
TÓPICO VI: MATERIALES METÁLICOS

CRECIMIENTO DE FASES NITRURADAS EN HIERRO PURO ARMCO OBTENIDAS POR EL PROCESO DE NITRURACIÓN EN POLVO

M. Elias-Espinosa^a, M. Ortiz-Domínguez^{b,c}, I. Campos-Silva^d, D. Sánchez-Campos^c, O. A. Gómez-Vargas^e, A. Cruz-Avilés^b, M. A. Abreu-Quijano^b, A. Arenas-Flores^c, E. Cardoso-Legorreta^c

^aInstituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey Campus Santa Fe, Av. Carlos Lazo No. 100, Del. Álvaro Obregón, CP. 01389, D. F., México.

^bUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Escuela Superior de Ciudad Sahagún-Ingeniería Mecánica, Carretera Cd. Sahagún-Otumba s/n, Zona Industrial CP. 43990, Hidalgo, México.

^cUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo-AACTyM, Carretera Pachuca Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma. CP. 42184. Hidalgo, México.

^dInstituto Politécnico Nacional, Grupo de Ingeniería de Superficies, SEPI-ESIME, U. P. Adolfo López Mateos, Zacatenco, 07738, D. F., México.

^eInstituto Tecnológico de Tlalnepantla-ITTTLA. Av. Instituto Tecnológico, S/N. Col. La Comunidad, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, CP 54070, México.

martin_ortiz@uaeh.edu.mx

RESUMEN

El presente trabajo estudia el crecimiento de las capas de nitruros de hierro generadas por el proceso de nitruración en polvo, sobre la superficie de un hierro puro Armco. El tratamiento termoquímico de nitruración en polvo consiste en un polvo rico en nitrógeno (CaCN_2), con el que se cubren las piezas que se desean endurecer empleando la técnica de empaquetamiento en caja. Las variables utilizadas en este estudio fueron: cuatro valores de temperatura (773, 798, 823 y 848 K) con cinco tiempos de tratamiento (2, 4, 6, 8 y 12 h) y tres relaciones activador/polvo rico en nitrógeno (0.20, 0.25 y 0.35). Empleando las ecuaciones de balance de masa en las interfaces de crecimiento $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}/\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ y $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}/\text{Fe}$, se determinó la movilidad del boro en la superficie del sustrato ($D_{\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}}$ y $D_{\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}}$), considerando la influencia de los tiempos de incubación para cada fase de crecimiento ($t_0^{\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}}$ y $t_0^{\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}}$). Para validar el modelo de difusión propuesto, el valor simulado para los espesores de las capas $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}$ y $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ se comparó con un valor experimental respectivamente. La morfología de la capa fue observada a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Óptica. Las fases $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}$ y $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ fueron identificadas por el método de difracción de rayos X.

Palabras Clave: Nitruración, Modelo de Difusión, Energía de activación, Tiempo de incubación, Tratamiento Termoquímico.

ABSTRACT

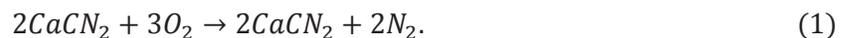
The present work studies the growth of iron nitride layer produced by powder pack nitriding process on the surface of a pure iron Armco. The powder pack nitriding process uses nitrogen rich powder (CaCN_2). The variables used in this study were four values of temperature (773, 798, 823 and 848 K) with five treatment times (2, 4, 6, 8 and 12 h) and three activator/powder ratios (0.20, 0.25 and 0.35) were used for the set of experimental conditions of the powder-pack nitriding process. Using the mass balance equations at interfaces growth $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}/\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ y $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}/\text{Fe}$, mobility of boron it was determined on the surface of the substrate ($D_{\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}}$ and $D_{\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}}$), considering the influence of the incubation times for each phase of growth ($t_0^{\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}}$ y $t_0^{\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}}$). To validate the proposed diffusion model, the simulated value for the thickness of the $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}$ layers $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ was compared with an experimental value respectively. The morphology of the layer was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Optical Microscopy. The $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}$ and $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ phases were identified by x-ray diffraction method.

Keywords: Nitriding, Diffusion Model, Activation energy, Incubation time, Thermochemical treatment.

1. INTRODUCCIÓN

La nitruración es un tratamiento termoquímico mediante el cual se consigue que se difunda nitrógeno atómico sobre la superficie de un sustrato, esto genera una monocapa $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ o una bicapa $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}/\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$. Estas capas mejoran las propiedades superficiales de los sustratos: aumento de dureza, resistencia al desgaste, resistencia a la fatiga, alta resistencia a la cavitación, y buena resistencia a la corrosión [1-3].

La nitruración en polvo es un tratamiento termoquímico que utiliza el proceso de empaquetamiento y es adecuado para componentes ingenieriles con geometrías complejas y con distintos requisitos para la formación de capas nitruradas. La ventaja de este método es su bajo costo en comparación con otras tecnologías, tales como nitruración iónica o nitruración post-descarga microondas [2,3]. La nitruración en polvo utiliza una mezcla de Cianamida de Calcio (CaCN_2) (23.5% N), este compuesto produce nitrógeno cuando se disocia a temperaturas superiores a los 673 K, como se muestra en la ecuación (1) [4-6].

