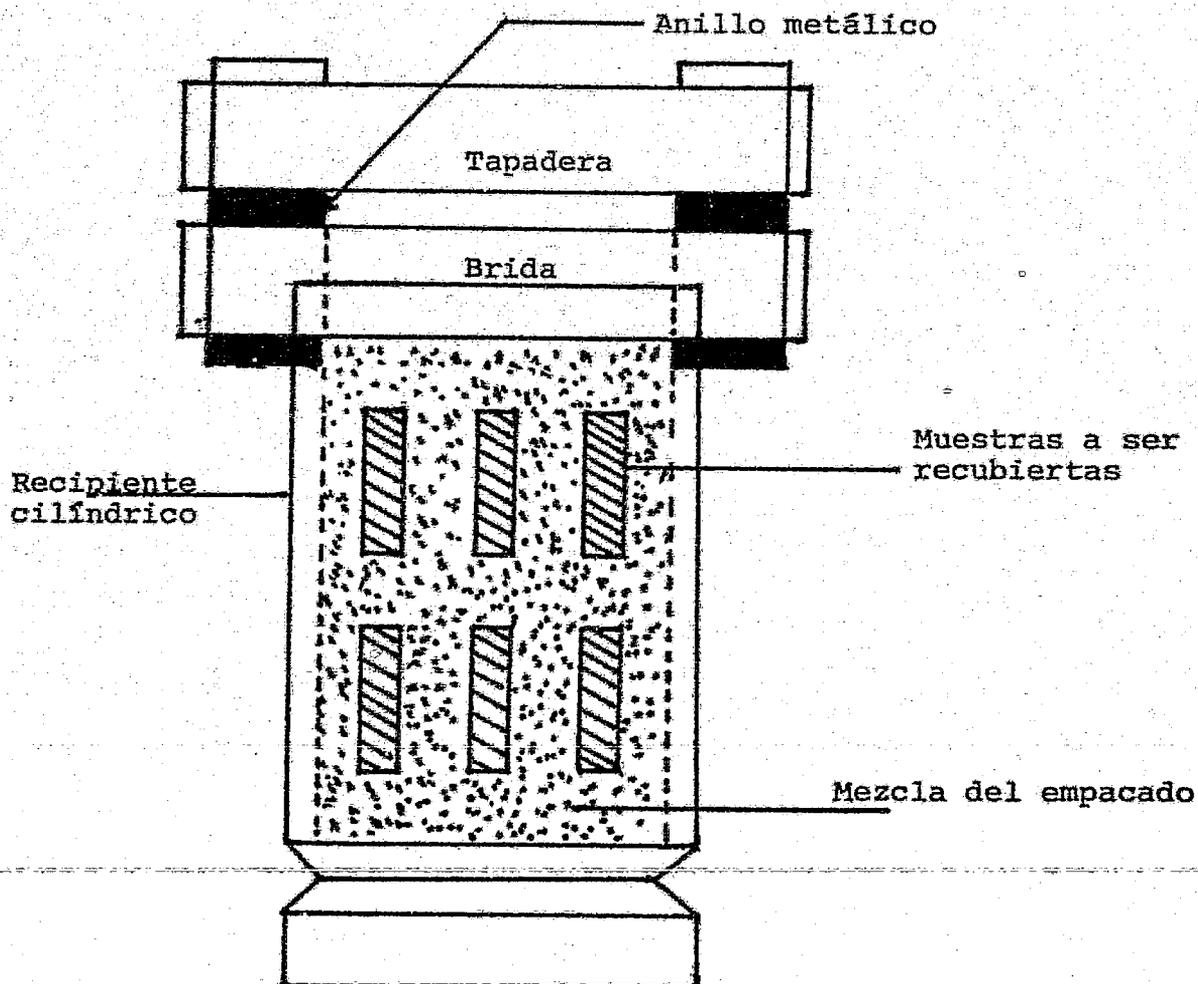
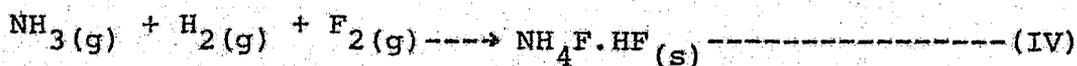
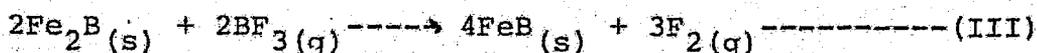


Fig 4 Una vista esquemática de la sección transversal de un recipiente ensamblado para boronado por empaque ( 8 ).



Así, durante el calentamiento, se forman moléculas gaseosas de trifluoruro de boro ( $\text{BF}_3$ ). Si el proceso llega al equilibrio, la actividad termodinámica del B en la fase gaseosa se vuelve igual a la actividad en la superficie de las partículas de B en el empacado. Cuando este gas encuentra la superficie del material a ser recubierto deposita boro, debido a que la actividad del B es menor en la superficie, que en la fase de gas local.

El boro, así depositado, se difunde dentro del material formando los boruros ( $\text{Fe}_2\text{B}$  y  $\text{FeB}$ ). La difusión interna agota la concentración y de aquí que disminuya su actividad en la superficie del material, de manera que la depositación de boro de la fase gaseosa continúa. Hay un límite, sin embargo, en la concentración de boro que puede ser incorporado en la superficie del material, porque la actividad del boro en éste punto no puede exceder a la actividad del boro generado del empacado.

La temperatura y el tiempo en que el empacado es mantenido determina la extensión de la difusión de boro dentro de la superficie del material y por lo tanto el espesor del recubrimiento formado. El activador  $\text{NH}_4\text{F.HF}$  es continuamente regenerado dentro del empaque de acuerdo a la reacción (IV) y de éste modo no es consumido durante el proceso de recubrimiento haciendo posible que la mezcla pueda ser usada varias veces.

Este método tiene amplia aplicación y puede ser usado para producir recubrimientos de boruros sobre materiales ferrosos o sobre otros metales que formen boruros estables(8).

Segun Koskov<sup>9</sup>, el uso del boronado difusional de base sólida está limitado por la considerable duración y alta temperatura del proceso, lo cual trae como consecuencia la distorsión de la pieza tratada aunando a esto, la imperfección de la mezcla pulverizada (la formación de grumos y adherencia de mezcla a la pieza) y la baja calidad de la superficie boronada (peladuras y grietas).

Su método consiste en la aplicación de una mezcla pulverizada de alta actividad, donde el componente básico es el boro amorfo. Debido a que la adición de un relleno inerte, disminuye la actividad del proceso, aunque evita la adherencia de la mezcla a la pieza, se eliminó de la mezcla. Por lo tanto, una alta concentración de boro amorfo (80% en peso), se usa en la mezcla de boronado.

Obteniéndose por este método, una alta razón de formación de recubrimiento en 1 Hr. de boronado en una mezcla de 80% B + 16%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 4% KBF.

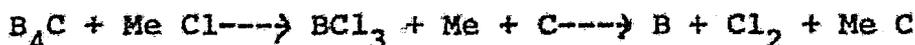
Los recubrimientos de boruros obtenidos en esta mezcla son uniformes, densos y sin peladuras, debido al uso de temperaturas de procesamiento relativamente bajas (900°C).

### 3.1.2. Con carburo de boro

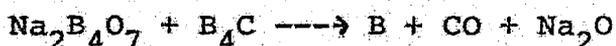
Para la producción de recubrimientos superficiales con B, las siguientes mezclas han sido utilizadas, en las cuales el principal componente es el carburo de boro, sin embargo se ha empleado la adición de varios activadores, para intensificar el proceso (10).

- 1.-  $84B_4C + 16Na_2B_4O_7 + 1.5NaCl + 1.25NH_4Cl$
  - 2.-  $50B_4C + 50Na_2B_4O_7 + 1.5NaCl + 1.25NH_4Cl$
  - 3.-  $70B_4C + 30Na_2B_4O_7 + 1.5NaCl + 1.25NH_4Cl$
  - 4.-  $85B_4C + 15Na_2B_4O_7 + 2.5KBF_4$
  - 5.-  $100B_4C$
  - 6.-  $100B_4C + 1.25Na_4Cl$
  - 7.-  $100B_4C + 1.25KBF_4$
  - 8.-  $100B_4C + 1.25NH_4I$
  - 9.-  $80B_4C + 20Na_2CO_3$
  - 10.-  $80B_4C + 20Fe_2O_3$
  - 11.-  $40B_4C + 60Fe_2O_3$
  - 12.-  $80B_4C + 20Fe_2O_3 + 1.25NH_4Cl$
  - 13.-  $80B_4C + 20Al_2O_3$
  - 14.-  $20B_4C + 80Al_2O_3$
- (% en peso).

En una serie de experimentos realizados por Sansonov<sup>11</sup>, obtuvo buenos resultados cuando NaCl, NH<sub>4</sub>Cl y particularmente borax, fueron usados como activadores. El mecanismo de acción de éstos activadores varía: los cloruros evidentemente reaccionan con el carburo de boro, formando tricloruro de boro, el cual, en su turno, se descompone con la liberación de átomos activos de boro.



Con la adición de borax; éste reacciona con el carburo de boro, liberando boro elemental, de acuerdo con la reacción esquemática:



De acuerdo con las investigaciones hechas por V.D. Yakhnina<sup>10</sup>, para explicar los procesos obtenidos durante el boronado en una carga sin activador haluro, se basa en los cálculos de energía libre de Gibbs, de las reacciones que podrían ser involucradas del boronado con una carga de carburo de boro (TABLA 1). Estas reacciones revelan que la impregnación de una superficie metálica con boro puede ocurrir por un mecanismo de reacción, entre el carburo llegando en contacto directo con el metal (reacciones 1 y 2), o tocado el metal por una fase gaseosa (reacciones 35, 36 y 37). Se observan que la presencia de una pequeña cantidad de volumen de oxígeno y óxidos de carbón en la reacción baja la formación de anhídrido bórico y boro libre en la carga real (reacciones de la 19 a la 21, 23, y de la 28 a la 30). Según V.D. Derkach<sup>12</sup>, el acero no puede ser impregnado por contacto directo con el anhídrido bórico y su vapor. Este descubrimiento es explicado por los cálculos termodinámicos (reacciones 17 y 18). Sin embargo la presencia en la carga de una pequeña cantidad de carbón no libre puede cargar el equilibrio de la reacción de formación de boruros a la derecha (reacción 10), en cuyo caso la posibilidad de impregnación con boro como un resultado del contacto directo entre las partículas de carburo de boro sólido con el anhídrido bórico líquido, y el metal, no puede ser excluido.

Un análisis termodinámico de reacciones químicas posibles en boronado con carburo de boro muestra que la presencia de óxidos de hierro en la carga puede promover la apari

ción de boruros en la misma mezcla (reacciones 3 a 6); este fenómeno en su turno puede suministrar una fuente adicional de boro atómico y anhídrido bórico como un resultado de las reacciones de oxidación (reacciones 28 y 29).

La reacción de anhídrido bórico con carburo de boro asegura la formación de óxido de boro ( $B_2O_3$ ) en forma gaseosa (reacción 31) y en contacto directo entre éste y la superficie del acero en presencia de carbono libre intensifica el proceso de boronado (reacción 37). La presencia de óxido de boro en la atmósfera del recipiente facilita la reacción principal del proceso de boronado (reacción 39). Así el óxido de hierro presente en la carga puede intensificar el proceso de boronado y reducir el agotamiento de la mezcla asegurando que es "Cubierto Totalmente" con anhídrido bórico (reacciones inversas 15, a 18 26, 32).

Para verificar esta hipótesis, experimentos de boronado fueron llevados a cabo en una carga consistiendo de carburo de boro y magnetita (mezclas 10 y 11). En este experimento la mezcla fué fundida para no exhibir sinterabilidad y ~~compa~~rativamente ~~pequeña adhesión a la superficie;~~ y su actividad fue ligeramente inferior que las de las mezclas con activador haluro. Reemplazando la magnetita con alumina (mezclas 13 y 14) decreció notablemente la actividad de la carga, como resultado la formación de la capa de boruro no fue observada virtualmente. Esto puede ser tomado como una evidencia de que el óxido de hierro activa el proceso de boronado en ~~el caso de transporte de boro en oxígeno.~~

Los boruros de hierro formados en una superficie metálica por una carga de impregnación fácilmente se oxidan (reacciones 28, 29 y reacciones inversas de 7 a 9). A causa de esto el boronado en una mezcla de carburo de boro y magneti-

ta se ejecuta en un recipiente sellado herméticamente o en una atmósfera protectora. En un recipiente abierto el boronado es acompañado por una corrosión severa de los recubrimientos boronados, sin embargo se obtiene una capa boronada. A la temperatura del proceso (950 °C) las reacciones de impregnación del boro predomina sobre las reacciones de oxidación, de otro modo una capa boronada no sería formada completamente (reacciones inversas 7 y 8). Es posible que la principal reacción del oxígeno empieza durante el enfriamiento de la temperatura de boronado, porque en el descenso de temperatura la posibilidad de oxidación aumenta (el valor absoluto de  $AG_R^\circ$  tiende a incrementarse).

## ENERGIAS LIBRES DE REACCION A TEMP. °K

No.	Reacciones	298	1000	1100	1200
1.-	$B_4C+4Fe=4FeB+C$	- 58.60	- 61.36	- 63.66	- 65.75
2.-	$B_4C+8Fe=4Fe_2B+C$	- 13.86	- 9.61	- 9.05	- 7.76
3.-	$B_4C+2Fe_2O_3+5C=4FeB+6CO$	+ 99.40	- 80.06	- 107.25	- 133.04
4.-	$B_4C+4Fe_2O_3+11C=4Fe_2B+12CO$	+ 202.14	- 34.11	- 95.25	- 142.36
5.-	$B_4C+8FeO+7C=4Fe_2B+8CO$	+ 193.10	- 14.41	- 44.25	- 73.36
6.-	$B_4C+4FeO+3C=4FeB+4CO$	+ 44.87	- 63.76	- 81.25	- 93.55
7.-	$2B_2O_3+4Fe=4FeB+3O_2$	+ 429.00	+ 380.28	+ 325.28	- 311.01
8.-	$2B_2O_3+8Fe=4Fe_2B+3O_2$	+ 545.64	+ 466.49	+ 456.40	+ 447.49
9.-	$2B_2O_3+4Fe+3C=4FeB+3CO_2$	+ 145.24	+ 56.68	+ 41.48	+ 27.06
10.-	$2B_2O_3+4Fe+6C=4FeB+6CO$	+ 232.20	+ 55.38	+ 24.68	+ 1.09
11.-	$2B_2O_3+8Fe+3C=4Fe_2B+3CO_2$	+ 268.89	+ 182.69	+ 172.60	+ 163.54
12.-	$2B_2O_3+8Fe+6C=4Fe_2B+6CO$	+ 348.84	+ 178.79	+ 155.80	+ 134.59
13.-	$B_2O_3+Fe+C=FeO+CO_2+2B$	+ 133.48	+ 103.55	+ 99.85	+ 95.40
14.-	$B_2O_3+Fe+2C=FeO+2B+2CO$	+ 162.13	+ 101.25	+ 93.25	+ 95.75
15.-	$B_2O_3+3Fe_2O_3=2Fe_3O_4+2B$	+ 332.20	+ 268.20	+ 269.45	+ 251.40
16.-	$B_2O_3+6FeO=3Fe_2O_4+2B$	+ 105.22	+ 125.10	+ 127.85	+ 129.30
17.-	$B_2O_3+5Fe=3FeO+2FeB$	+ 250.45	+ 207.37	+ 200.89	+ 194.75
18.-	$B_2O_3+3Fe=3FeO+2B$	+ 110.39	+ 102.45	+ 102.05	+ 102.15
19.-	$B_4C+O_2=4B+CO_2$	- 80.85	- 81.70	- 81.75	- 81.90
20.-	$2B_4C+7O_2=4B_2O_3+2CO$	-1307.50	-1141.40	- 1120.10	- 1099.70
21.-	$B_4C+4O_2=2B_2O_3+CO_2$	- 653.75	- 570.70	- 550.05	- 549.90
22.-	$B_2C+CO_2=4B+2CO$	+ 41.95	+ 11.60	+ 7.25	+ 3.10
23.-	$B_4C+7CO_2=2B_2O_3+8CO$	- 165.15	- 197.50	- 204.04	- 209.90
24.-	$B_4C+B_2O_3=6B+CO_2+1/2 O_2$	+ 205.45	+ 162.00	+ 157.75	+ 152.00
25.-	$B_4C+3Fe=Fe_3C+4B$	+ 18.10	+ 13.65	+ 13.30	+ 12.90
26.-	$B_2O_3+2Fe=Fe_2O_3+2B$	+ 109.00	+ 110.00	+ 110.65	+ 111.20
27.-	$2B_2O_3+6C=4B+6CO$	+ 376.00	+ 201.30	+ 177.60	+ 155.10
28.-	$2FeB+O_2=2FeO+2B$	- 40.69	- 28.78	- 26.57	- 24.32
29.-	$2FeB+5/2 O_2=2FeO+B_2O_3$	- 367.79	- 302.07	- 291.29	- 282.65
30.-	$4B+3O_2=2B_2O_3$	- 572.80	- 489.00	- 478.30	- 468.00
31.-	$5B_2O_3+B_4C=7B_2O_2+CP$	- 648.40	- 511.45	- 504.15	- 494.95
32.-	$B_2O_2+2Fe=2FeO+2B$	+ 51.63	+ 48.45	+ 48.20	+ 24.95
33.-	$Fe+B=FeB$	- 17.98	- 18.56	- 19.13	- 19.62
34.-	$Fe_2B+B=2FeB$	- 19.16	- 31.50	- 32.78	- 34.12
35.-	$2Fe+B=Fe_2B$	- 6.79	- 5.63	- 5.47	- 5.12
36.-	$Fe+B_4C.4(B) \text{ (en } Fe_2)+C$	-----	+ 77.00	+ 97.00	-----
37.-	$B_2O_2+2Fe+C=2FeB+CO_2$	- 19.90	- 35.93	- 38.95	- 42.30
38.-	$FeB+4Fe_2O_3=3Fe_3O_4+B$	- 2.04	- 13.13	- 14.67	- 15.67
39.-	$B_2O_2=(B)_{mex} B_4+2B_2O_2$	- 241.90	- 201.60	- 197.30	- 193.20

TABLA 1.- Energía libre de Gibbs de posibles reacciones químicas en boronado con -- carburo de boro (10).

### 3.1.3 Boronación con Pastas

Este método implica el calentamiento de la muestra a tratar, con una pasta hecha a base de carburo de boro y la adición de un fundente semejante al cloruro de amonio, criolita etc. El proceso de difusión por este método ocurre en gran parte a través de la fase gaseosa.