**1.1 MODELO DE DIFUSIÓN**

Se propone un modelo matemático para determinar la cinética de crecimiento en la monocapa $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ y/o bicapa $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}/\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ en la superficie del hierro Armco empleando el proceso de nitruración en polvo. El modelo se plantea a partir del estado estacionario que describe el proceso de difusión, el movimiento de las fases, las caídas de concentración y el balance de masa en las interfases de crecimiento. Además, se parte de las suposiciones que las fases no comienzan a formarse instantáneamente ($t' = 0$) sino a partir de un cierto tiempo de incubación

$t_0^{(Fe_2N_{1-y}, Fe_4N_{1-x})}(T)$, en el cual se representa la formación de una película base, la cual termina con la aparición de los primeros nitruros de hierro. El modelo asume un perfil de concentración lineal de nitrógeno para cada una de las fases formadas (ϵ - Fe_2N_{1-y} y/o γ' - Fe_4N_{1-x}) en la superficie del hierro Armco, como se puede observar en la Figura 1. Además el modelo propone en la superficie del substrato una composición inicial C_0 . Como en la superficie del substrato es donde se presenta la adsorción de átomos de nitrógeno y estos avanzan en dirección al núcleo del substrato, se considera que existe un flujo de átomos en las interfaces (γ'/Fe y ϵ/γ') de las fases formadas. Existen modelos de difusión de nitrógeno, en donde se observa el término C_{ads}^N que representa la concentración de nitrógeno absorbido en la superficie del material.

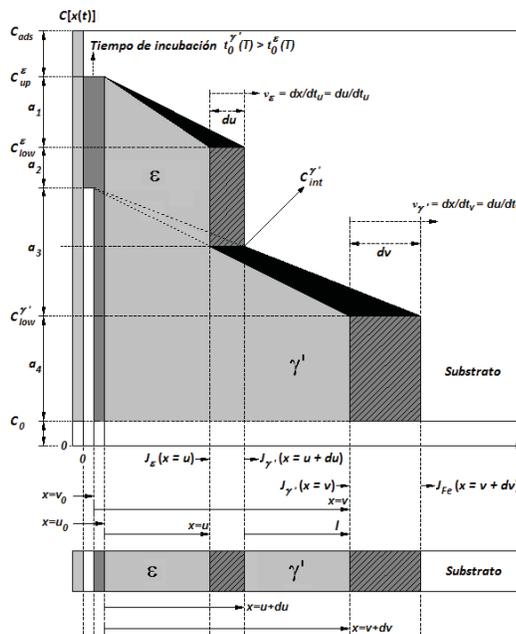


Figura 1. Perfiles de concentración del nitrógeno en las capas γ' - Fe_4N_{1-x} y ϵ - Fe_2N_{1-y} .

1.2 MODELO DE DIFUSIÓN DE LA CAPA CONSIDERANDO ÚNICAMENTE γ' - Fe_4N_{1-x}

En el modelo de difusión se considera que la fase γ' - Fe_4N_{1-x} es la primera en formarse, los tiempos de incubación de las fases son independientes y diferentes $t_0^{Fe_2N_{1-y}}(T) > t_0^{Fe_4N_{1-x}}(T)$, así el coeficiente de difusión del nitrógeno en la fase γ' - Fe_4N_{1-x} , se puede determinar de manera independiente. Las condiciones iniciales y las de frontera para $C_{Fe_4N_{1-x}}[x(t)]$ son: $t' = 0, x > 0, C_{Fe_4N_{1-x}}[x(t)] = C_0, C_{Fe_4N_{1-x}}[x = v_0 \approx 0] = C_{up}^{\gamma'}$ y $C_{Fe_4N_{1-x}}[x = v] = C_{low}^{\gamma'}$ [7,8], v_0 representa la película base de la etapa de nucleación ≈ 0 en comparación a el espesor de v . Bajo la condiciones de frontera se obtiene el perfil de concentración lineal del nitrógeno en la fase Fe_4N_{1-x} :

$$C_{Fe_4N_{1-x}}[x(t)] = C_{up}^{\gamma'} + \frac{C_{low}^{\gamma'} - C_{up}^{\gamma'}}{v} x. \quad (2)$$

Bajo las suposiciones antes mencionadas, se puede implementar una ecuación basada en la conservación de la materia en la interfase de crecimiento:

$$C_{low}^{\gamma'} + C_0 + \left(\frac{C_{int}^{\gamma'} - C_{low}^{\gamma'}}{2} \right). \quad (3)$$

El avance de la interfase Fe_4N_{1-x} y Fe es: $\Delta C_N^{\gamma'/Fe} = J_{\gamma'} dt - J_{Fe} dt$ [10] Considerando una área unitaria plana en la interface Fe_4N_{1-x}/Fe y una distancia dv en un tiempo dt_v (t_v representa el tiempo de formación de la fase), entonces se forma un volumen $(1 \cdot 1 \cdot dv)$. Lo anterior nos indica que el incremento de dv del espesor de capa de Fe_4N_{1-x} en un tiempo dt_v ocurre bajo el consumo simultáneo de la capa de espesor del dv sustrato. Por lo que, la acumulación de átomos de nitrógeno en el incremento dv se puede expresar de la siguiente manera:

$$\left(\frac{C_{low}^{\gamma'} - 2C_0 + C_{up}^{\gamma'}}{2} \right) (1 \cdot 1 \cdot dv) = J_{\gamma'}(x = v)(1 \cdot 1 \cdot dt_v) - J_{Fe}(x = v + dv)(1 \cdot 1 \cdot dt_v). \quad (4)$$

La relación entre el flujo y el gradiente de concentración de la interfase están dados por la primera ley de Fick, y como el flujo de átomos de nitrógeno es de la fase Fe_4N_{1-x} hacia la interfase Fe_4N_{1-x}/Fe y de esta última hacia el sustrato Fe, se observa que el flujo saliente se anula ($J_{Fe} = 0$), debido a la baja solubilidad que tienen los átomos de nitrógeno con el sustrato ($C_0 \approx 0.01\%$) [9], por lo tanto:

La ley de crecimiento parabólico $v = k_{\gamma'} t_v^n$, se deriva y se sustituye en la ecuación (4), por lo tanto: $v = k_{\gamma'} \{t' - [t_0^{\gamma'}(T)]\}^{1/2}$, donde $[t_0^{\gamma'}(T)]^{1/2}$ representa el tiempo de incubación. Finalmente despejando se obtiene la relación del coeficiente de difusión de la fase γ' - Fe_4N_{1-x} :

$$D_{\gamma'} = \frac{(C_{low}^{\gamma'} - 2C_0 + C_{up}^{\gamma'})}{4(C_{low}^{\gamma'} - C_{up}^{\gamma'})} (k_{\gamma'}). \quad (m^2 s^{-1}) \quad (5)$$

1.2.1 MODELO DE DIFUSIÓN DE LA CAPA CONSIDERANDO ϵ - Fe_2N_{1-y} Y γ' - Fe_4N_{1-x}

En el modelo de difusión se consideró que la fase γ' - Fe_4N_{1-x} es la primera en formarse y después sobre esta se forma la fase ϵ - Fe_2N_{1-y} . Los tiempos de incubación de las fases son independientes y diferentes $t_0^{\epsilon Fe_2 N_{1-y}}(T) > t_0^{\gamma' Fe_4 N_{1-x}}(T)$. De tal manera que las condiciones iniciales y las de frontera

para $C_{Fe_2N_{1-y}}[x(t)]$ son: $t' = 0, x > 0$, donde: $C_i[x(t)] = C_0$, con: $i = Fe_4N_{1-x}, Fe_2N_{1-y}, C_{Fe_2N_{1-y}}[x = u_0 \approx 0] = C_{up}^\varepsilon, C_{Fe_2N_{1-y}}[x = u] = C_{low}^\varepsilon, C_{Fe_4N_{1-x}}[x = u] = C_{int}^{\gamma'}$ y $C_{Fe_4N_{1-x}}[x = v] = C_{low}^{\gamma'}$ [8,9], u_0 representa la película base de la etapa de nucleación ≈ 0 en comparación a el espesor de u . Bajo las condiciones de frontera se obtiene el perfil de concentración lineal del nitrógeno en la fase Fe_2N_{1-y} :

$$C_{Fe_2N_{1-y}}[x(t)] = C_{up}^\varepsilon + \frac{C_{low}^\varepsilon - C_{up}^\varepsilon}{u} x. \quad (6)$$

Bajo las suposiciones antes mencionadas, se puede implementar un par de ecuaciones (3) y (7) basadas en la conservación de la materia en las interfaces de crecimiento:

$$C_{low}^\varepsilon + C_{int}^{\gamma'} + \left(\frac{C_{up}^\varepsilon - C_{low}^\varepsilon}{2} \right). \quad (7)$$

El avance de la interfase Fe_2N_{1-y} y Fe_4N_{1-x} es: $\Delta C_N^{\varepsilon/\gamma'} = J_\varepsilon dt - J_{\gamma'} dt$ [9]. Considerando una área unitaria plana en la interface Fe_2N_{1-y}/Fe_4N_{1-x} y Fe_4N_{1-x}/Fe y una distancia du en un tiempo dt_u (t_u representa el tiempo de formación de la fase), entonces se forma un volumen ($du \cdot 1 \cdot 1$). Lo anterior nos indica que el incremento de du del espesor de capa de Fe_2N_{1-y} en un tiempo dt_u ocurre bajo el consumo simultáneo de la capa de espesor del du substrato. La acumulación de átomos de nitrógeno en el incremento du se puede expresar de la siguiente manera:

$$\left(\frac{C_{low}^\varepsilon - 2C_{int}^{\gamma'} + C_{up}^\varepsilon}{2} \right) (1 \cdot 1 \cdot du) = J_\varepsilon(x = u)(1 \cdot 1 \cdot dt_u) - J_{\gamma'}(x = u + du)(1 \cdot 1 \cdot dt_u). \quad (8)$$