La desventaja de este método es que se presenta el fenómeno de oxidación por acceso de oxígeno en la superficie metálica y la salida de los gases que contienen boro a través de los poros de la pasta (13), para contrarrestar estos inconvenientes según Aliev<sup>14</sup> una pasta protectora debe ser aplicada para proteger la pasta activa y la superficie del metal, pero el uso de las pastas protectoras complican la boronación y aumentan el tiempo de procesamiento, ya que las pastas se corren hacia la base de la muestra durante el proceso y de este modo el recubrimiento difiere en el espesor a lo largo de la altura de la muestra. Corriendo de arriba hacia el fondo, la pasta también cubre las secciones de la superficie no recubiertas y de este modo la boronización local se vuelve imposible o casi imposible. Por esta razón fue de interés práctico buscar una mejor técnica de boronado con pastas empleando calentamiento prolongado a altas temperaturas.

Esta técnica fue desarrollada por Bel'skii<sup>15</sup>, en el cual la probabilidad de interacción de los componentes de la mezcla a 900 °C es calculada a partir de los cambios de energía libre de Gibbs ( $AG_T$ ) con el ejemplo de los valores tabulados de la entalpía  $H_m^\circ$  y entropía en la siguiente ecuación:

$$AG_T^\circ = (AH_T^\circ - AS_T^\circ) \cdot T \text{ (Kcal/ mol.)}$$

Una reacción puede ocurrir espontáneamente solamente con

valores negativos de la energía libre de Gibbs.

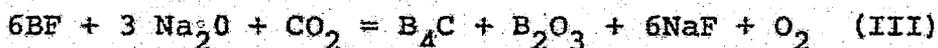
La probabilidad de formación de átomos activos de boro - en el proceso de boronado es determinado de las reacciones:



$$AG_T^\circ = -85 \text{ Kcal/mol.}$$



$$AG_T^\circ = -84.38 \text{ Kcal/mol.}$$

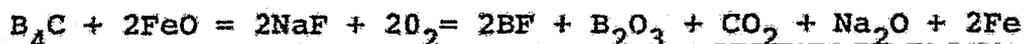


$$AG_T^\circ = -10 + .19 \text{ Kcal/mol.}$$

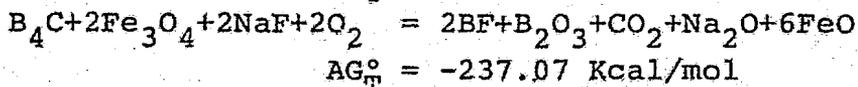
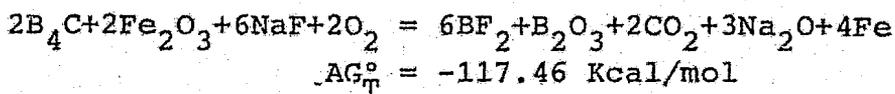
La interacción de carburo de boro con el activador por la (I) conduce a la formación de fluoruro de boro (BF), que, disociado por la reacción (II), conduce a la absorción de átomos de boro en la superficie de la pieza y el mantenimiento de una mezcla protectora en los poros de la pasta activa. La formación de productos primarios en la reacción (III) también es posible, lo que permite volver a usar la mezcla.

Es de importancia en la mezcla la presencia de un relleno refractario (óxido de hierro) que permita al tratamiento termoquímico ser manejado en una atmósfera oxidante y aumentar substancialmente la razón de saturación, ya que tiene un efecto catalítico en la formación de BF.

Los siguientes cálculos muestran que todos los óxidos de hierro toman parte en la formación de componentes gaseosos; tales óxidos son magnetita ( $Fe_3O_4$ ), hematita ( $Fe_2O_3$ ) y wustita ( $FeO$ ).



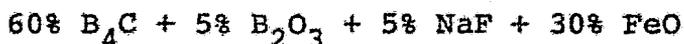
$$AG_T^\circ = -208.67 \text{ Kcal/mol.}$$



En este método la formación de los recubrimientos boronados es afectada por el tipo y la cantidad del activador. La adición a la mezcla (60%  $B_4C$  + 40% óxido de hierro) de fluoruro de sodio produce los mejores resultados.

Aumentando la cantidad de activador en la mezcla conduce a un aumento en el espesor de la capa. Sin embargo, éste ~~perciste~~ constante solamente con un porcentaje  $\leq$  del 6% de activador en la mezcla usada. Esta es, evidentemente, la cantidad óptima para la saturación difusional y protección de la muestra y de los componentes activos de la mezcla contra la oxidación con un porcentaje mayor del 6% de activador en la pasta, los átomos activos de los elementos saturantes son probablemente oxidados, lo que evitará el suministro de átomos nuevos a la superficie tratada.

Los ensayos antes mencionados indicaron la necesidad de optimizar la composición de la mezcla para los recubrimientos boronados, para obtener una protección segura de la superficie y de los componentes activos contra la oxidación en calentamientos prolongados a altas temperaturas, aumentar la razón de formación de la capa difusional y la calidad de ésta con la siguiente composición óptima de pasta para boronado:

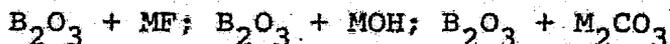


La presencia de óxido de hierro y fluoruro de sodio en la mezcla promueven la formación de un recubrimiento estable a temperaturas altas haciendo lo posible para obtener una saturación segura de las muestras de acero y protegerlas a estas contra la oxidación, con una calidad atla .

## 3.2 Boronado en medio líquido

### 3.2.1 Sales fundidas con electrólisis

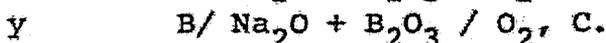
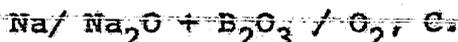
El boronado electrolítico es generalmente conducido por medio de la electrólisis de borax. Sin embargo, en busca de baños menos corrosivos, éste proceso se ha llevado a cabo en otros electrolitos que contienen boro, por ejemplo:



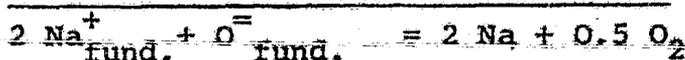
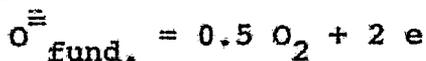
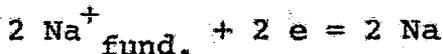
donde M puede ser Li, Na, K.

En éste proceso la muestra a ser recubierta, actúa como cátodo y el ánodo puede ser grafito cuando el electrolito es borax y boro elemental cuando el electrolito se trata de un fluoruro, hidróxido o un carbonato (16).

Lyakovich<sup>17</sup> describe el mecanismo de boronado electrolítico en borax fundido, de la manera siguiente; el electrolito se puede considerar consistente de iones  $Na^+$ ,  $B^{3+}$ , y  $O^-$ , - que con el paso de una corriente de magnitud suficiente, los iones de sodio y boro se descargan en el cátodo y los iones de oxígeno en el ánodo. La sucesión de separación electrolítica del sodio y del boro del electrolito de borax puede ser evaluada por medio de la comparación de las tenciones de disolución de dos celdas electrolíticas;



En la primera de éstas, la reacción de disolución de  $Na_2O$  transcurre del modo siguiente:



La tensión de disolución del  $\text{Na}_2\text{O}$  puede ser calculada -- por la formula:

$$E_1 = \frac{AG_1^\circ}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_1} \quad (\text{I})$$

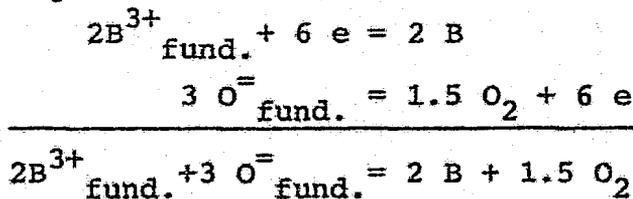
donde:  $AG_1^\circ$  = Cambio del potencial isobárico de la reacción - de disolución de  $\text{Na}_2\text{O}$  en condiciones estandar.

$P_{\text{O}_2}$  = Presión parcial del oxígeno .

$a_1$  = Actividad del  $\text{Na}_2\text{O}$ .

T, R, F. = Temperatura absoluta, constante de gas y numero de Faraday.

En la segunda celda con la electrólisis se efectuan procesos análogos :



La tensión de disolución de  $\text{B}_2\text{O}_3$  se expresa por medio de la siguiente ecuación:

$$E_2 = \frac{AG_2^\circ}{6F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_2^{1/3}} \quad (\text{II})$$

donde:  $AG_2^\circ$  = Cambio del potncial isobárico de la reacción de disolución de  $\text{B}_2\text{O}_3$  en condiciones estandar.

$a_2$  = Actividad de anhídrido de boro.

Restando (II) de (I) obtenemos la diferencia de potencia les de la separación del sodio y del boro

$$E_1 - E_2 = \frac{3 AG_1^\circ - AG_2^\circ}{6F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2^{1/3}}{a_1} \quad (\text{III})$$

Las actividades  $a_1$  y  $a_2$  para la composición escogida del electrólito, puede determinarse de la expresión de energía - libre del electrólito. Para borax puro:

$$a_1 = X_1^2 e^{2X_2^2 Q / RT}; \quad a_2 = X_2^2 e^{2X_1^2 Q / RT} \quad (\text{IV})$$

Aquí  $X_1$  y  $X_2$  son las partes iónicas de sodio y de boro,  $Q$  es la energía de la mezcla la cual, en primera aproximación, se puede hallar del calor de formación del borax en condiciones de igualdad de efectos térmicos de formación del electrólito de la misma composición de los componentes líquidos y del borax de componentes cristalinos.

La entalpía de la reacción  $\text{Na}_2 + 2\text{B}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  puede ser calculada por la fórmula:

$$\text{AH}_r = \text{AH}^\circ \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - (\text{AH}^\circ \text{Na}_2\text{O} + 2 \text{AH}^\circ \text{B}_2\text{O}_3) \quad (\text{V})$$

En la expresión :

$$\text{AH} = \text{AE} + \text{PAV} \quad (\text{VI})$$

La magnitud del segundo sumando es pequeña en comparación con  $\text{AE}$ , por esto se puede despreciar y conciderar que:

$$\text{AH} \times \text{AE} = \frac{2n_1 n_2}{n_1 + n_2} Q \quad (\text{VII})$$

En la electrólisis del borax  $n_1 = 1$  y  $n_2 = 2$  por lo tanto:

$$Q = \frac{3}{4} \text{AH} \quad (\text{VIII})$$

Sustituyendo los calores de  $a_1$ ,  $a_2$  y  $Q$  en (III) obtenemos la fórmula definitiva para el cálculo de la diferencia de potenciales de la separación del sodio y del boro.

$$E_1 - E_2 = \frac{3 \text{AG}_1^\circ - \text{AG}_2^\circ}{6F} + RT \ln \frac{X_2^{1/3}}{X_1} + \left( \frac{2}{3} X_1^2 - 2X_2^2 \right) \frac{3\text{AH}}{8F} \quad (\text{IX})$$

Los cálculos realizados en base a la ecuación (IX) muestran que en todo el intervalo de temperaturas de boronado (800-1000°C) en electrólisis de borax, el potencial de separación del boro es menor que el del sodio.

Temperatura (°C )	800	900	1000
Diferencia de tensiones de disolución de Na <sub>2</sub> O y B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> puros	-0.27	-0.29	-0.31
Diferencia de potenciales de la separación de Na y B	0.336	0.325	0.310

En realidad las condiciones son todavía favorables para el boro, ya que éste se difunde en el material del cátodo -- (el equilibrio se traslada al lado del aumento de la cantidad de iones de boro que se descargan en el cátodo).

Por consiguiente, el boro se descarga inmediatamente en el cátodo y no es un producto de interacción química del anhídrido bórico y de sodio. Resumiendo lo anteriormente expuesto, la electrólisis del borax puede presentarse de la siguiente manera: Hasta que se alcance del potencial de separación de boro en el cátodo empiezan a descargarse sus iones. Con el crecimiento de la tensión los iones de boro que se descargan en el cátodo aumentan en cantidad (figura 5 parte obliqua de la curva 1B).

Pero ya que su movilidad de los iones de boro en fundidos de boratos, por lo que se ve es mucho menor que los iones de sodio, entonces la capa del cátodo se empobrece rápidamente con el boro y se produce un equilibrio estable. La magnitud de la tensión y de la corriente de saturación ( $E_H$ ,  $I_H$ ) se condiciona básicamente por la velocidad de difusión de los iones de boro en el fundido. Un posterior aumento de la corriente con un crecimiento de la tensión estará relacionado con la descarga de iones de sodio (Fig. 5 curva  $L_{Na}$ ).

Del esquema reducido queda claro que no se debe aumentar la densidad de corriente en la celda ya que a partir de una

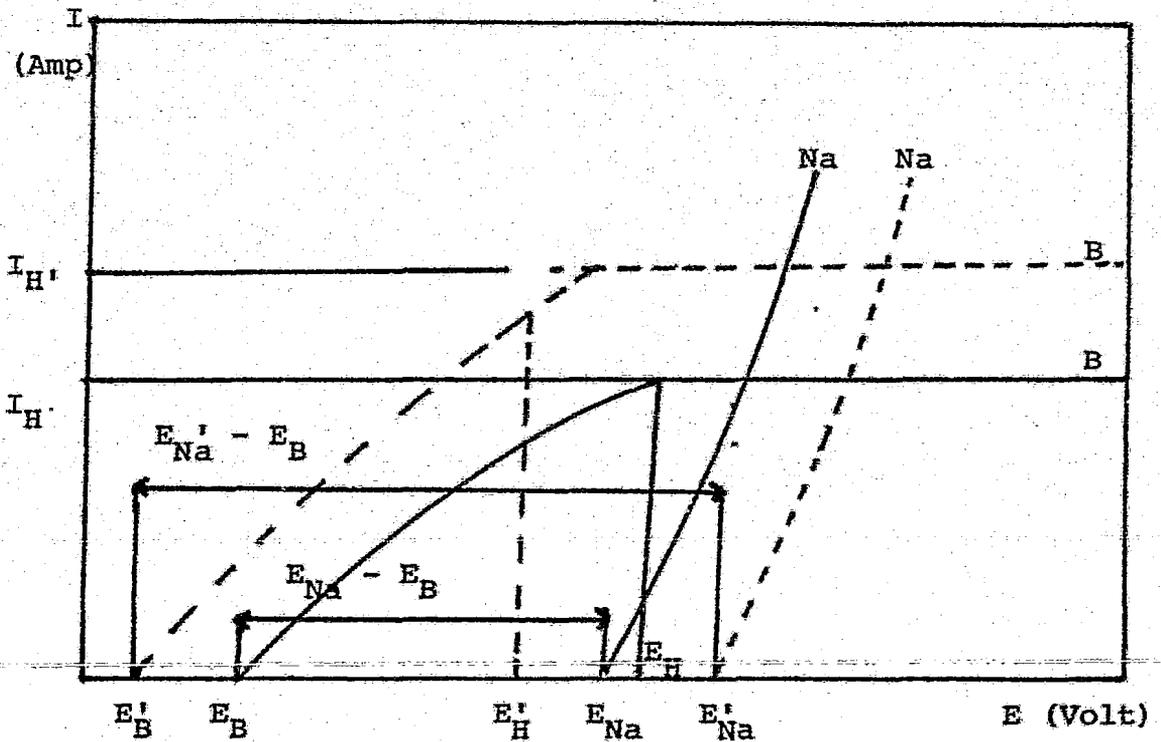


Fig. 5. Esquema de las curvas de polarización cátodica de la separación de sodio y boro.

- Con el valor tabulado de  $X_2 / X_1$   
 - - - Con  $X_2' / X_1'$  mayor que  $X_2 / X_1$  (17)

determinada  $E_H$  la cantidad de iones de boro que se descargan para la composición dada del electrólito permanece constante. La cantidad máxima de iones de boro que se descargan corresponde a la corriente de saturación  $I_H$ . Un aumento posterior de la tensión va acompañado con la separación en el cátodo de iones de sodio, es natural que esto no conduzca al aumento en la profundidad de la capa boronada.

El método de borax no permite obtener la homogeneidad de temperatura en un baño de dimensiones industriales y la corrosión del material es importante.

La adición de cloruro de sodio o anhídrido bórico, disminuye la viscosidad del baño, más no ha dado resultados favorables (18). Un proceso más reciente utiliza un baño de fluoruros fundidos adicionándoles boro (19). Este método involucra la depositación de átomos de boro sobre el metal desde un baño de sales fundidas conteniendo fluoruros de litio, sodio, potasio y boro.

La parte a ser aleada en la superficie es el cátodo, mientras las piezas de boro elemental contenidas en una canasta de cobre constituyen al ánodo. El baño es cubierto con argón o una mezcla de nitrógeno e hidrógeno para minimizar la contaminación. Un circuito de electrólisis controla la depositación de boro.

El aparato y las celdas típicas son mostradas en la Fig. 6.

Las partes pueden ser boronadas a una temperatura de 1100 °F (600°) un rango conveniente es de 1470 a 1650 °C (800 a 900 °C) con una densidad de corriente en el cátodo de 0,5 a 2.5 A/dm<sup>2</sup>, y con una duración del tratamiento que puede ser de 15 min. a 5 hrs. (Regla: 1 A/dm<sup>2</sup> deposita 1.34 mg de boro / cm<sup>2</sup> / Hr.

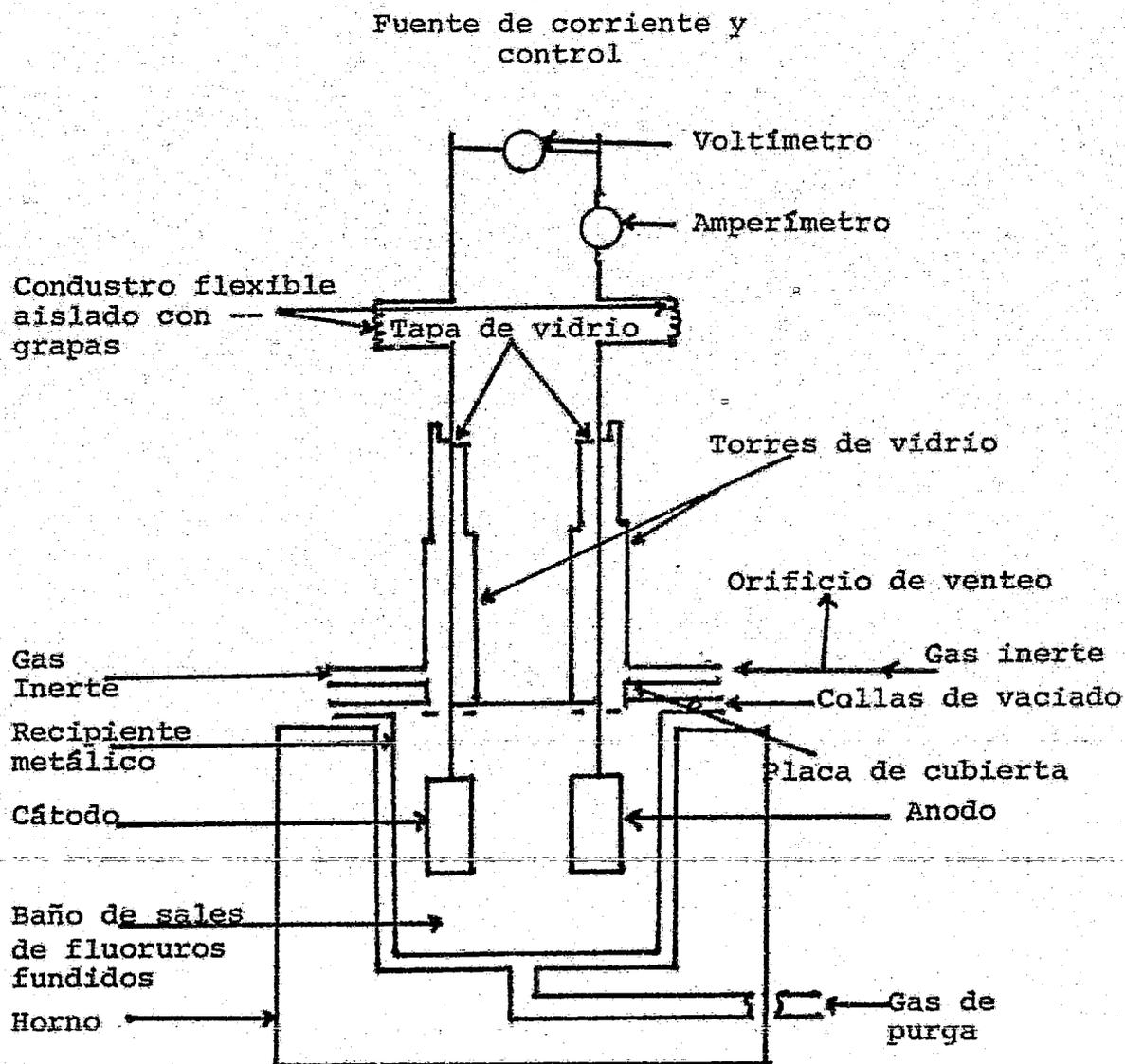
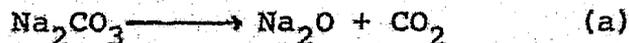


Fig. 6. Aparato para boronado electrolítico (19).

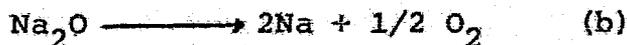
Como una regla general, una densidad de corriente alta produce recubrimientos en aceros de baja aleación en un corto tiempo, para aceros de alta aleación o espesores de recubrimientos grandes, se utilizan densidades de corrientes bajas, alargando el tiempo de metalización.

El efecto de varios activadores tales como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{NaCl}$  en el proceso de electroboronado en borax fundido en aceros de bajo carbón a  $800^\circ\text{C}$  fué investigado por SEONG HO HAN<sup>20</sup>, obteniendo que el espesor de la capa borada aumenta, mientras la concentración de  $\text{NaCO}_3$  en el baño de borax fundido aumenta, por otro lado la movilidad de los electrolitos disminuye a medida que la concentración de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en el borax fundido aumenta.

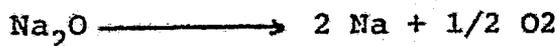
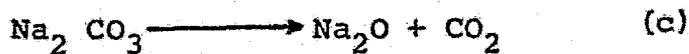
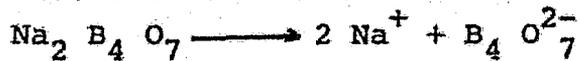
Cuando el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es adicionado a  $800^\circ\text{C}$ , la descomposición térmica de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , tiene lugar de acuerdo a la siguiente reacción arriba de  $400^\circ\text{C}$ :



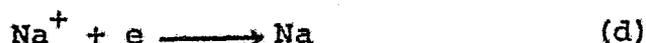
La descomposición de  $\text{Na}_2\text{O}$  se lleva a cabo por la reacción :



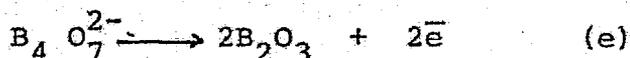
Por lo tanto, la reacción de electrolitos, que son compuestos de borax fundidos y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $800^\circ\text{C}$ , ocurre por las siguientes ecuaciones:



Como un resultado, solamente los iones de sodio son descargados en el cátodo durante la electrólisis de acuerdo a la siguiente reacción:



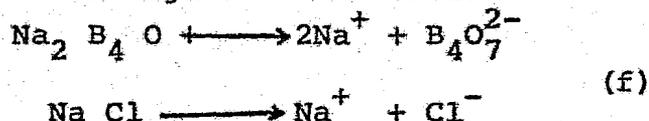
y en ánodo:



Como consecuencia, el espesor de la capa borada aumenta solo levemente arriba de  $0.1 \text{ Acm}^{-2}$ , debido a que la formación de boro es restringida por el efecto de polarización en el cátodo.

Cuando la concentración de NaCl es variada de 10 a 50 % en peso en el borax a  $800^\circ\text{C}$ , con una densidad de corriente de  $0.5 \text{ A cm}^{-2}$  y un tiempo de proceso de 3 hrs. el espesor de la capa es ligeramente aumentada.

El electrólito formado por borax fundido y NaCl reaccionan de acuerdo a la siguiente reacción:



El Na y  $\text{B}_2\text{O}_3$  reaccionan de acuerdo a la reacción siguiente:



Atas concentraciones de NaCl en borax da como resultado que la viscosidad del electrólito aumente a  $800^\circ\text{C}$ , debido a que el punto de fusión de NaCl es  $801^\circ\text{C}$ . El aumento de viscosidad afecta la reacción de formación de boro a causa de la movilidad disminuida de los iones  $\text{Na}^+$ .

El mecanismo de reacción de la mezcla de  $\text{B}_4\text{C}$  y carbonatos metálicos ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) por un método de polvos es de acuerdo a las siguientes reacciones:



El punto de fusión de  $\text{B}_4\text{C}$  es de  $2350^\circ\text{C}$  y no se ioniza a  $800^\circ\text{C}$ . El borax reacciona con el  $\text{B}_4\text{C}$  absorbido en la superficie de la muestra de acuerdo a la reacción:



De acuerdo a lo anterior el  $\text{B}_4\text{C}$  cataliza para formar boro activado por las reacciones (H e I).

Como conclusión el activador más efectivo es el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - seguido por  $\text{B}_4\text{C}$  y  $\text{Na Cl}$ . La composición más económica de activados es identificada como 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 10%  $\text{B}_4\text{C}$  + 20%  $\text{NaCl}$ . En el caso de que solamente 2 especies de activadores sean usados tales como 10%  $\text{B}_4\text{C}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ó 10%  $\text{B}_4\text{C}$  y  $\text{NaCl}$ , la capa boronada es incrementada de 25 a 40% de espesor.

### 3.2.2 Sales fundidas sin electrólisis.

Los baños de óxidos fundidos son de considerable interés práctico, puesto que muchas de ellas son estables en el aire simplificando el equipo y el proceso considerablemente. Las sales fundidas (proceso líquido) difieren de los polvos (proceso sólido) en su alta actividad debido a su alta reacción química y movimiento convectivos en ellas.

Este método consiste en tener la muestra a ser boronada en un baño fundido. Este baño puede consistir de borax, --- cloruros o fluoruros de sodio y ciertos aditivos específicos como el  $B_4C$  ó el  $SiC$ . Este último actúa como un agente reductor.

La temperatura a la cual se realiza el proceso es de --- 950 °C y el tiempo de permanencia de la muestra en el baño es de 1 a 5 hrs. (21).

En las investigaciones realizadas por Lyakhovich<sup>22</sup> la --- formación de la capa boronada es llevada a cabo empleando --- los siguientes baños 1.- 70%  $Na_2B_4O_7$  + 30%  $B_4C$ . 2.- 70%  $Na_2B_4O$  + 30%  $SiC$ .

Se observo que con un volumen menor de 10-20  $cm^3$  del baño fundido, la profundidad del recubrimiento disminuye considerablemente y la saturación no es uniforme a lo largo de la altura del baño. La capacidad de saturación del baño disminuye en 30 hrs. de operación a 950 °C. Esto se debe a que los baños se estratifican con el tiempo, a causa del constante asentamiento de las partículas, esto ocurre generalmente cuando en el baño existe un agente reductor como el  $SiC$  --- debido a que baja la fluidez del baño. Esto conduce a una desigualdad en la capacidad de saturación del baño. La desigualdad del recubrimiento a lo largo de la altura de la ---

pieza puede ser eliminada y la razón de saturación incrementada por medio de la agitación, la cual hace que la profundidad del recubrimiento aumente.

Cuando la agitación mecánica es imposible, el volumen del baño debe ser mayor que  $20 \text{ cm}^3$  para que la intensidad convectiva se lleve a cabo .

Debido a que en el método anteriormente descrito existe el inconveniente de que la adición del SiC aumenta la viscosidad del baño y como consecuencia desacelera el proceso de boronado. Bolyaeva<sup>23</sup> empleo la siguiente composición 15-20% NaCl + 3-5% NaF + 3-7% B ( en polvo ) y el resto de borax, - para boronados de aceros. El hecho de usar B en lugar de  $\text{B}_4\text{C}$  se debe a que los polvos de boro tienen mayor reactividad que el  $\text{B}_4\text{C}$ .

Con el uso de B pulverizado en el baño la razón de boronado es 50 - 100 % más alta que el baño con carburo de boro y 150% más alta que en el baño con carburo de silicio.

La alta actividad del baño fundido con boro pulverizado hace posible bajar la temperatura y reducir el tiempo de boronado y reduciendo también la deformación de la pieza.

### 3.3. Boronado en medio gaseoso

Este método consiste en depositar boro libre sobre la superficie de la muestra a una baja temperatura y difundirlo dentro del material a una alta temperatura a fin de que la depositación y difusión ocurra a una proporción considerable.

La depositación de boro en fase gaseosa puede ser realizada por:

- a.- Reducción con hidrógeno de un haluro de boro ( $\text{BCl}_3$ ).
- b.- Descomposición térmica de un hidruro de boro ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ).
- c.- Descomposición térmica de un compuesto orgánico de boro ( $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ ), (24).

#### 3.3.1 Reducción de $\text{H}_2$ del $\text{BCl}_3$

La depositación de vapor químico de boro de las mezclas de  $\text{BCl}_3$  y  $\text{H}_2$ , es un proceso complejo, el cual ha sido objeto de numerosas investigaciones. Entre éstas investigaciones - esta el trabajo de Vandembulke<sup>25</sup>, que está basado en una descripción de flujos y concentraciones de todos los componentes principales ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBCl}_2$ ), donde la razón de depositación es gobernada por una combinación de difusión y procesos cinéticos (cinética de transferencia de masa, equilibrio de transferencia de masa, y cinética de superficie de la transferencia de masa).

El reactor de depositación es representado esquemáticamente en la figura 7, en el cual, una técnica de estancamiento es empleada, ésta consiste en introducir una corriente de reactantes ( $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ ) en una tobera cilíndrica, soplada perpendicularmente sobre la muestra, a una presión de 1 atm., en un rango de temperatura de 800 a 1400 °C. La relación de

$\text{BCl}_3/\text{H}_2$  puede variar de 5/95 a 70/30, con un flujo masivo de los reactantes oscilando de  $4 \times 10^{-5}$  a  $0.44 \text{ g cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$ .

Para correlacionar los mecanismos de la depositación de vapor químico de boro con las estructuras resultantes, las condiciones de depositación deben ser constantes y bien conocidas, sobre una área simplificada de la superficie de la muestra. En un chorro haciendo contacto sobre la superficie la transferencia masiva es casi constante en la zona de estancamiento, si la muestra es colocada dentro del núcleo del chorro.

Las características del flujo de gas y el mecanismo de depositación en la zona de estancamiento son funciones de la composición del gas de entrada, la temperatura de la muestra (en el rango de 1050 a 1250 °C) y la convección forzada; la convección forzada es esencialmente, una función del número de Reynolds;

$$N_{\text{Re}} = \frac{Fd}{\eta}$$

Donde F es la razón de flujo de masa, d el diámetro de las toberas y  $\eta$  la viscosidad del gas.

Con el objeto de entender el mecanismo del proceso de depositación de vapor químico de boro se asume que la depositación procede como sigue:

- 1.-  $\text{BCl}_3$  y  $\text{H}_2$  se difunden a la superficie de depositación
- 2.-  $\text{BCl}_3$  y  $\text{H}_2$  reaccionan, depositando B y liberando HCl y  $\text{HBCl}_2$ .
- 3.-  $\text{HBCl}_2$  y HCl se difunden lejos de la superficie.

Los reactantes y los productos se difunden a través de una capa límite de espesor. Si se asume que en el equilibrio termodinámico, algunas moléculas van en una dirección a través del proceso y algunas van en otra dirección, enton-

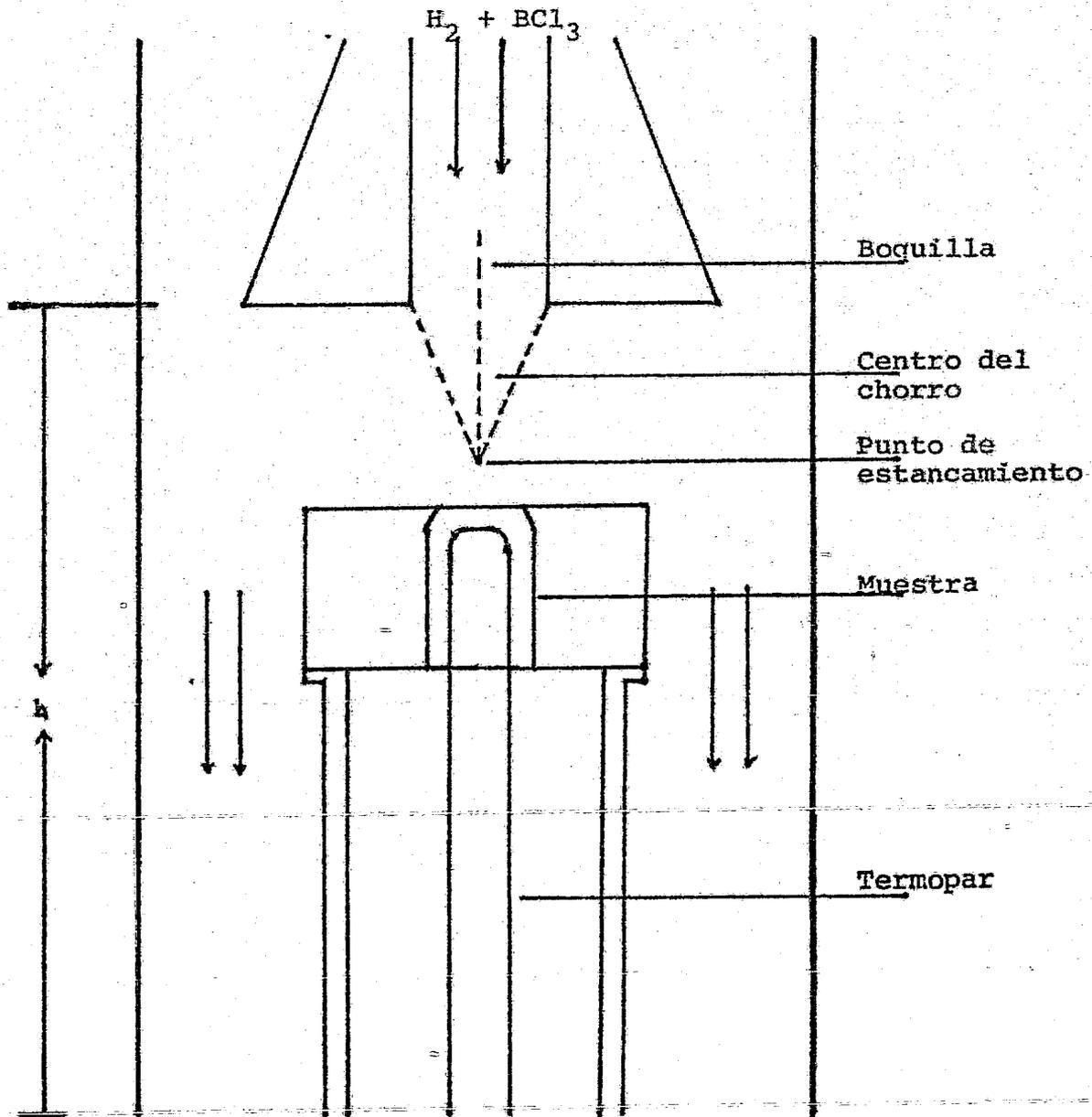


Fig. 7. Diagrama esquemático del reactor de depositación  
Ref. (25)

ces en cualquier instante se puede definir una "corriente de intercambio" para cada paso interfacial:

$$J^{\circ} = J_{\text{adelante}} = J_{\text{reversa}}$$

Cuando la difusión de los reactantes y productos es tal que, el flujo neto "J" de boro, hacia la superficie es relativamente baja con respecto a la "corriente de intercambio" de la etapa más lenta, la razón de depositación es limitada por la transferencia de masa en la fase de vapor y todas -- las etapas interfaciales son tales que, las reacciones alcanzan un equilibrio dinámico; las presiones parciales de todas las especies de vapor, son casi mantenidas en su valor de -- equilibrio  $P^{\circ}$  y la conversión de los reactivos en productos es un máximo para una transferencia de masa dada.

La siguiente correlación fué empleada para la transferencia de masa:

$$N_{\text{Sh}} / N_{\text{Sc}}^{1/3} = 0.76 N_{\text{Re}}^{0.43}$$

donde  $N_{\text{Sh}}$  es el número de Sherwood y  $N_{\text{Sc}}$  es el número de Schmidt.

Cuando el flujo neto "J" de boro es suficientemente grande de tal manera, que para la reacción lenta, J es casi -- igual a  $J_{\text{adelante}}$  y  $J_{\text{reversa}}$  es significativa. La razón de depositación está limitada por una combinación de transferencia de masa y cinética de superficie (las cinéticas de superficie son una función de las presiones parciales en la intercara, las cuales son modificadas por la difusión en la capa límite).

En la Fig. 8 se muestran los resultados obtenidos en el rango de temperatura de 1000 a 1400 °C, para una composición constante del gas de entrada ( $(\text{BCl}_3) / (\text{H}_2) = 2/3$ ).