Considerado un perfil lineal de concentración de la fase γ' - Fe_4N_{1-x} , la pendiente del flujo se puede deducir con los términos u , v y l , (ver Figura 1), y se puede escribir de la siguiente forma:

$$\frac{C_{low}^{\gamma'} - C_{int}^{\gamma'}}{l} = \frac{C_{low}^{\gamma'} - C_{up}^{\gamma'}}{v} = \frac{C_{int}^{\gamma'} - C_{up}^{\gamma'}}{u}. \quad (9)$$

Sustituyendo la ecuación (9) en la ecuación (8):

$$\left(\frac{C_{low}^\varepsilon - 2C_{int}^{\gamma'} + C_{up}^\varepsilon}{2} \right) \left(\frac{du}{dt_u} \right) = \left[-D_\varepsilon \left(\frac{C_{low}^\varepsilon - C_{up}^\varepsilon}{u} \right) \right] - \left[D_{\gamma'} \left(\frac{C_{up}^{\gamma'} - C_{int}^{\gamma'}}{u} \right) \right]. \quad (10)$$

La ley de crecimiento parabólico $u = k_\varepsilon t_u^m$, se deriva y se sustituye en la ecuación (10), por lo tanto: $u = k_\varepsilon \{t' - [t_0^\varepsilon(T)]\}^{1/2}$ donde $[t_0^\varepsilon(T)]^{1/2}$ representa el tiempo de incubación. Finalmente despejando se obtiene la relación del coeficiente de difusión de la fase ε -Fe₂N_{1-y}:

$$D_\varepsilon = \frac{(C_{low}^\varepsilon - 2C_{int}^{\gamma'} + C_{up}^\varepsilon)(k_\varepsilon^2) + 4D_{\gamma'}(C_{up}^{\gamma'} - C_{int}^{\gamma'})}{4(C_{up}^\varepsilon - C_{low}^\varepsilon)}. \quad (m^2s^{-1}) \quad (11)$$

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 PROCESO DE NITRURACIÓN

El material utilizado para ser nitrurado fue hierro Armco, con una composición química de <200 ppm de C, <800 ppm de Mn, <200 ppm de P y <150 ppm de S. Las muestras fueron de forma cúbica con una dimensión de 8.5 mm x 8.5 mm x 5 mm. Antes del proceso de nitruración las muestras fueron pulidas y se les realizó un decapado y pasivado con ácido sulfúrico, para retirar óxidos y otros contaminantes como grasa, aceites y pinturas.

Posterior las muestras se limpiaron por ultrasonido en una solución de alcohol y agua desionizada durante 5 min a temperatura ambiente, y se secaron. El contenedor es una caja cilíndrica cerrada (AISI 1018), al cual previamente se le realizó un tratamiento de nitruración para saturar sus paredes internas. Las muestras fueron embebidas dentro del contenedor con una mezcla de CaCN₂. El tratamiento se realizó en un horno convencional con: cuatro valores de temperatura (773, 798, 823 y 848 K) y cinco tiempos de tratamiento (2, 4, 6, 8 y 12 h) y tres relaciones activador/polvo rico en nitrógeno (0.20, 0.25 y 0.35). Una vez terminado el tratamiento, el recipiente se retiró del horno y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

2.2 TECNICAS EXPERIMENTALES

Las muestras fueron cortadas transversalmente empleando un disco de diamante de la serie 15HC, y se les realizó una preparación metalográfica. Para poder observar las secciones transversales de las capas de nitruro formadas se utilizó un microscopio óptico de campo claro Olympus GX51. Para el estudio cinético, el espesor de la capa de nitruro se midió con la ayuda de software MSQ PLUS. Para asegurar la reproducibilidad de las capas medidas, cincuenta mediciones fueron tomadas de diferentes secciones de las muestras nitruradas para estimar el espesor de las capas γ' -Fe₄N_{1-x} y ε -Fe₂N_{1-y}; definidas como un valor medio de los dientes largo nitruro [10].

La presencia de los nitruros de hierro formado en la superficie de la muestra nitrurada se determinó por medio de equipos de Difracción de Rayos X (XRD) (D8-Focus) utilizando radiación CoK α en $\lambda = 1.05406$ nm. La distribución elemental dentro de la sección transversal de la capa de nitruro se determinó por espectroscopia de dispersión de electrones (EDS) equipo (JEOL JSM 6300 LV).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 OBSERVACIONES EN MICROSCOPIA ÓPTICA

La Figura 2 muestra las secciones transversales de las capas de nitruro formados en la superficie del hierro Armco a 848 K, 8 h de tiempo de tratamiento y con tres relaciones de activador/polvo rico en nitrógeno (0.20, 0.25 y 0.35). La microestructura resultante muestra la formación de la monocapa γ' -Fe₄N_{1-x} o la bicapa ϵ -Fe₂N_{1-y}/ γ' -Fe₄N_{1-x}, las cuales se observan densas, compactas y homogéneas, con una morfología semiplana. Además, se observa que, el crecimiento de las capas dependen de: la temperatura, el tiempo de tratamiento y la relación activador/polvo rico en nitrógeno.