Para  $N_{Re}$  bajos y temperaturas altas, la razón de deposición está limitada por la transferencia de masa y un equilibrio interfacial dinámico entre el vapor y el boro sólido. Para  $N_{Re}$  altos y bajas temperaturas, la razón de deposición está solamente limitada por las cinéticas de superficie. Para  $N_{Re}$  Intermedios y temperaturas, la deposición está gobernada por una combinación de transferencia de masa y cinéticas de superficie. Estos mecanismos determinan el equilibrio dinámico y la sobresaturación de la intercara gas-sólido.

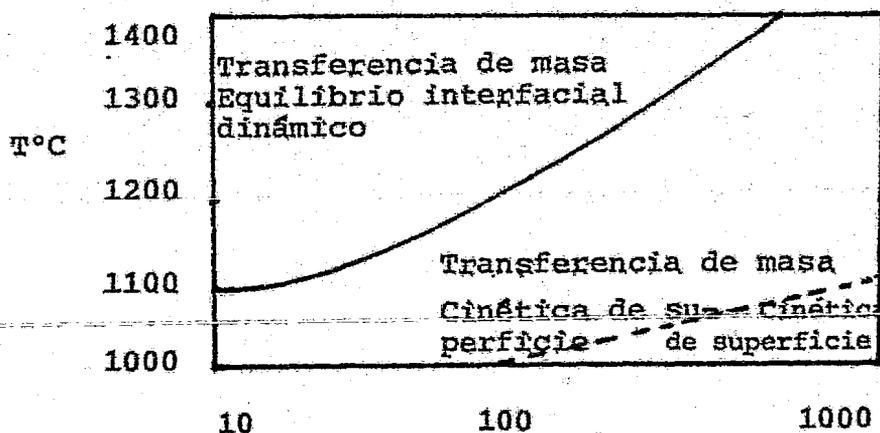


Fig. 8. El efecto de la  $T$  y  $N_{Re}$  sobre el mecanismo de deposición (25)

Para la sobresaturación, los reactivos disponibles están en exceso en la intercara y ocurre una importante desciación del equilibrio. Las presiones parciales interfaciales de  $H_2$ ,  $BCl_3$ ,  $HCl$ , y  $HBCl_2$  del sistema sobresaturado puede ser calculado de las consideraciones, transferencia masiva-cinéticas con la suposición de que  $HBCl_2$  se forma en la fase de vapor anterior a la etapa química limitadora de la razón que el --

$\text{HBCl}_2$  ésta en equilibrio en la fase de vapor.

Este sistema interfacial real es comparado con el sistema correspondiente en equilibrio con el boro sólido (el cual tiene la misma relación (H) / Cl). El sistema real ésta definido como:

1.-  $\text{BCl}_3 + ((3-a) / 2) \text{H}_2 \rightleftharpoons (1-a) (\text{B}) + a\text{HCl}_2 + (3-2a) \text{HCl}$   
 (el  $\text{HBCl}_2$  aparece como un intermedio de la reducción de  $\text{BCl}_3$  en el boro sólido (B) y también como un subproducto el cual se difunde lejos de la superficie). El sistema de equilibrio correspondiente es escrito como:

2.-  $\text{BCl}_3 + ((3-b)/2) \text{H}_2 \rightleftharpoons (1-b) (\text{B}) + b\text{HBCl}_2 + (3-2b)\text{HCl}$   
 $(1-b) (\text{B}) \rightleftharpoons (1-b)\text{B}$

La presión efectiva del boro, en la fase de vapor sobresaturado, es definida como la presión en equilibrio en la fase vapor:

3.-  $\text{BCl}_3 + ((3b)/2) \text{H}_2 \rightleftharpoons (1-b)\text{B} + b\text{HBCl}_2 + (3-2b) \text{HCl}$

Entonces la sobretaturación de boro, la cual es definida como  $B = P_B / P_B^\circ$ , puede ser calculada como sigue:

$$B = \frac{P_{\text{BCl}_3} (P_{\text{H}_2})^{(3-b)/2} (P_{\text{HBCl}_2}^\circ)^b (P_{\text{HCl}}^\circ)^{1/(1-b)}}{(P_{\text{HBCl}_2})^b (P_{\text{HCl}})^{3-2b} P_{\text{BCl}_3}^\circ (P_{\text{H}_2}^\circ)^{(3-b)/2}}$$

Los resultados obtenidos para una composición constante en el gas de entrada ( $\text{BCl}_3/\text{H}_2 = 2/3$ ) son resumidos en la fig. 9, la cual presenta las curvas de isosobresaturación en un solo diagrama  $T = f(N_{\text{Re}})$ . DE acuerdo con la fig. 8 se puede concluir que las condiciones interfaciales se desvian

más del equilibrio ya que el  $N_{Re}$  aumenta y  $T$  disminuye. La figura 10 muestra la influencia de la composición del gas -- de entrada sobre la sobresaturación para  $T = 1100$  °C y para razones de flujo masivo de  $0.071$  y  $0.21$   $\text{g cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$  ( $N_{Re} = 180$  y  $N_{Re} = 540$  respectivamente) la sobresaturación aumenta significativamente cuando la fracción molar de  $\text{BCl}_3$  disminuye .

En experimentos realizados por Lakhtin<sup>26</sup>, muestras de acero fueron boronados en una atmósfera de  $\text{BCl}_3 + \text{H}_2$  a temperaturas de  $750$  a  $950$  °C y por tiempos de  $3$  a  $6$  hrs., la mezcla de  $\text{BCl}_3 + \text{H}_2$  fue formada por la introducción de hidrógeno a un recipiente conteniendo tricloruro de boro sólido. A una temperatura de  $750$  °C; como resultado de la reacción entre  $\text{BCl}_3$  y  $\text{H}_2$  el boro atómico activo y  $\text{HCl}$  se forman.

El boro es absorbido sobre la superficie a ser tratada y se difunde dentro de esta superficie. En el momento inicial de boronado, el  $\text{HCl}$  activa la superficie por eliminación de la película de óxidos. Los mejores resultados fueron obtenidos con una razón de  $\text{BCl}_3/\text{H}_2 = a$   $0.05$  para producir esta razón, la temperatura del  $\text{BCl}_3$  debe ser menos  $50$  °C (el  $\text{BCl}_3$  -- congela a una temperatura de  $-12.7$  °C y a una presión de  $1$  a  $7$  atm. El aparato para boronado gaseoso en una atmósfera de  $\text{BCl}_3 + \text{H}_2$  es mostrado en la fig. 11.

Segun Linial<sup>27</sup>, el manejo de los haluros es más simple que el de los hidruros inflamables y también considerablemente menos caros.

El haluro  $\text{Br}_3$  puede ser reducido por  $\text{H}_2$  a temperaturas más bajas que el  $\text{BCl}_3$ . Es un proceso de  $2$  etapas: primero, el haluro es reducido a boro elemental, formando una capa superpuesta, segundo, este boro se difunde dentro de la muestra formando una aleación de compuesto intermetálico.

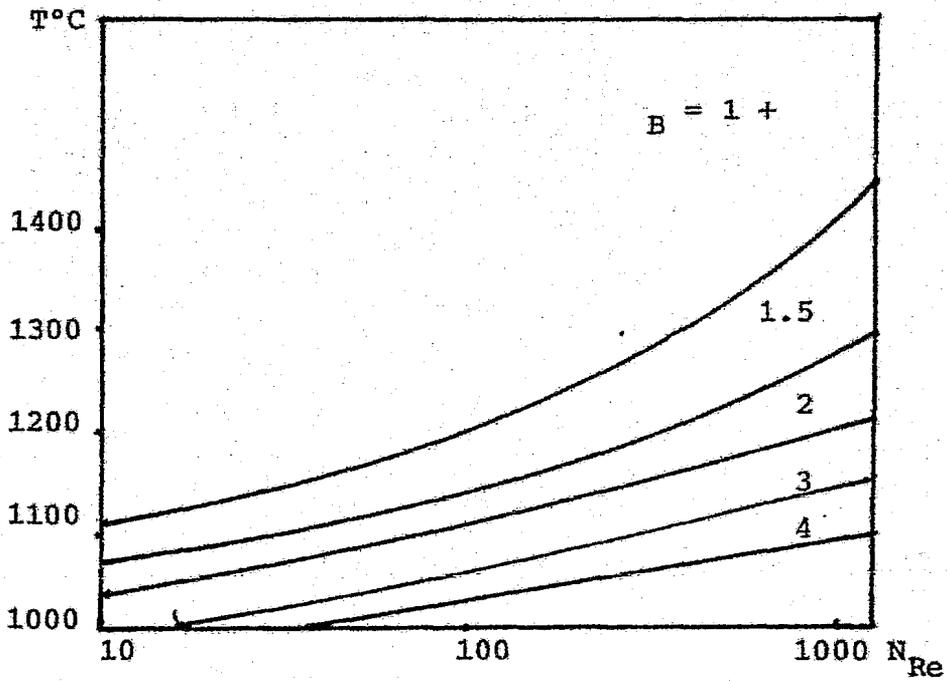


Fig. 9. El efecto de  $T$  y  $N_{Re}$  sobre la supersaturación de boro:  $(BCl_3) / (H_2) = 2/3$  (25).

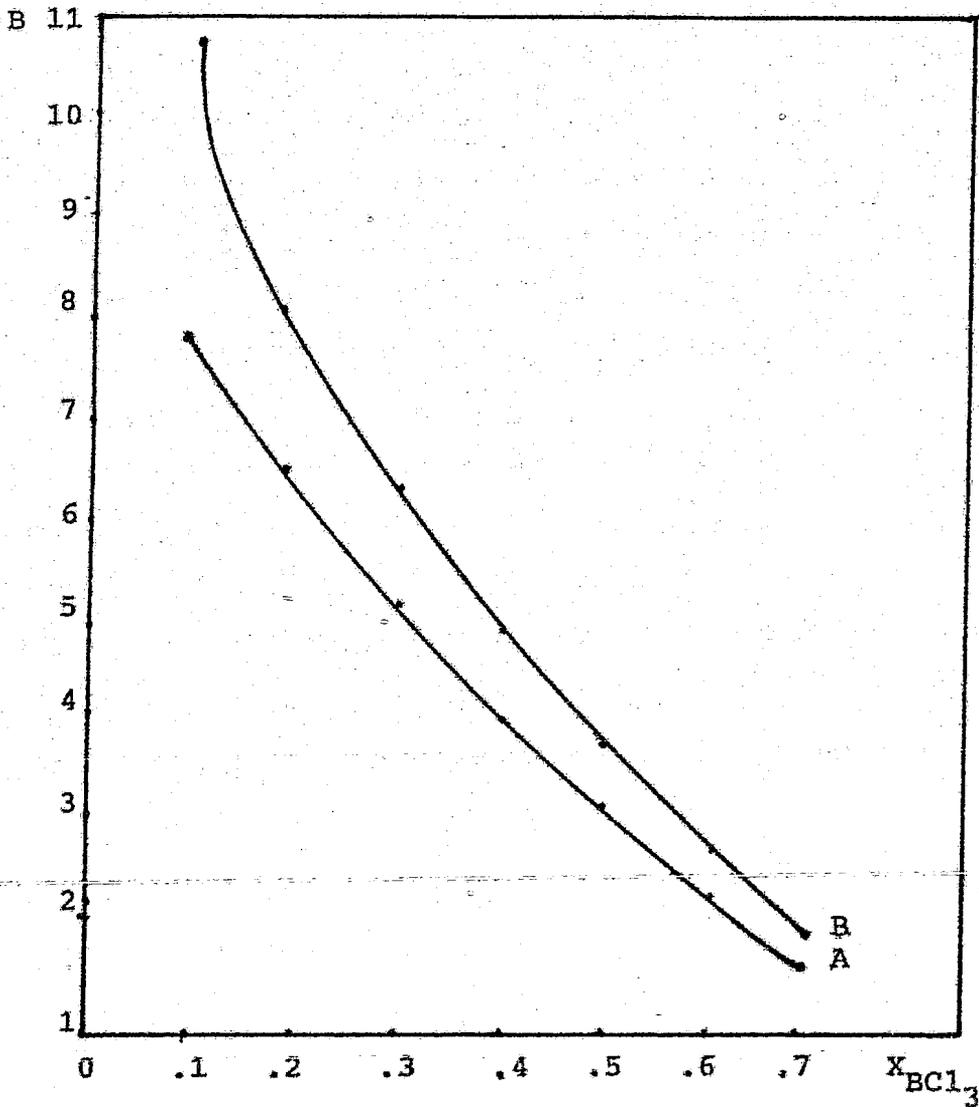


Fig. 10. La influencia de la composición del gas de entrada sobre la supersaturación de boro a  $T = 1100^{\circ}\text{C}$  (25).

$$A = N_{\text{Re}} = 540$$

$$B = N_{\text{Re}} = 180$$

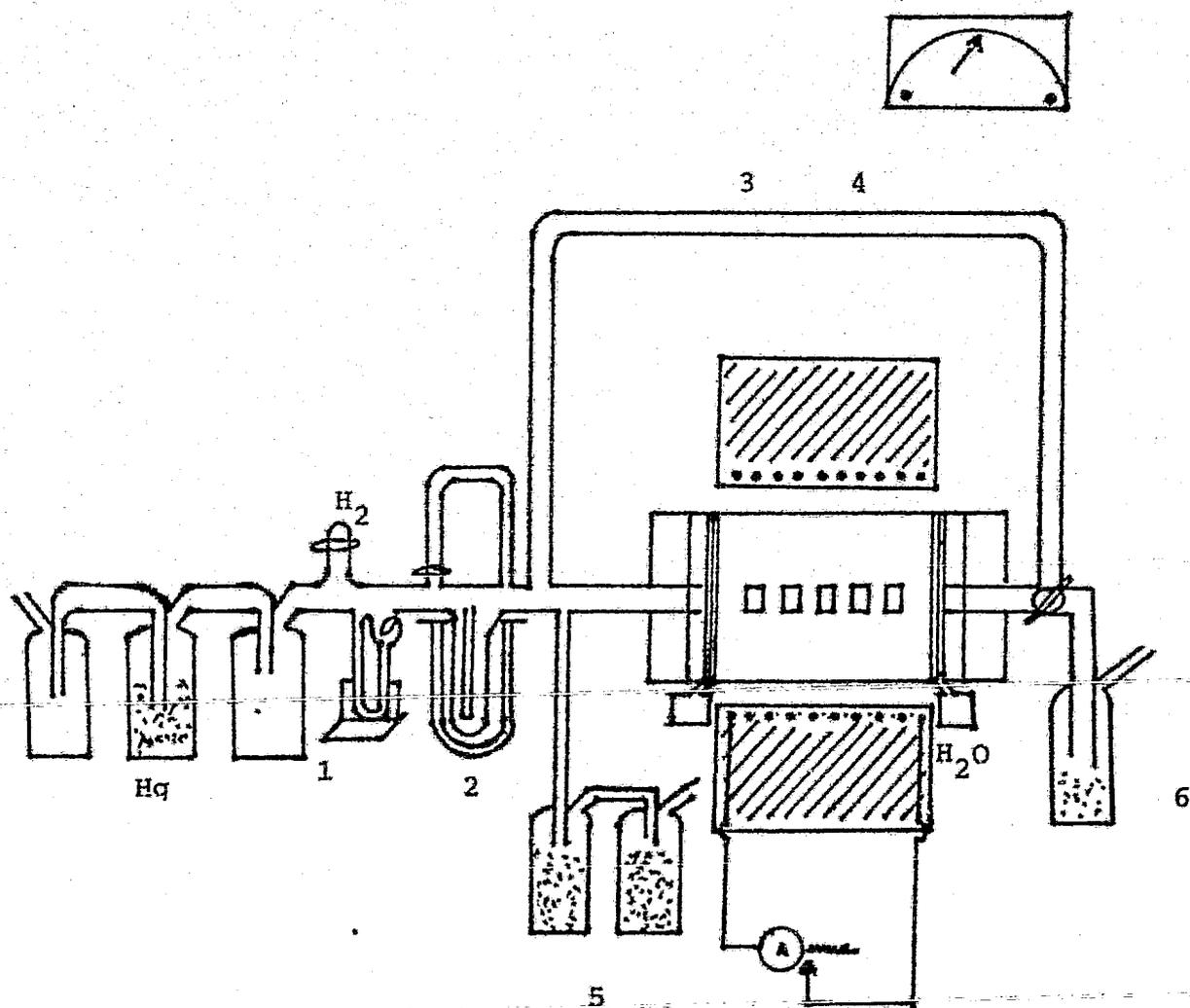


Fig. 11. Diagrama del aparato para boronado con una mezcla de  $BCl_3 + H_2$ . 1.- Medidor de flujo; 2.- Recipiente conteniendo  $BCl_3$ ; 3.- Muestras; 4.- Horno; 5 y 6.- Trampas de agua (26).

Con  $BBr_3$ , las capas de difusión pueden ser producidas en temperaturas tan bajas como 350 o 400 °C.

Las condiciones de flujo laminar deben ser mantenidas en el reactor de lo contrario las muestras pueden ser atacados por el HCl formado durante la reacción.

Puesto que las capas formadas en este proceso, son capas de difusión, es obvio que el substrato juega un papel muy importante. En principio todos los metales, los cuales forman boruros, pueden ser boronados, pero hay límites debido a los puntos de fusión de los sustratos potenciales.

Técnicamente los mejores materiales para el boronado por medio del proceso gaseoso son los aceros inoxidable de endurecimiento por precipitación, aceros nitrurados. Materiales razonablemente buenos, son los aceros de herramientas, pero solamente muy poco éxito se ha observado con hierro fundido, acero de bajo carbono, hierro dulce, y acero inoxidable.

### 3.3.3 Boronado por descomposición térmica de un compuesto orgánico de boro.

El boro puede también ser depositado por la descomposición térmica de un compuesto orgánico de boro, pero estos depósitos se contaminan con el carbón provocándose la cementación dando como resultado que la calidad de la capa sea mala el compuesto puede ser trimetil de boro ( $(CH_3)_3 B$ ) que se descompone a una temperatura de 550 °C y 10 mm de presión (18).

### 3.3.4 Boronado iónico desde el punto de vista del medio gaseoso aplicado.

La técnica de boronado iónico fué, originalmente investigado en Polonia para vencer los problemas reportados con los métodos de empacado (adhesión del polvo a la superficie de las piezas trabajadas) y baños de sales (corrosión del crisol y la actividad del baño) y la limitación general sobre la forma y dimensiones del componente que puede ser tratada.

Ensayos de laboratorio con descarga luminiscente indican que, así como contraposición o las objeciones arriba mencionadas, algunos beneficios pueden ser obtenidos en términos de:

- 1.- Control de la composición de la capa boronada.
- 2.- Reducción de la duración y temperatura del tratamiento.
- 3.- Eliminación de hornos de temperatura elevada y materiales asociados.
- 4.- economía en el consumo de energía y gas.

El arreglo general del equipo es mostrado en la fig. 12. Las condiciones normales de operación implican una temperatura de 700 a 850 °C y a una presión de 2-6 Torr, con adiciones de gas de 10 -15 % de  $\text{BCl}_2$  o boroetano, es un gas transportador, hidrógeno. El rango de tiempo del tratamiento es cercano a 4 hrs.