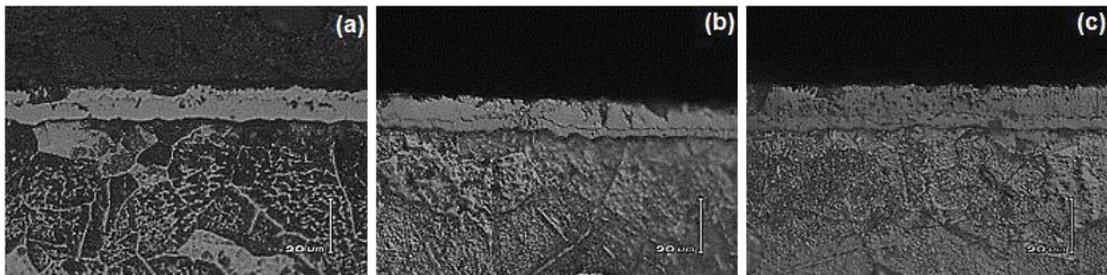


Figura 2. Crecimiento de la monocapa γ' -Fe₄N_{1-x} o bicapa ϵ -Fe₂N_{1-y}/ γ' -Fe₄N_{1-x} formadas en la superficie de hierro Armco, bajo las siguientes condiciones: temperatura 848 K, tiempo de tratamiento 8 h, relación activador/polvo rico en nitrógeno: (a) 0.20, (b) 0.25 y (c) 0.35.

3.2 OBSERVACIONES EN SEM Y ANÁLISIS EDS

El análisis EDS obtenido por SEM se muestra en la Figura 3. Los resultados obtenidos señalan que en el caso del nitrógeno, se observa que va en aumento de γ' -Fe₄N_{1-x} a ϵ -Fe₂N_{1-y}. Asimismo, el carbono se presenta en mayor concentración en el sustrato, y disminuye en γ' -Fe₄N_{1-x} y con menor disolución en la capa ϵ -Fe₂N_{1-y}. Esto indica que el carbono tiende a ser desplazado por la capa nitrurada en dirección al sustrato.

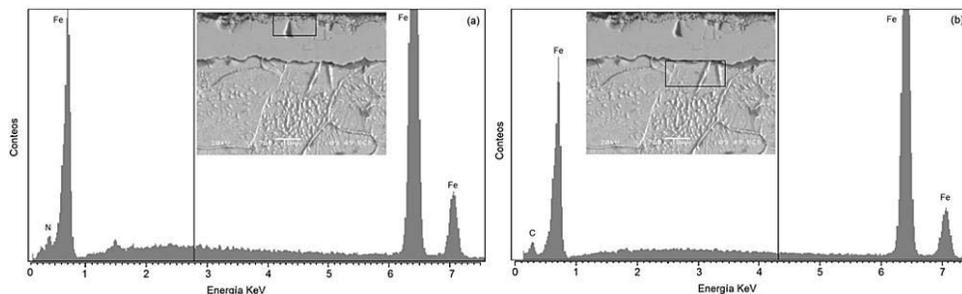


Figura 3. EDS en dos zonas de la capa generada por nitruración en polvo sobre la superficie de un hierro Armco, bajo la siguientes condiciones: tiempo de tratamiento 6 h, temperatura de 848 K y una relación activador/polvo rico en nitrógeno de 0.35. (a) zona de capa nitrurada, (b) zona de difusión.

3.3 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Figura 4 muestra el XRD de la superficie de dos piezas nitruradas de hierro Armco, y se confirmó la formación de las fases ϵ -Fe₂N_{1-y} y γ' -Fe₄N_{1-x}. En estas difracciones los picos son diferentes de intensidad y dependen de las orientaciones cristalográficas de los cristales de ϵ -Fe₂N_{1-y} y γ' -Fe₄N_{1-x}. En un punto de vista cinético los cristales comienzan su nucleación en la superficie del sustrato, cuando la matriz alcanza el nivel de saturación por átomos de nitrógeno, y posterior la coalescencia de estos núcleos se convierte en una capa γ' -Fe₄N_{1-x}, posterior cuando la aumenta la saturación sobre la capa γ' -Fe₄N_{1-x} se inicia la formación de la capa ϵ -Fe₂N_{1-y} bajo el mismo mecanismo anterior

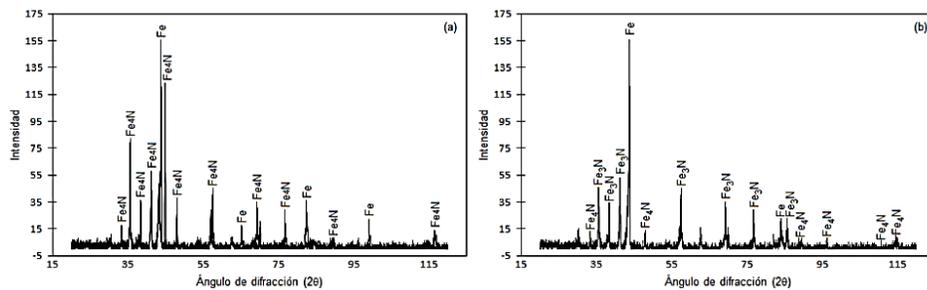


Figura 4. Patrón de difracción de rayos X (XRD), originado durante la detección de las fases γ' -Fe₄N_{1-x} y ϵ -Fe₂N_{1-y}, generadas en la superficie de hierro Armco bajo las siguientes condiciones: (a) tiempo de tratamiento 4 h, temperatura de 823 K y una relación activador/polvo rico en nitrógeno de 0.25; (b) tiempo de tratamiento 12 h, temperatura de 823 K y una relación activador/polvo rico en nitrógeno de 0.25.

3.4 CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE LAS FASES ϵ -Fe₂N_{1-y} Y γ' -Fe₄N_{1-x}

Con los resultados obtenidos de la medición de espesores de capas generadas se graficó v^2 vs t' y u^2 vs t' , como se puede observar en las Figura 5. Las pendientes de las líneas rectas representan las constantes de crecimiento parabólico k_{total}^2 y k_{ϵ}^2 respectivamente, y su intersección con el eje de las abscisas indica el tiempo de incubación de la capa

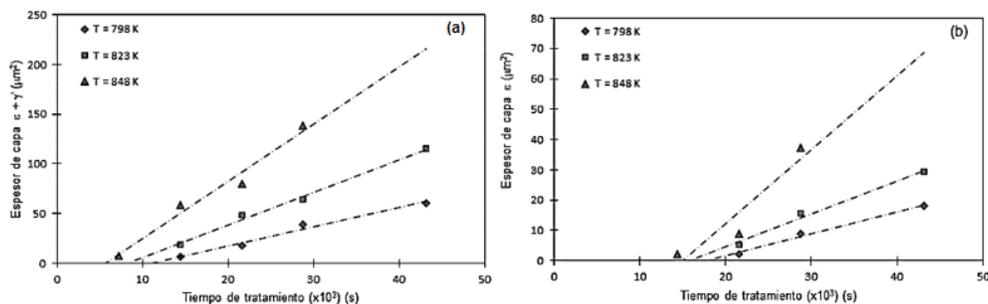


Figura 5. Evolución de los espesores de capa generada en hierro Armco con una relación activador/polvo rico en nitrógeno 0.20, (a) capa ϵ -Fe₂N_{1-y} + γ' -Fe₄N_{1-x}, (b) capa ϵ -Fe₂N_{1-y}.

Asumiendo la relación de Arrhenius, y utilizando las constantes de crecimiento parabólico obtenidas para las fases γ' -Fe₄N_{1-x} y ϵ -Fe₂N_{1-y}, se obtienen las energías de activación $Q_{\gamma'}$ y Q_{ϵ} , en la Figura 6 se indica la energía necesaria para estimular la difusión del nitrógeno.

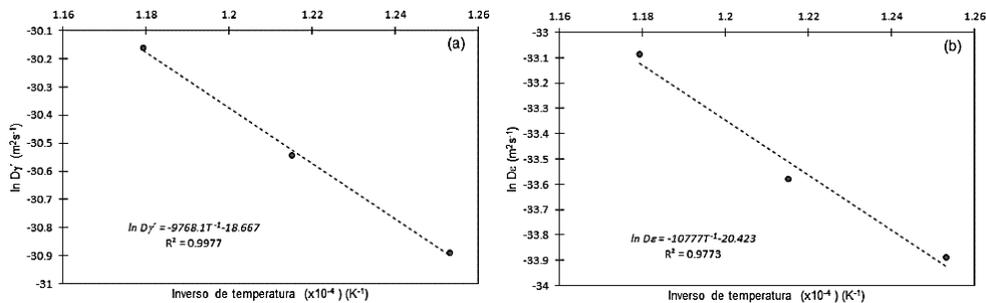


Figura 6. Gráficas de Arrhenius para la nitruración en polvo de un hierro Armco, con una relación activador/polvo rico en nitrógeno 0.20, (a) fase γ' -Fe₄N_{1-x}, (b) fase ϵ -Fe₂N_{1-y}.

Tabla 1 Energía de activación y factor pre-exponencial para formar las fases ϵ -Fe₂N_{1-y} y γ' -Fe₄N_{1-x} por difusión de nitrógeno en hierro puro.