A pesar de la alta potencialidad tóxica explosiva y corrosiva de los gases empleados, éste proceso puede llegar a tener una gran demanda por su alto grado de control, el cual puede dar buenos resultados en el proceso de boronado (28).

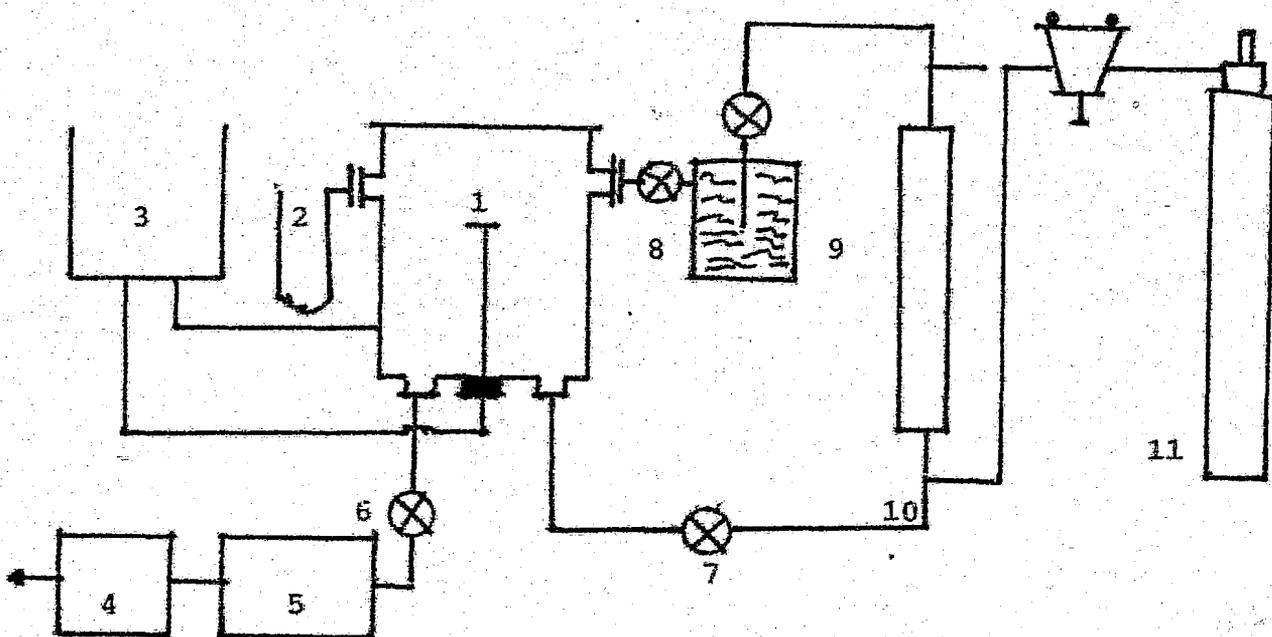


Fig.12. Equipo para boronado ionico.- 1).- Resipiente de el - reactor, 2).- calibrador de presión, 3).- suministro eléctrico, 4).- bomba de vacío, 5).- Mecanismo para distribución de ductos de reacción, 6).- válvula de vacío, 7).- valvula de -- gas transportador, 8).- válvula de ajuste, 9).- vapor propor-- cionador, 10).- fluviometro, 11).- cilindro de gas transpor-- tador. (28).

### 3.4 Boronado de aceros austeníticos

Pruebas realizadas en el boronado de aceros inoxidable austeníticos rindieron pobres resultados, debido a la mala adhesión de las capas de difusión a la base. Para remediar esto, se efectuó la ferritización preliminar de la superficie del acero austenítico. Este proceso ocurre más favorablemente cuando el mismo hierro es empleado como agente ferritizante.

La saturación es llevada a cabo por un recocido en una mezcla conteniendo una proporción alta de polvos de hierro. Cuando esta operación ha sido completada, se realiza el boronado ordinario, como resultado de la operación deferritización la capa boronada exhibe buena adhesión (21).

El boronado termodifusional de aceros en medio sólido, líquido y gaseoso, conduce generalmente a cambios en las propiedades mecánicas y químicas, también es posible obtener cambios sustanciales en las propiedades físicas. La adición de boro en aceros austeníticos durante la fusión, reduce la ductibilidad y hace difícil trabajar el acero. Pero el boronado de aceros austeníticos puede ser usado para obtener propiedades específicas en partes con una forma compleja (29).

La fig. 13 muestra un aparato al vacío con doble control automático, para boronado termodifusional, en donde una mufla al vacío es conectada a un sistema de vacío, asegurando una presión de  $10^{-4}$  mm Hg. El control automático se basa en dos parámetros; la temperatura y grado de vacío. Con un incremento en la temperatura, hay considerable evolución de gases para la perfecta dispersión de los polvos de boro.

para conducir el proceso es necesario que la presión en el sistema no aumente, ya que esto conduce a la oxidación a

altas tmeperaturas del acero y de los polvos de boro, por lo que la presión es controlada automáticamente.

Este método de aceros austeníticos por lo regular se realizan con polvos de boro amorfo a unatemperatura de 900 a -- 1000 °C y a una presión de  $10^{-3}$  mm Hg.

La cinética de boronado en boro amorfo fig. 14 puede ser expresado por la función paraolica  $m^2 = Kt$ , la cual indica - el carácter difusional del proceso.

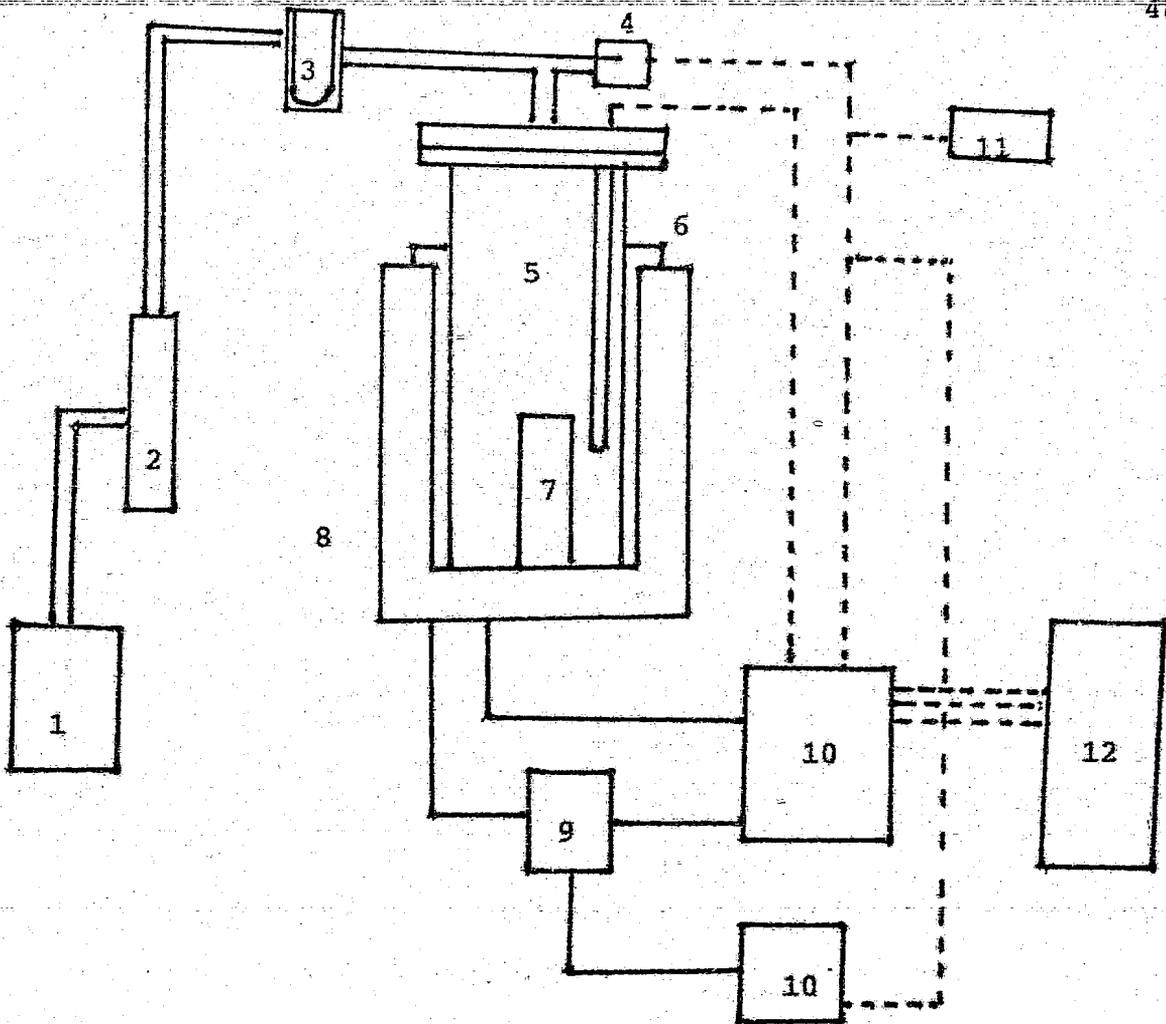


Fig. 13.- Diagrama esquemático del aparato de boronado al vacío. 1 y 2).- Bombas. 3).- Trampa. 4).- Tubo LT-2. 5).- Mufia la vacío. 6).- Termopar Cromo-Alumel. 7).- Vaso con muestra y polvo. 8).- Horno de resistencia eléctrica. 9).-- Arrancador magnético. 10).- Potenciometro automático. 11).- manometro de vacío. 12).- Autotransformador. (29).

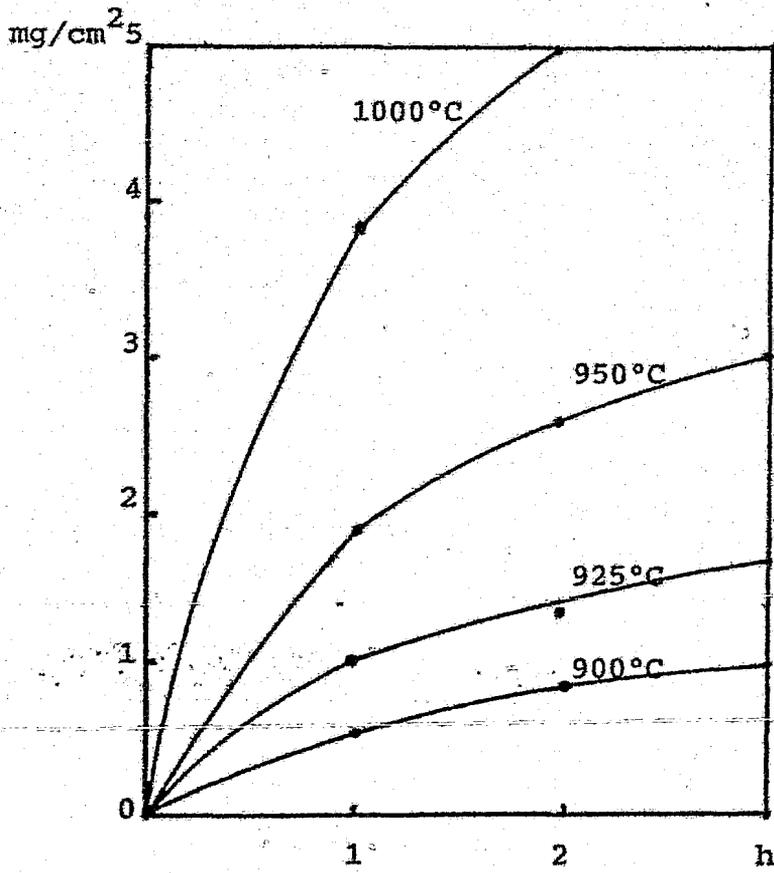


Fig. 14. Cinética de boronado de aceros austeníticos.

## Capítulo IV

Efecto de los parámetros metalúrgicos en el proceso de boronado.

### 4.1 Efecto de la temperatura y tiempo de saturación.

En el proceso de boronado en medio sólido, un aumento en la temperatura y tiempo de saturación, provoca que el espesor de la capa boronada sea incrementada. Este incremento en el espesor de la capa boronada, obedece a una función parabólica y es exponencial con la temperatura de saturación. Con un incremento en la temperatura y tiempo de saturación, la dureza de la capa aumenta, pero también su fragilidad y la capa puede fácilmente desprenderse, ya que aparecen muchas grietas. A temperaturas más altas de boronado (1150-1200 °C), la estructura de la capa forma un eutéctico, con una clara estructura dendrítica. La capa de este tipo es menos frágil puesto que los boruros se separan en forma de venas uniformemente distribuidas, divididas por una base viscosa.

La temperatura de formación del eutéctico depende de la cantidad de carbono; disminuye con el incremento del contenido de carbono en el acero (30).

En las investigaciones sobre el efecto del tiempo de boronado a una temperatura de 900 °C, en una mezcla de polvos, sobre la profundidad, composición y calidad del recubrimiento, Koskov<sup>9</sup>, obtuvo, que con un tiempo de procesamiento progresivo, el porcentaje de FeB en el recubrimiento boronado se incrementaba (tabla 2). Esto puede ser explicado por el movimiento un tanto más lento del Fe<sub>2</sub>B dentro de la profundidad del recubrimiento debido a barreras en forma de átomos de carbono impulsados desde la superficie del metal. Es éste -

caso, el boro se difunde más rápidamente en el  $\text{Fe}_2\text{B}$  que en la red cristalina del  $\text{Fe}_\alpha$ , lo cual también conduce al crecimiento preferencial de  $\text{FeB}$ . Con tiempo de procesamientos muy largos es posible que el  $\text{FeB}$  adquiriera la profundidad del  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Los recubrimientos no presentan peladuras, sin embargo se observan grietas o una red de grietas en la superficie de las muestras a pesar del tiempo de boronado. Con el tiempo de boronado incrementado, el número de grietas, también se incrementa. Es probable que las grietas se formen debido a altos esfuerzos residuales que ocurren en el proceso de boronado.

Tiempo de boronado (hrs)	Profundidad de los boruros $\mu$		% de boruros	
	FeB	$\text{Fe}_2\text{B}$	FeB	$\text{Fe}_2\text{B}$
2	20/60	50/110	50.0	50.0
3	30/80	70/140	52.3	47.7
4	30/110	80/180	54.0	46.0
5	45/110	90/190	55.5	44.5
6	45/120	95/200	55.9	44.1

Tabla 2. Nota: Los numeradores se refieren a la profundidad de los boruros, los denominadores a la máxima profundidad.

Por lo que respecta al boronado con pastas, en los trabajos realizados por Aliev<sup>14</sup>, usando 2 pastas (1.- 70%  $\text{B}_4\text{C}$  + 30%  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , 2.- 60%  $\text{B}_4\text{C}$  + 40%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), la profundidad de los recubrimientos de difusión obtenida en aceros al carbono de alta calidad (A) y en aceros al carbono para herramientas (B), después de la saturación, con pastas en diferentes temperaturas y tiempo de saturación se da en la tabla 3.

La razón de crecimiento de recubrimiento boronado con saturación durante más de 6 horas es baja, esto puede deberse al agotamiento de las pastas.

Temp. de saturación °C	Tiempo de saturación Hr.	Profundidad de la capa	
		Acero (A)	Acero (B)
950	2	112/86	75/64
	4	140/118	116/98
	6	168/144	152/130
	8	184/166	170/154
1000	4	162/134	118/110
110	4	246/202	184/168

Tabla 3 Nota: Los numeradores se refieren a la pasta 1, y -- los denominadores a la pasta 2.

En el boronado electrolítico, el espesor de la capa boronada se incrementa con el aumento del tiempo, de la temperatura y con el aumento de la densidad de corriente, pero el carácter estructural de la capa no cambia (31).

Sobre la influencia de la temperatura en la estructura de la capa boronada, obtenida por el boronado en medio gaseoso, muestra que a una saturación a tiempos cortos y altas temperaturas (1100 °C 2 Hrs), da como resultado, la formación de una zona de boruros austeníticos. A bajas temperaturas y tiempos largos (950 °C, 6Hrs), una capa continua de boruros, es formada sobre la superficie, la zona de boruros austeníticos está situada debajo de esta capa.

La tabla 4 muestra la profundidad de la capa boronada y su microdureza en relación con las condiciones de boronado.

aceros al cromo níquel	condiciones de boronado		profundidad de la capa: M		microdureza superficial Kg/mm <sup>2</sup>
	T °C	T Hr	Boruros	Prof. T	
Kh18n9T	950	6	25	100	2200
	1100	2	20	120	2200
Kh18N12M3T	900	4	20	100	2290
Kh18n2552	900	4	25	115	2290
	1100	2	70	150	2200
Kh23n18	950	6	15	130	2190
	1100	2	20	130	2190
Kh25n25T	950	6	12	130	2090
	850	2	15	60	2190
	850	4	25	75	2190
	850	6	30	125	2190
Kh15n37v3T	850	10	45	160	2190
	950	2	30	80	2190
	1050	2	30	120	2190

#### 4.2 Efectos de los elementos aleantes y la redistribución de estos en la capa boronada.

La explicación de la influencia de elementos aleantes -- (Cr, Ni, Co, Mn, W, Mo, Si, Al) y carbón sobre la cinética y propiedades de las capas boronadas en hierros comerciales es discutida por Blanter<sup>32</sup>, quien propone un método de saturación sobre una superficie metálica por varios elementos, basados en el uso de un baño líquido consistente en una mezcla de carburo MeO y un óxido MeO de los elementos saturantes.

Cuando el baño es calentado, la siguiente reacción ocurre:



Culminando en la formación de átomos activos del elemen-

to y la liberación de CO.

Los resultados de la influencia del contenido de elementos aleantes sobre la profundidad de la capa de difusión y también sobre el calor de activación de la difusión de boro son dados en la fig. 15 y 16.

La retardación de la razón de difusión de boro en aceros esta directamente asociada con la presencia de elementos -- aleantes (incluyendo al carbono) en el acero. Tales elementos, los mencionados arriba también incluyen al titanio y -- niobio. Sobre la influencia de estos elementos aleantes en aceros, Jaktin<sup>26</sup> obtuvo que el cromo y el níquel, especialmente cuando su contenido no es muy alto, reduce considerablemente la profundidad de la capa de difusión; tungsteno en una cantidad de 2.2% disminuye la capa boronada en aceros al cromo, y la introducción de aproximadamente 8% de Mn en éste no tiene apreciables efectos en la profundidad o estructura.

La influencia de niobio y titanio sobre la profundidad y dureza en la capa boronada en aceros del tipo 18-8 es mostrada en las figuras 17 y 18.