Relación activador/Polvo rico en nitrógeno	$Do_{\square'}$ (m ² s ⁻¹)	$Q_{\square'}$ (Jmol ⁻¹)	Do_{\square} (m ² s ⁻¹)	Q_{\square} (Jmol ⁻¹)
0.20	7.82 x 10 ⁻⁹	81211.98	1.35 x 10 ⁻⁹	89599.98
0.25	9.84 x 10 ⁻⁹	79549.18	2.47 x 10 ⁻⁹	89624.92
0.35	1.64 x 10 ⁻⁸	79535.88	4.13 x 10 ⁻⁹	89325.62

Como se observa en la Tabla 1, la energía de activación no representa cambios en función de las relaciones activador /polvo, siendo una propiedad intrínseca de las fases de nitruros de hierro. Por lo tanto, se puede tomar un promedio para obtener los valores de $Q_{\gamma'}$ y Q_{ϵ} , en el conjunto experimental de la nitruración en polvo, estos valores coinciden con la literatura [11-13]. Por otro lado se observa que el coeficiente de difusión está influenciado por el porcentaje de activador utilizado, ya que conforme aumenta la relación activador/polvo rico en nitrógeno, teniendo en cuenta todo lo anterior se obtienen los coeficientes de difusión como se observa en la Figura 7.

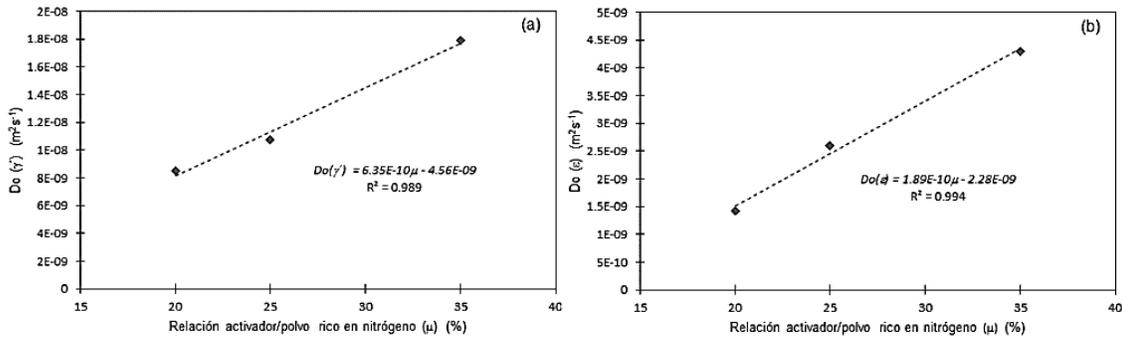


Figura 7. Influencia de la relación activador/polvo rico en nitrógeno, en el coeficiente de difusión para la nitruración por polvo en la superficie de hierro Armco, (a) fase γ' -Fe₄N_{1-x}, (b) fase ϵ -Fe₂N_{1-y}.

Utilizando la ecuación de relación activador/polvo rico en nitrógeno, obtenemos las relaciones tipo Arrhenius para los coeficientes de difusión del nitrógeno en las fases γ' -Fe₄N_{1-x} y ϵ -Fe₂N_{1-y}:

$$D_{\gamma'} = (6.35 \times 10^{-10} \mu - 4.56 \times 10^{-9}) \exp\left(-\frac{80.1 \pm 0.9 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right), \quad (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) \quad (12)$$

$$D_{\epsilon} = (1.89 \times 10^{-10} \mu - 2.28 \times 10^{-9}) \exp\left(-\frac{89.5 \pm 0.2 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right). \quad (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) \quad (13)$$

Finalmente utilizando las ecuaciones de Arrhenius (12) y (13) se pueden reescribir las ecuaciones de crecimiento parabólico para los espesores de las capas γ' -Fe₄N_{1-x}, y ϵ -Fe₂N_{1-y}.

$$v = \left(\frac{D_{\gamma'} 4t' (C_{up}^{\gamma'} - C_{low}^{\gamma'})}{(C_{low}^{\gamma'} - 2C_0 + C_{up}^{\gamma'})} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{t_0^{\gamma'}(T)}{t'} \right)^{1/2}, \quad (\text{m}) \quad (14)$$

$$u = \left(\frac{D_{\epsilon} 4t' (C_{up}^{\epsilon} - C_{low}^{\epsilon}) - 4D_{\gamma'} (C_{up}^{\gamma'} - C_{int}^{\gamma'})}{(C_{low}^{\epsilon} - 2C_{int}^{\gamma'} + C_{up}^{\epsilon})} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{t_0^{\epsilon}(T)}{t'} \right)^{1/2}. \quad (\text{m}) \quad (15)$$

En la Tabla 2 se presenta la comparación de los valores calculados con las ecuaciones (14) y (15) y los valores obtenidos experimentalmente.

Tabla 2 Comparación de los valores experimentales, y los valores calculados de los espesores de capas nitruradas formadas superficialmente bajo las siguientes condiciones: (a) temperatura 798 K, tiempo de tratamiento 9 h, relación activador/polvo rico en nitrógeno 0.25; (b) temperatura 823 K, tiempo de tratamiento 9 h, relación activador/polvo rico en nitrógeno 0.35.