Glukhov<sup>30</sup> establece que la propiedad y estructura de la capa de difusión depende del contenido de carbono en el acero, ya que su presencia impide la difusión del boro. La fig 19 muestra el efecto del carbono sobre la profundidad de la capa boronada.

La relación entre la dureza del acero boronado y el contenido de carbono en él, es mostrado en la fig. 20.

El cambio de la microdureza máxima (tabla 5) en dependencia de los elementos de aleación se explica por el hecho de que, en el proceso de saturación el níquel, el silicio, el magnesio y el cromo se difunden hacia la superficie de las piezas y se disuelven en los boruros de hierro especialmente

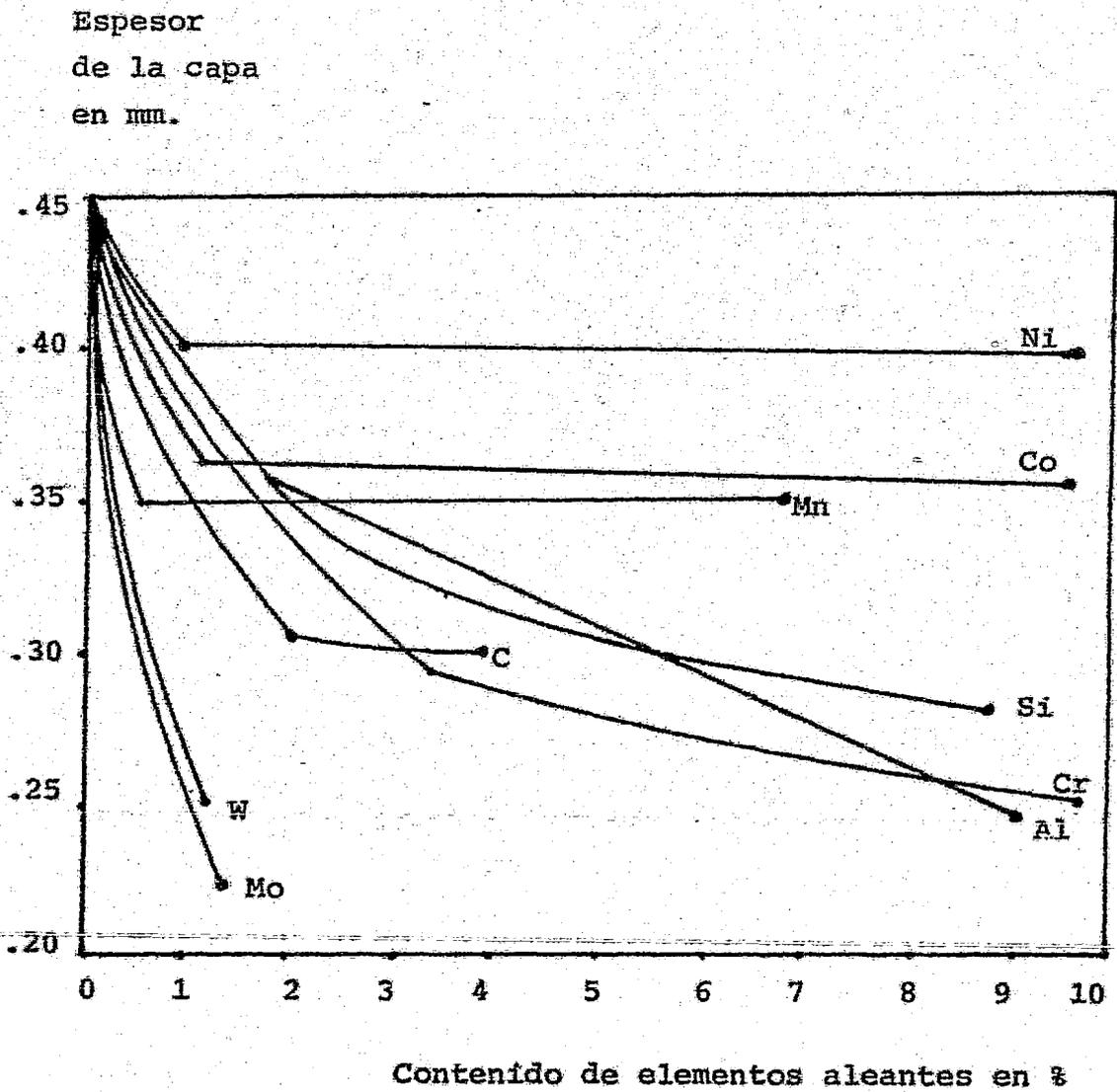


Fig. 15. Influencia de los elementos aleantes sobre la profundidad de la capa de difusión (32).

Calor  
difusión. Cal./g-atom.

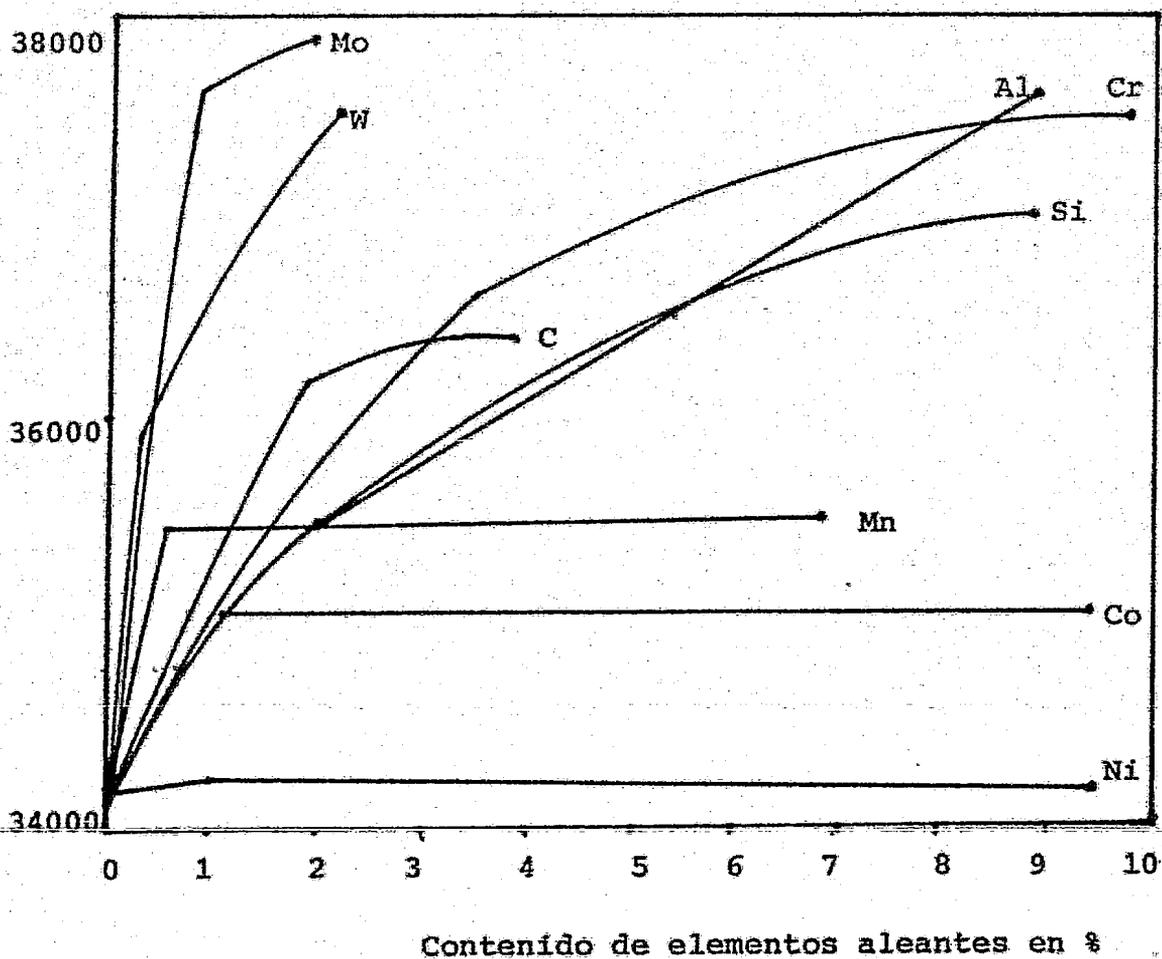
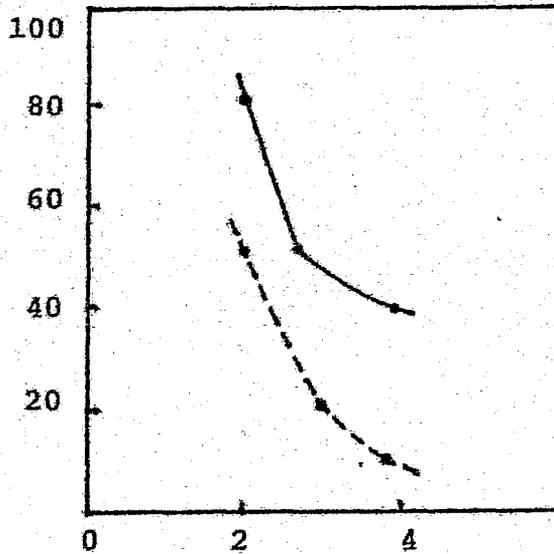


Fig. 16. Influencia de los elementos aleantes sobre el calor de difusión de boro (32).

Profundidad  
de la capa



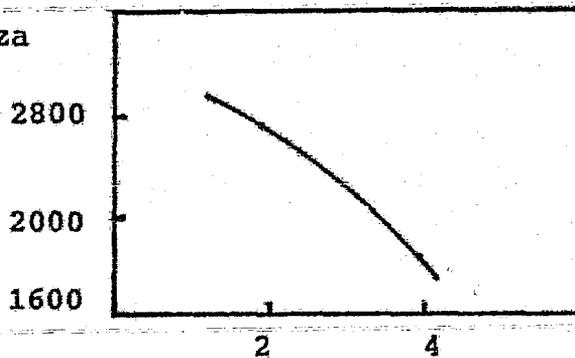
Contenido del Ti en %

Fig. 17. Influencia de Titanio sobre la profundidad de la capa y microdureza del acero con .15% C, 18.39% Cr, 8.4% Ni, 2.05%

W. ——— Profundidad total de la capa

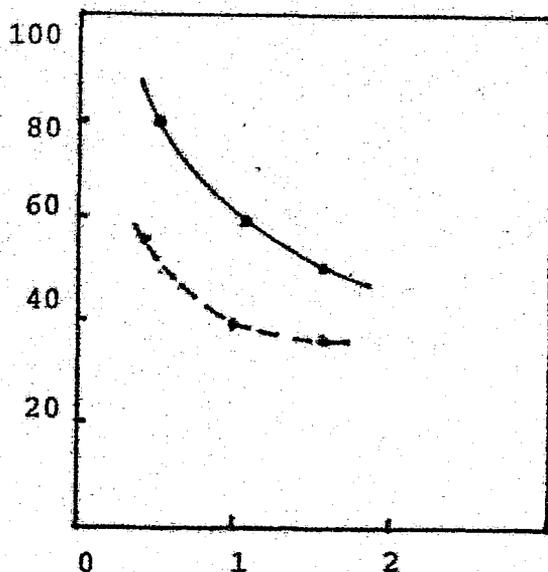
----- Profundidad de la capa continua de boruros (26).

Microdureza  
Kg/mm



Contenido de Ti en %

Profundidad  
de la capa



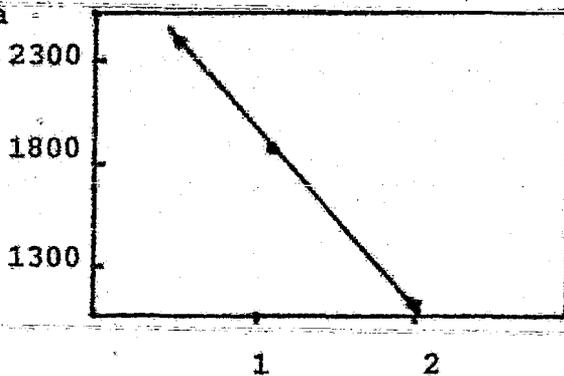
Contenido de Nb en %

Fig. 18 Influencia del Nb sobre la profundidad de la capa y microdureza del acero son .27% C, 17.1% Cr, 8.1% Ni, 2.3% W

———— Profundidad total de la capa

----- Profundidad de la capa continua de boruros (26).

Microdureza  
Kg/mm



Contenido de Nb en %

Profundiada  
de la capa

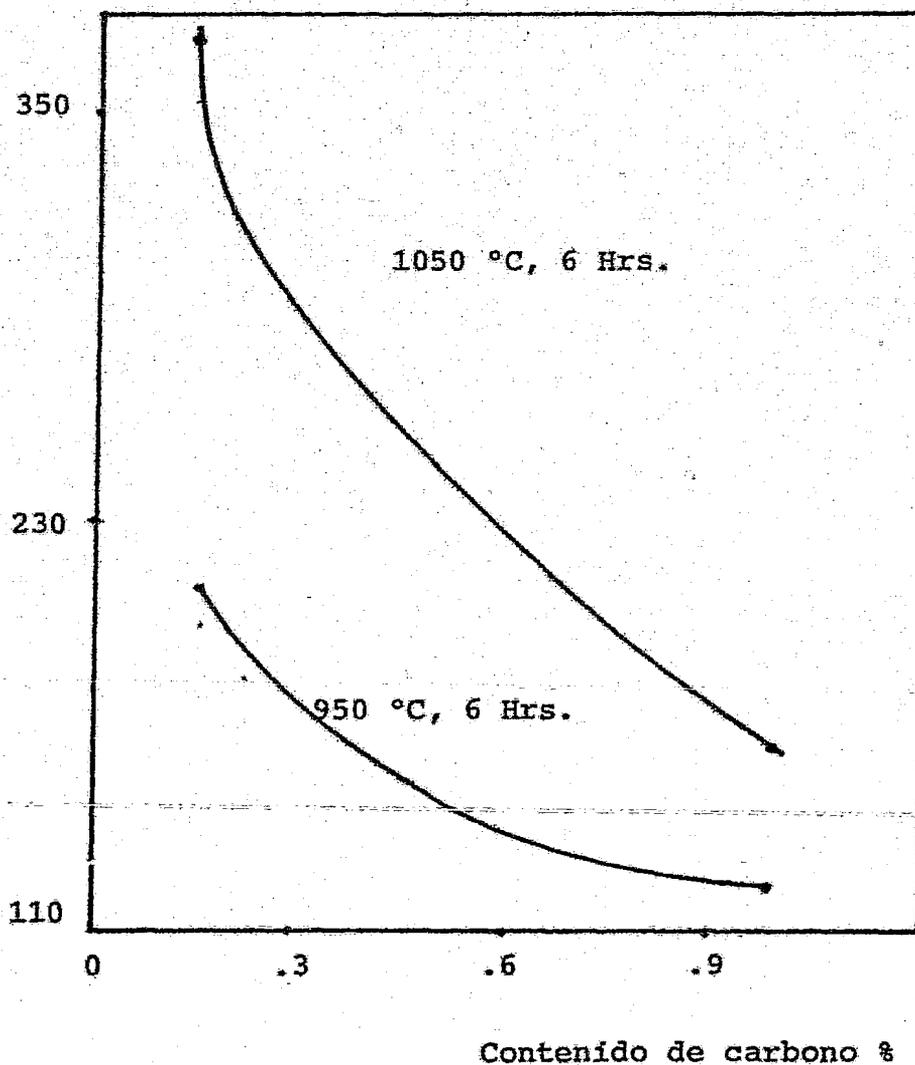


Fig. 19. Efecto del carbono sobre la profundidad de la capa boronada ( 30 ).

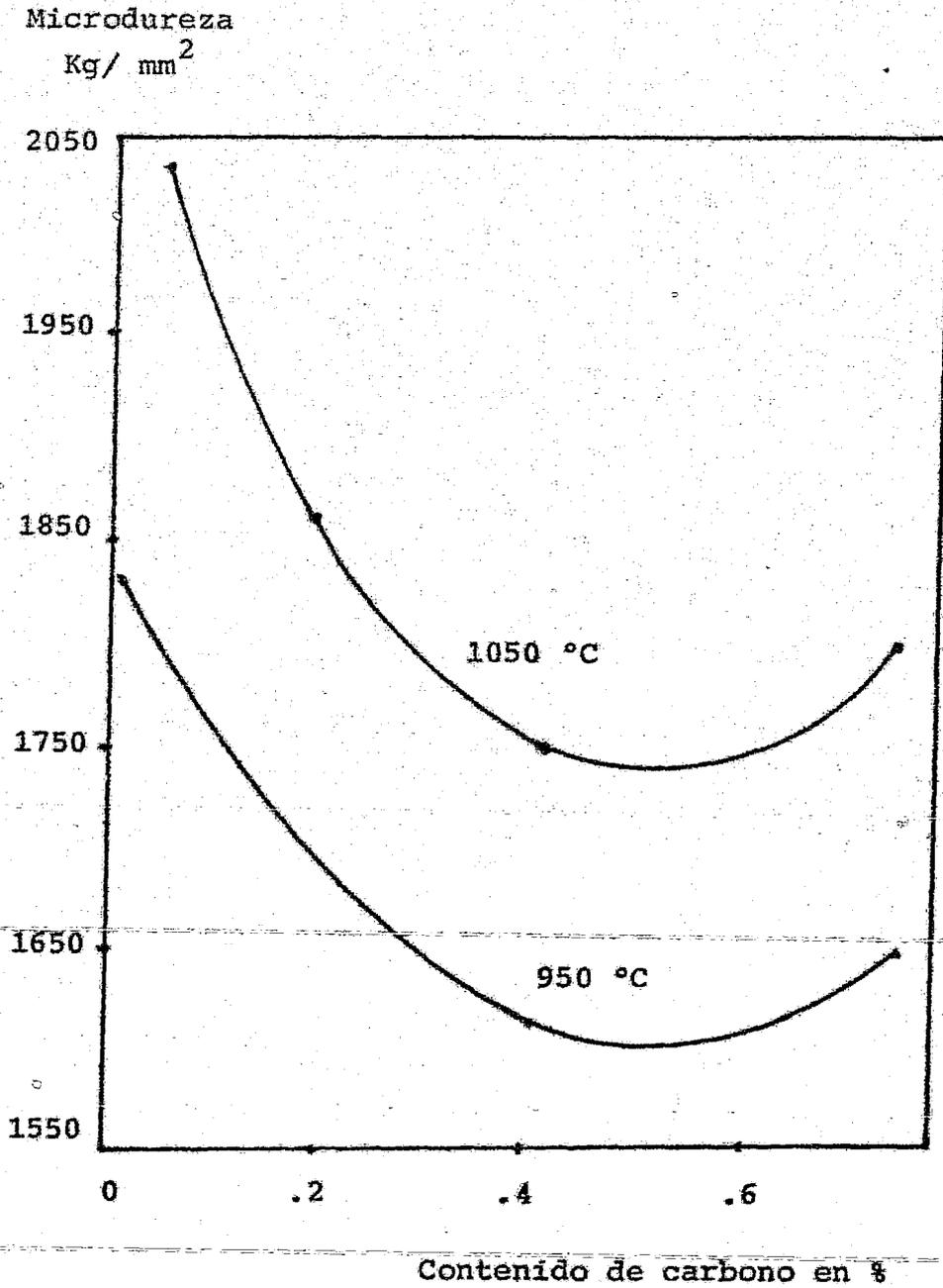


Fig. 20 Efecto del carbono sobre la microdureza de la -  
capa boronada (30).

en FeB, y su contenido en la capa puede sobrepasar el contenido medio en el metal base. Conforme a esto, el niquel disminuye la microdureza de la capa boronada. Sin embargo, tal fenómeno se observa sólo con contenidos mayores del 1-2% de niquel.

La presencia de 1% de manganeso, de silicio y de cromo, prácticamente no influye en el cambio de la microdureza máxima. En aceros con 2% de silicio y 2% de manganeso se observa una disminución de la microdureza (33).

Tabla 5

Marca del acero	Contenido del elemento de aleación ( % )	Microdureza Max. (Kg/mm <sup>2</sup> )
45	---	1890
45 G	0.76 Mn	1340
45 G2	1.94 Mn	1600
45 C	1.09 Si	2010
45 C2	2.10 Si	1315
45 H	0.97 Ni	2000
45 H2	1.89 Ni	2015
45 X	0.98 Cr	1830
45 X2	2.28 Cr	1700

\* Aceros al carbón, según norma rusa.

En el boronado de aceros hay una redistribución de --- los elementos aleantes entre la superficie y capas inferiores del metal, que tiene una influencia substancial en las propiedades de la muestra tratada. La redistribución de los elementos ocurren a una mayor profundidad que la de los boruros.

En el boronado de aceros al silicio hay una redistribu--

ción significativa de silicio y carbón entre las zonas individuales de la capa de difusión. La formación de la capa boronada es acompañada por la difusión de silicio, de la superficie a la profundidad de la muestra. La máxima concentración de silicio es producida inmediatamente abajo de la capa boronada y con un aumento del contenido de silicio en el acero (4-5%) hay una transformación  $\delta \rightarrow \delta'$  con la formación de la fase  $\delta'$ . El carbón difunde a la misma profundidad y la máxima concentración se localiza bajo la fase  $\delta'$ .

Lo anterior puede ser explicado por el hecho, de que el silicio aumenta la actividad termodinámica del C dando como resultado que el C se difunda en el metal, ya que su movilidad es más alta que la del silicio.

En boronado de aceros al níquel hay una reducción en el contenido de níquel en la superficie y un aumento de su contenido en la profundidad de la capa boronada. Con un aumento en el contenido general del níquel en el acero, la máxima concentración de éste en la capa boronada, es cambiada de la frontera de los boruros  $FeB$  y  $Fe_2B$  a la zona de los boruros  $Fe_2B$ .

~~Como resultado de la movilidad débil de difusión del níquel, hay pequeña redistribución de éste en el acero. Esto puede ser relacionado a la solubilidad ilimitada del níquel en el hierro, a la estructura de los boruros de níquel y a la solubilidad mutua de los boruros de hierro y de níquel.~~

En aceros al cromo durante el boronado, hay una difusión de cromo, de la superficie hacia el interior de la capa.

~~La máxima concentración de cromo se encuentra en el área del boruro  $Fe_2B$ . Este hecho confirma la suposición de la formación de una solución sólida entre la fase de  $Fe_2B$  y la fase de  $Cr_2B$ . El boruro de cromo ( $Cr_2B$ ) es un isomorfo del~~

boruro de hierro  $FeB$  y tiene un carácter y parámetros de red similares.

La redistribución relativa de cromo con un aumento de su contenido en el acero es mayor que la del níquel y la disminución en su concentración en la capa superficial es más - - substancial.

En boronados de aceros al manganeso, hay también redistribución de los elementos aleantes, la cantidad de manganeso como de níquel y cromo en la superficie de la capa boronada es menor que su contenido promedio del acero. El contenido de manganeso es un máximo en la zona de  $Fe_2B$ , que aparentemente puede ser explicado por los mismos factores que para níquel y cromo. El cambio relativo en la concentración de manganeso en la capa difundida es menor y llega a incrementarse con un aumento en su contenido en el acero. Con la redistribución elementos aleantes añadidos especialmente a aceros aleados o inoxidable, durante el boronado, hay una redistribución de los elementos siempre presentes en los aceros como son el Mn, C y el Si.

Por lo tanto, como un resultado de la redistribución de los elementos aleantes durante el boronado de aceros, se forman capas de diferente composición química (34).

## Capítulo V

### Análisis comparativo de las propiedades de los recubrimientos.

#### 5.1 Estructura

Como resultado de la difusión de boro, sobre metales ferrosos se obtiene una estructura bifásica, una fase externa de FeB y una fase interna de Fe<sub>2</sub>B.

Las capas de boruros presentan una forma semejante a agujas o dientes, lo cual permite una buena adherencia al metal base. Estas agujas o dientes se desarrollan perpendicularmente a la superficie del metal (18).

En las capas boronadas de hierro armco, predomina la fase FeB, con una red cristalina ortorombica y en aceros de calidad normal, predomina el boruro Fe<sub>2</sub>B con una red cristalina tetragonal.

El boruro ortorombico FeB (fase  $\eta$ ) se forma en la superficie y en una mayor profundidad el boruro tetragonal Fe<sub>2</sub>B (fase  $\xi$ ). Con un incremento en el contenido de carbono, la profundidad total de la capa disminuye, encontrándose menor proporción de boruro FeB ( para aceros al carbono para herramientas, la fase  $\eta$  es practicamente ausente y la capa boronada consiste en Fe<sub>2</sub>B) (35).

En el boronado electrofítico de aceros al carbono de alta calidad, el arreglo de las fases obtenidas es el siguiente.

En la superficie de la capa hay una zona consistente de fase  $\eta$  y carburo de boro distribuido en éste, en forma de inclusiones finamente dispersas, la segunda zona consiste principalmente del boruro FeB con inclusiones de Fe<sub>2</sub>B y si--

guiendo a ésta zona, se encuentra la zona del boruro  $\text{Fe}_2\text{B}$  -- (31).

En aceros austeníticos después del boronado, se obtienen diferentes fases en la zona de difusión. La fase principal es un compuesto del tipo  $\text{Fe}_2\text{B}$  con una red cristalina tetragonal de cuerpo centrado y también se observa un compuesto del tipo  $\text{FeB}$  con una red cristalina ortorrómbica junto con austenita y una pequeña cantidad de ferrita (28).

## 5.2 Espesor de la capa.

El espesor de la capa boronada depende de las condiciones del proceso y de la composición química del material base a ser tratado, como se indicó en el capítulo 4.

El espesor decrece con un incremento en el contenido de carbono del acero, a causa de la formación de carburo de boro durante la difusión. Por ejemplo, el espesor de un acero con .45% de C, producido después de 5 Hr. a una temperatura de 1000 °C es de 160  $\mu$  y el espesor de la capa de un acero con 1.2% de C, es de 60  $\mu$ , en las mismas condiciones de tratamiento (36).

Una capa de boruro óptima no es necesariamente, la capa con más espesor. Siempre debe ser adaptada al propósito en particular, para el cual es requerida; capas gruesas  $\geq 30$  mm para tensión eosiva y capas delgadas, para desgaste adhesivo

En teoría, el espesor de la capa de boruros, aproximadamente de 5  $\mu$ m sería adecuado para evitar el desgaste a través de la adhesión. Sin embargo, a causa de la formación de agujas de los cristales de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , no es posible producir capas uniformes de este espesor en aceros de baja aleación. Por esta razón el mejor resultado se ha logrado con aceros -

de alta aleación con un espesor de aproximadamente, 15 a 20  $\mu$ . (37).

Kwan Yeo<sup>38</sup> desarrollo una expresión para medir la profundidad de la capa depositada en función del tiempo y de la temperatura.

$$d = 1000 \text{ Exp. } (-1800/RT) t/2$$

### 5.3 Dureza

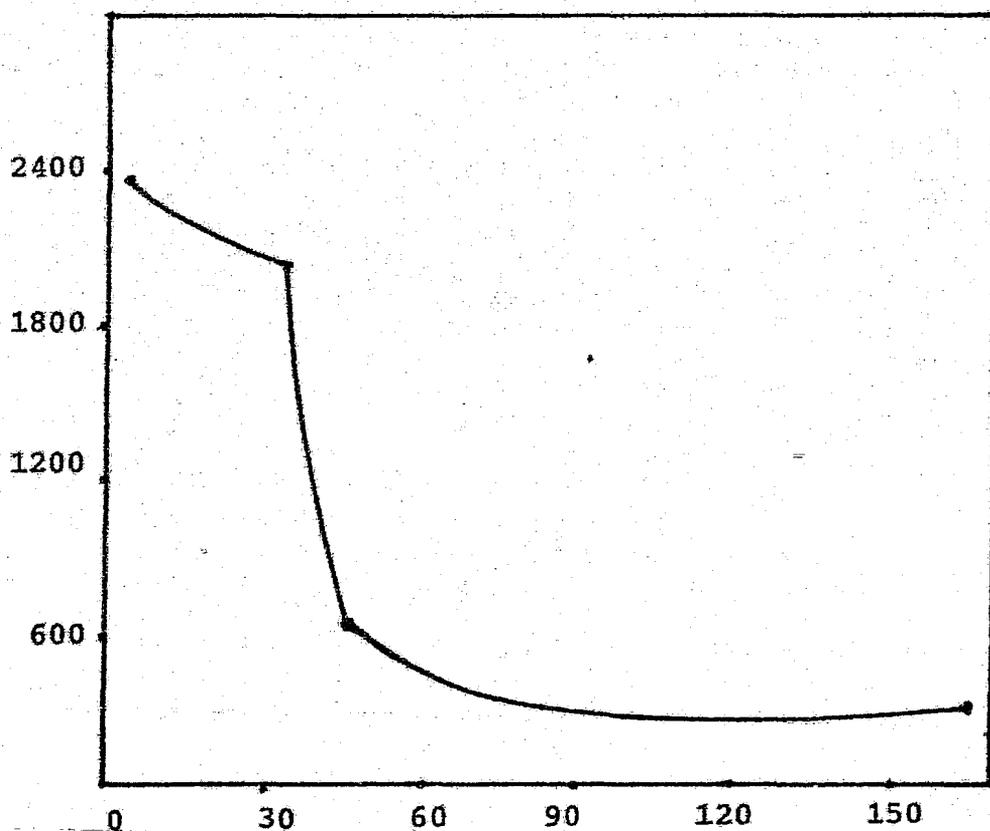
La formación de boruros de hierro y carboboruros durante la difusión de boro en hierros y aceros, es también indicado por la alta dureza de la capa boronada. Esta dureza, oscila, entre 1500 y 2400 HV, decreciendo en forma notoria cuando el material base, tiene un contenido alto de carbono.

Gurbonov<sup>36</sup> explica, que la mayor dureza en aceros con bajo contenido de carbono, es debida a la alta dureza del ferroboro formado en la superficie endurecida, en la cual se forma por el menor contenido de carbono. Una suposición más probable, sin embargo, es que con el aumento del contenido de carbono en el acero, el equilibrio Fe-B-C, es desviado en la dirección de la formación de carburo de boro, con el correspondiente agotamiento de la matriz de la aleación de carbono y la descomposición de los carboboruros de hierro.

La microdureza del boruro FeB en los aceros de medio carbón muestra un valor de 1800 a 200 HV. El boruro Fe<sub>2</sub>B es menos duro y más homogéneo en su dureza, siendo ésta de 1500 a 1600 HV (38).

El espesor de la capa, también tiene influencia sobre la dureza, ya que con un aumento del espesor de la capa boronada, la dureza disminuye, como se observa en la fig. 21.

Dureza Hv  
Kg / mm<sup>2</sup>



Profundidad de la capa boronada /

Fig. 21. Distribución de la dureza sobre la profundidad de la capa boronada (26).

#### 5.4 Resistencia al desgaste.

Debido a la alta dureza de la capa boronada, las partes sometidas al proceso de boronado obtienen una gran resistencia al desgaste por deslizamiento y al desgaste por abrasión (39).

El desgaste de los metales bajo condiciones de deslizamiento esta caracterizado por las siguientes etapas en las primeras etapas de desgaste, cuando dos superficies de metal comparativamente limpias se ponen en contacto, las fuerzas adherivas causan una transferencia del metal en una superficie a la otra con la producción de residuos metálicos que ocasionan el desgaste.

Si las superficies transferidas son ásperas, mayor desgaste de la superficie pueden ser fomentadas. Si el asentamiento es exitosamente complementado, capas de óxido se desarrollan evitando una futura adhesión y por lo tanto disminuyendo la razón de desgaste (40).

Para observar el comportamiento de muestras boronadas, al desgaste, Eyre<sup>41</sup> examino muestras de aceros comerciales (ENIA y EN8) y hierro gris, y para obtener un análisis comparativo sobre la resistencia al desgaste, normalizo y carburizo muestras de los aceros mencionados. Obteniendo como resultado, que la boronación evita el desgaste de los aceros y del hierro gris en una mayor razón que los otros procesos. Los resultados son dados en las Figs. 22, 23 y 24.

#### 5.5. Resistencia a la corrosión

El boronado mejora un poco la resistencia a la corrosión atmosférica de las piezas tratadas. Pero lo que es im-

Relacion de  
desgaste g/cm

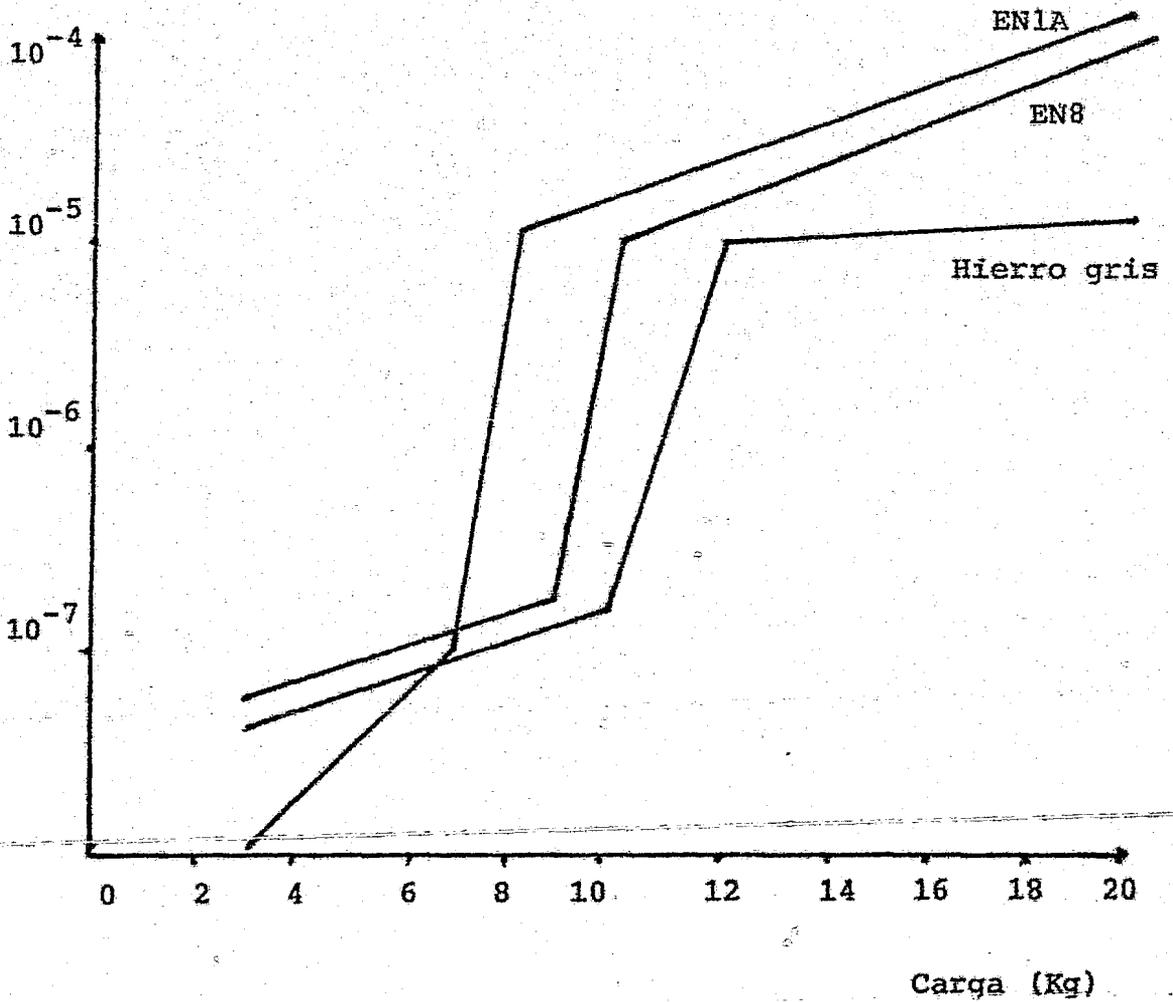


Fig. 22. Diagrama de transición de desgaste para aceros EN1A, EN8 y Hierro gris (41).

Relación de  
desgaste (g/cm)

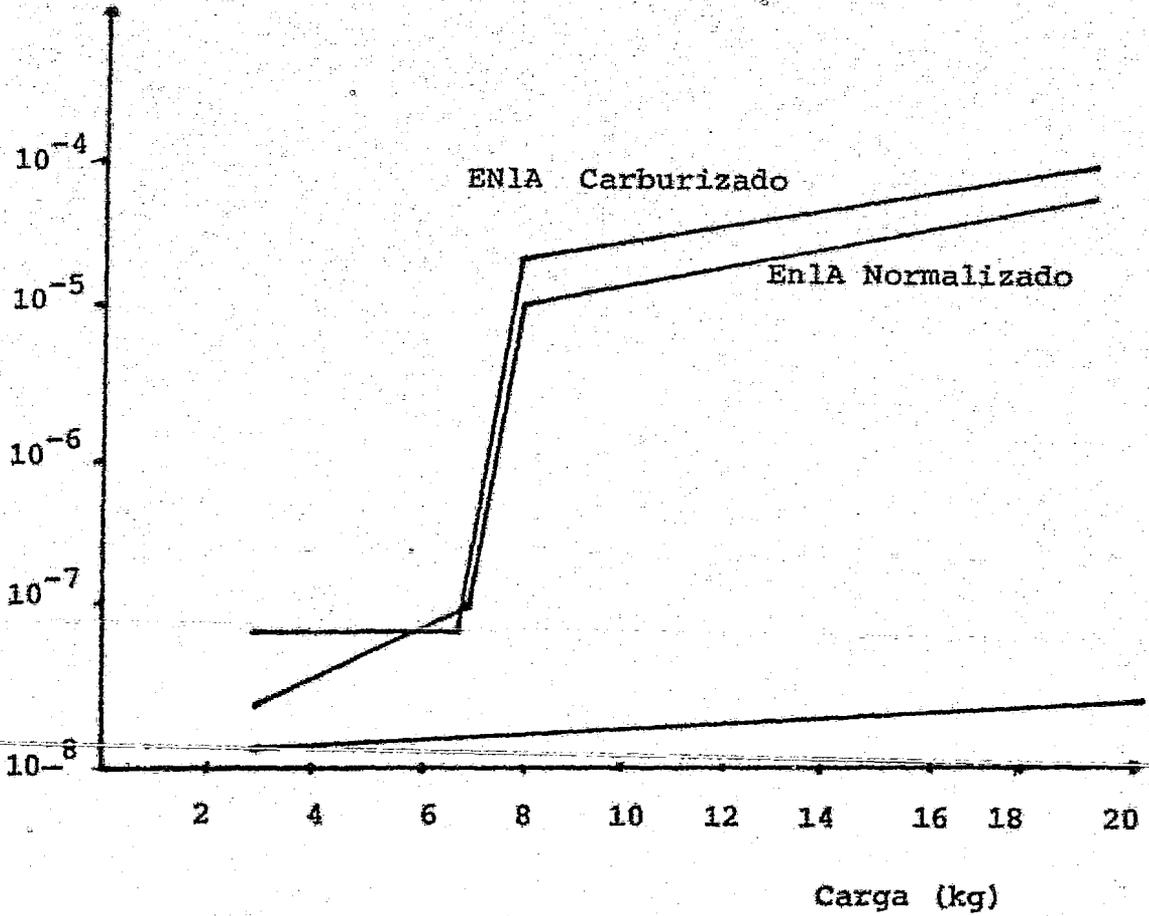


Fig. 23. Características de desgaste del acero EN1A (41)

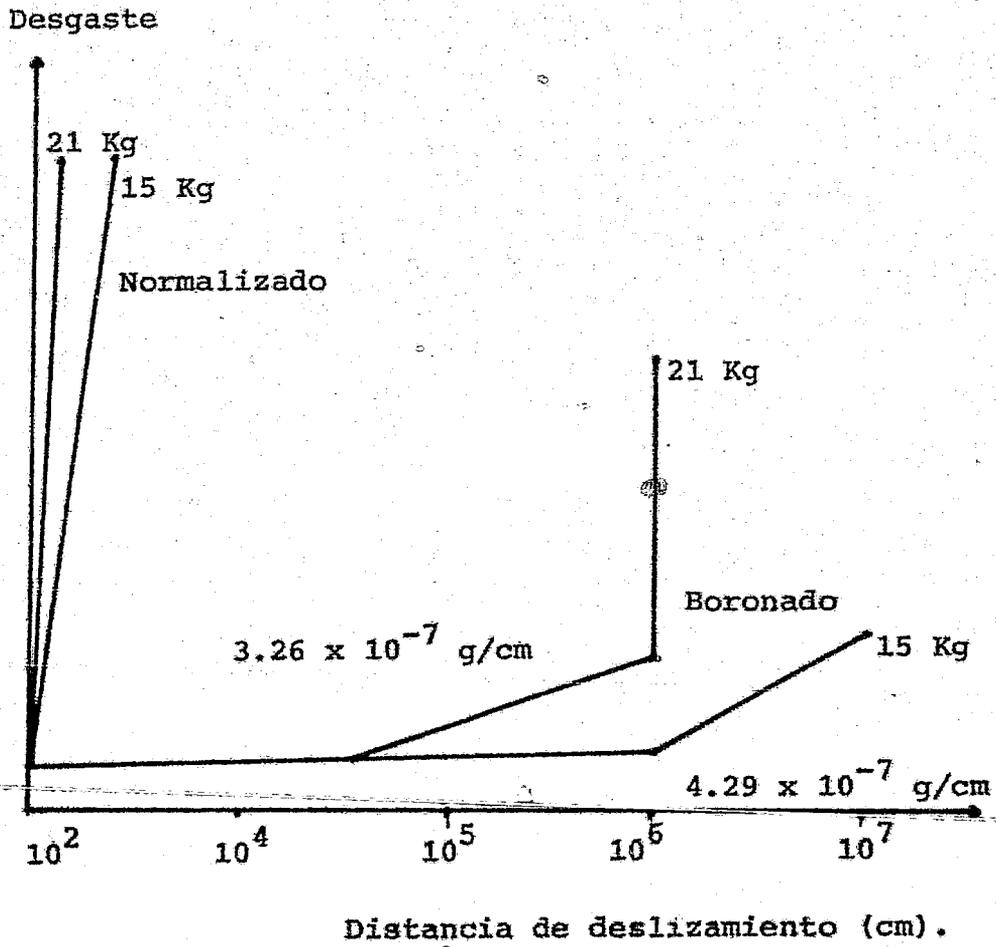


Fig. 24. Curvas de desgaste para el acero EN8 (41).

portante, es el aumento de resistencia a la mayor parte de los ácidos, y en especial al ácido clorhídrico. Entre los ácidos comunes hay dos excepciones; al ácido sulfurico y al ácido fosforico, frente a los cuales la resistencia es disminuida.

Esta mejora de la resistencia a la corrosión ácida es comprobada por los aceros al carbono y todavía más por los aceros inoxidables (18).

La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables 410 y 304, recubrimientos con boruros, depende de la cantidad de porosidad y microagrietado en el recubrimiento. Un recubrimiento poroso o agrietado, permite la penetración del agua o cualquier otro medio corrosivo en el material base, lo cual puede causar rápido daño. Por esta razón, aceros al carbón tienen pequeña resistencia a la corrosión, debido a que, en su superficie, presentan pequeñas porosidades, lo cual trae como consecuencia que se forman óxidos de hierro. Lo que no ocurre en aceros inoxidables con recubrimientos libres de grietas, aunque se presenta la corrosión, ésta se realiza muy lentamente.

Es bueno hacer notar que con un incremento en el contenido de cromo es el acero, la corrosión es todavía menor (9)

## Capítulo VI

### Ejemplos de aplicaciones industriales del proceso de boronado.

Los materiales boronados se usan, donde exigencias de condiciones de desgaste no pueden ser satisfechas por materiales y procesos convencionales tales como; carburización, nitruración, endurecimiento por inducción y aceros de herramientas de alta aleación, ó donde el uso de materiales especializados en desgaste, como el carburo de tungsteno sinterizado puede ser prohibitivo en su costo.

Las superficies boronadas poseen una cantidad de características útiles para aplicaciones industriales, por ejemplo; la extrema dureza de la superficie, es particularmente útil bajo condiciones de desgaste abrasivo, que es el área principal de la aplicación, la buena resistencia al ablandamiento a elevadas temperaturas es también una importante propiedad de los recubrimientos de difusión de boro.

El coeficiente de expansión de los compuestos de boruro de hierro ( $Fe_2B$ ) es ajustado para que el acero permita usos bajo condiciones térmicas adversas, el rendimiento friccional es bueno bajo condiciones de desgaste adhesivo, debido a que los boruros evitan la adhesión y suministran un bajo coeficiente de fricción.

La difusión de boro da como resultado, una estructura cristalina donde el boruro tiene una orientación perpendicular y una apariencia semejante a una aguja, esta singular estructura de las capas boronadas, proveen una excelente ligadura con el material base.

Los materiales más aptos para el proceso de boronado, son los aceros al carbón y los aceros de baja aleación, esto

no es a causa de la ventaja en costo o maquinabilidad, más bien es que presentan mayor adhesión a la carga.

Las limitaciones específicas de las partes boronadas, pueden ser relacionadas a la naturaleza frágil de los boruros formados y a las consideraciones de movimiento dimensional. El boronado está limitado generalmente a aplicaciones con tolerancias dimensionales del orden de .001" y la tolerancia alcanzada puede ser aumentada o disminuida dependiendo del tamaño, geometría, material y facilidad de operaciones de acabado después del boronado. El desarrollo dimensional debido a la difusión de boro es predecible para cada material y es generalmente 15% de la profundidad de la capa boronada, el aumento de la parte también depende de la estabilidad del material base (42).

Las aplicaciones del boronado son diversas, sin embargo las más prosperas pueden ser generalizadas como las relacionadas al desgaste abrasivo. En la tabla 6 se dan ejemplos de aplicaciones de diferentes aceros boronados (43).

Tabla 6. Ejemplos de aplicaciones.

AISI	SAE	DIN	Aplicaciones
C 1020	1020	1.0401	Molinos de disco con pasador, cojinetes, tubos de conducción, --ruedas de tornillos, eje de bombas.
C 1043	1043	1.0503 1.0530	Molinos de disco con pasador, anillos guías, pernos, toberas.
C 1138	1138	1.0727	Casquillo protector para ejes, --mandriles.
C 1042	1042	1.1191	Toberas de remolino, toberas para quemadores de aceite, cilindros, cabezas de abrasaderas.
	1060	1.1740	
D 3		1.2080	Moldes, matrices y troqueles.
L 2		1.2210	Matrices de embutido.
H 11		1.2343	Embolos, cilindros de presión.
H 10		1.2365	Troqueles de inyección, Troqueles de forjado.
H 6		1.2436	Rodillos de guías
S 1		1.2550	Matrices, herramientas de embutido.
D 2		1.2601	Herramientas de embutido, rodillos para laminado en fino.
L 6		1.2714	Pernos, implementos de fundición
O 2		1.2842	Mandibulas para doblar, moldes, cilindros de grabado, herramientas de embutido, troqueles de --punzonar.

AISI	SAE	DIN	Aplicaciones
E 51 100	52100	1.3505	Elementos de molinos, cilindros de cojinetes.
410	51410	1.4006	Valvulas de mariposa para accesorios químicos.
420		1.4034	
302	30302	1.4300	Tornillos de rosca.
316	30316	1.4401	Clavijas de enchufes.
321	30321	1.4541	Anillos, inyectoros.
316 Ti		1.4571	Partes para la industrial química.
4317	4317	1.6587	Engranajes cónicos o circulares
4140	4140	1.7228	Matrices de estirado, tornillos de troqueles, cajas y cilindros para tornillos de troquelado.
4150	4150	1.7228	Cerradores de corriente inversa placas de base para toberas.
Hierro fundido grauguss			Partes para máquinas textiles, tubos guias de cuerdas, tambores acanalados.

## Capítulo VII

### Conclusiones

El objetivo de este trabajo se cubrió, aunque no en su totalidad, si en gran parte, ya que se hizo una descripción de los diferentes métodos de boronado, de las propiedades y aplicaciones de las capas así producidas. Sin embargo muy poco se profundizó sobre la cinética y difusión del boro en los procesos de boronado, por no disponer de la información necesaria.

Como apunté en la introducción, las fuentes de información consultadas provienen del extranjero y algunos artículos no fué posible obtenerlos.

Por lo tanto esta parte queda abierta para que futuros trabajos lo complementen.

En lo que se refiere a los diferentes métodos de boronado en cada caso se hizo notar los inconvenientes que en un momento dado se presentaron y cómo nuevas investigaciones han podido solventarlos.

A pesar de esto no es posible decir qué proceso da mejores resultados, ya que cada uno de ellos se ha desarrollado en condiciones diferentes, lo que si puede aseverar es que el proceso que tiene más demanda, es el proceso en medio sólido, ya que no se requiere de equipo sofisticado para llevarlo a cabo. No así, es los procesos en medio líquido y gaseoso que requieren más control y económicamente son procesos más caros que el proceso en medio sólido.

## Bibliografía

- 1.- Metals Handbook; Metallography, Structures and Phase Diagrams, Vol 8. American Society for Metals. 1961.
- 2.- G. Hannesen, Z. Anorg. Chem; 88, 1914, 257-278. Menciona do por Max Hansen en; Constitución of Binary Alloys. Mc Graw Hill. Book Company, 1958.
- 3.- N. Tschischewski: Zhur. Russ. Met. Obshchstva, 1, 1915, - 533. Mencionado por Max Hansen en Op. Cit. 2.
- 4.- F Wever: Mitt. Kaiser-Wilhelm- Inst. Eisemforsh. Dussel- dorf, 11, 1930, 193-218.
- 5.- P. E. Busby: Trans. AIME, 197, 1953, 1463-1468.
- 6.- C. C. Mc Bride: Trans. ASM, 46, 1954, 499-520.
- 7.- M. E. Nicholson: Trans. AIME, 200, 1954, 185-190.
- 8.- S. C. Singhal: A Hard Diffusion Boride Coating for Ferro us Materials. Thin Solid Films, 45, 1977 321-329.
- 9.- V. D. Koskov: Diffusion Boriding of Stell 40Kh in a Pow- dered Mixture with High Activity. Met. Sci. Heat Treat.- (U.S.S.R.) Nov. Dec. 1978, 960-963.
- 10.- ~~V. D. Vaknina, A. M. Kozlov: Phisicochemical Characteris- tics of Powder Boronizing. (Translation). Sov. Powder Me- tall. Met. Ceram. Apr. 1979, 41, (4), 273-240.~~
- 11.- G. V. Sansonov: Boron and Its Compound and Alloys. (In Ru ssian). Izd. Akad. Nauk. Ukr. SSR. Kiev. 1960.
- 12.- V. D. Derkach: Mechanism of Boron Supply to the Surface being Impregnated during Boronized in a technical Boron Carbide Powder. Chemicothermal Treatment of Metal and -- Alloys. (In Russian). Izd. Bel. PoliteKh. Inst; Minsk, - 1975 pp. 45-49.
- 13.- M. I. Bayasitov, V. A. Volkov and A. A. Aliev: Boroni- zing From Paste With Furnace Heating. Met. Sc. Heat - --

- Treat, May.- June 1976, 18, (5-6), 457-458.
- 14.- A. A. Aliev: Boronizing from Pastes Based on Boron Carbide. Metalloved. Term. Obrab. Met. 1978, (11), 72-75
  - 15.- E. I. Bel'skii: Chemicothermal. Treatment of Dies. Metalloved. Term. Obrab. Met. June 1980, 6, 17-19.
  - 16.- V. N. Tkachev: Bath for Electrolytic Boriding. Metalloved Term. Obrab. Met. Apr. 1975, 4, 68-70
  - 17.- Lyakovich L. S.: The Mechanism of Electrolytic Boronizing Izvest Vuz. Chernaya Met. 1968, 10, 125-128. (In Russian).
  - 18.- P. Bazille: Boronizing. Mec. Mat. Electr. Dec. 1977, (336) 26-32. (French).
  - 19.- C. F. Howard and B. J. Sieraski: Boriding Steels for Wear Resistance. Metals Progress. Feb. 1971, 2, 101-107.
  - 20.- Seong Ho Han: A Study on the Electroboronizing of Steel by Superimposed Cyclic Current. Journal of Materials Science. 1980, 15, 1379-1386.
  - 21.- S. R. Venkatasubramanian: Boronizing of Steel. Tool Alloy Steel. Dec. 1977, 11. (12), 453-455.
  - 22.- L. S. Lyakovich: Liquid Boriding. Metalloved, Term. Obrab. Met. July 1976, 7, 67-68.
  - 23.- G. I. Bolyaeva: Effect of Melt Composition on the Rate of Boriding. Metalloved. Term. Obrab. Met. 1979, (10), 40-42.
  - 24.- Vapor-Plating: The Formation of Coatings of Vapor-Deposition Techniques. Battelle Memorial Inst. Columbus Ohio
  - 25.- L. Vandenbulke and G. Vuillard: Polymorphism in Boron Deposited by the  $H_2$  Reducction of  $BCl_3$ . Journal of the Less-Common Metals. 1979, 67, 65-78.
  - 26.- Y. M. Lakhtin: Metalloved. Term. Obrab. Met. 1961, 3, 29 mencionado por G.V. Sansonov en Coating of High-Tempera-

ture Materials. Parte I, Plenun Press 1961.

- 27.- A. V. Linial: Boronizing Process a Tool for Decreasing Wear. Wear of Material. (Conf. Proc.), (16-18) Apr. 1979, 403-408.
- 28.- T. Wiwrzchon: Ion Boriding Heat Treatment of Metals. --- 1980 3, 65-66.
- 29.- A. M. Grishin: Vacuun Boriding of Austenitic Steel and the Structure of the Boride Layer. Metalloved. Term. --- Obrab Met. Dec. 1975, 12, 52-54
- 30.- V. P. Glukhov: Boronizing Steel. Sov. Powder Met. Metal Ceram. Apr. 1969, 4, 76, 278-283.
- 31.- A. V. Orlov: Proceedings of the Ukrainian Scientific -- Research Institute of Metals. 1961, 7, 232.
- 32.- M. E. Blanter: Metalloved. Term. Obrab. Met. 1965, 6, 3. Mencionado por G. V. sansonov en Op. Cit. en 26.
- 33.- V. G. Protsik: Effect of the Chemical Composition of Steel on the Structure and Stress State and on its Strength After Boronizing. Zashchitnye Pokrytiya na Metallakh. -- 1971 No. 5, 185- 189, (In Russian).
- 34.- V. I. Pokhmarshii: Redistribution of the Elements in the Surfade Lauers of Alloy Steels After Boronizing. Sov. Ma ter. Sci. Mar. Apr. 1980, 16, (2), 185-187.
- 35.- G. V. Sansonov Fiz. Metal. i Metalloved. 1955, 1, 303.
- 36.- N. S. Gurovov: Diffusion Coatings on Iron and Steel. Izd Akad. Nauk SSSR, Moscow, 1958.
- 37.- W. Fichtl: Boronizing and its Proctical Applidations. -- Rev Int. Hautes Temp. Refract. 1980, 17, (1), 33-43.
- 38.- Kwon Yeo: J. Met. Finihs. Soc. Korea. Oct. 1975, (8), 3, 5-11.
- 39.- A. V. Linial: New Prodess for Obtaining Increased Metal Hardness and reduced Friction Properties by Boronizing.

Pt. 2. Ind. Heat. Jan. 1974, 41, (1), 28-31.

- 40.- R. H. Biddulph: Boronizing for Erosion Resistance. Thin solid Films. Sep. 1977, 45, (2), 341-347.
- 41.- T. S. Eyre: Effect of Boronizing on Friction and Wear of Ferrous Metals. Wear. Oct. 1975, 34, (3), 383-397.
- 42.- D. N. Guy: Boronizing Surface Heat Treatment for Critical Wear Surfaces. New Developments in Tool Materials -- and Applications Illinois Institute of Technology, Chicago, 1977, 23-25.
- 43.- Furs, H: Heat Treatment by Boronizing Examples of Int. - Apr. 1977, 35, (B2) 79-83 (German).