Fases	Relación activador/polvo rico en nitrógeno	Espesor de capa estimado a partir de las ecuaciones (14) y (15) (μm)	Espesor de capa experimental (μm)	Error (%)
γ' -Fe ₄ N _{1-x} (v)	0.25	8.7	8.4 ± 1.2	3.5
ϵ -Fe ₂ N _{1-y} (u)		4.6	5.0 ± 0.9	8.0
γ' -Fe ₄ N _{1-x} (v)	0.35	14.9	15.2 ± 1.2	1.9
ϵ -Fe ₂ N _{1-y} (u)		9.9	9.6 ± 0.7	3.1

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estimó la cinética de crecimiento de las capas γ' -Fe₄N_{1-x} y ϵ -Fe₂N_{1-y} formadas en la superficie de un hierro Armco, generadas por el proceso de nitruración en polvo. El cual fue evaluado usando el modelo de cinética de crecimiento propuesto, donde se utilizaron temperaturas en el rango de 798-848 K, tiempos de tratamiento 2-12 h, y relación activador/polvo rico en nitrógeno 0.20-0.35. El modelo fue basado en las ecuaciones de balance de masa (Fe₂N_{1-y}/Fe₄N_{1-x} y Fe₄N_{1-x}/Fe) en la interfaces, considerando tiempos de incubación. La energía de activación fue estimada en $Q_{\gamma'} = 80.1 \text{ KJmol}^{-1}$ y $Q_{\epsilon} = 89.5 \text{ KJmol}^{-1}$ por el proceso de nitruración en polvo sobre la superficie de hierro Armco dentro de un rango de temperaturas de 798-848 K. El presente modelo fue validado por comparación con valores de espesores de capas nitruradas generadas de forma experimental utilizando un tiempo de tratamiento de 9 h, dos temperaturas 798 y 823 K, así como dos relaciones activador/ polvo rico en nitrógeno 0.25 y 0.35 respectivamente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores aprecian la ayuda de la Maestra Alma Corral López y al Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Santa Fe por el apoyo brindado a través de sus laboratorios especializados.

BIBLIOGRAFÍA

1. LÓPEZ, L. D., OROZCO, P. Estudio de Propiedades Físicas Superficiales de Acero 4140 nitrógeno con plasma. *Revista Colombiana de Física*, 1993, (25), p. 31-40.

2. MEDINA-FLORES, A., ARGANIS, C., SANTIAGO, P., OSEGUERA, J. Electrochemicals corrosion tests of an AISI-SAE 4140 steel nitride by post-discharge microwave plasma. *Surface & Coatings Technology*, 2004, (188-189), p. 140-145.
3. MEDINA-FLORES, A., OSEGUERA, J., SANTIAGO, P., ASCENSIO, J.A. Structural analysis of AISI-SAE 4140 steel nitrided by post-discharge microwave. *Surface & Coatings Technology*, 2004, (188-189), p. 7-12.
4. MOO-CHIN, WANG, CHIEN, C. Y., NAN-CHUNG, W. Grain growth and electric properties of liquid phase sintered AlN ceramics with CaCN₂ additives. *Materials Science and Engineering*, 2003, (343), p. 97-106.
5. *Calcium cyanamide and aminoguanidine from urea and calcium oxide*. The art and science of amateur experimentalism, 2010 [viewed 7 August 2015] Available from: <http://www.sciencemadness.org/talk/viewthread.php?tid=14267>
6. FRAGUELA, A., CASTILLO, F., OSEGUERA, J. Formas de representación del transporte de nitrógeno atómico en el sistema Fe-N: Estudio del estado estacionario en un proceso de nitruración post-descarga. *Revista Mexicana de Física*, 2010, 56(5), p. 363-377.
7. ROY, U. Phase boundary motion and polyphase diffusion in binary metal-interstitial systems. *Acta Metallurgica*, 1968, (16), p. 243-253.
8. CAVALIEREA, P., ZAVARISEA, G., PERILLOB, M. Modeling of the carburizing and nitriding processes. *Computational Materials Science*, 2009, 46(1), p. 26-35.
9. ELIAS, Milton. *Caracterización mecánica y cinética de crecimiento de fases nitruradas obtenidas por el proceso de nitruración en polvo*. Tesis Doctorado. IPN, 2013.
10. ORTIZ-DOMÍNGUEZ, M., FLORES-RENTERIA, M. KEDDAM, M., ELIAS-ESPINOSA, M., DAMIÁN-MEJÍA, O., ALDANA-GONZÁLEZ, J., ZUNO-SILVA, J., MEDINA-MORENO, S., GONZÁLEZ-REYES, J. Simulation of growth kinetics of Fe₂B layers formed on gray cast iron during the powder-pack boriding. *Materiali in tehnologije / Materials and technology*, 2014, 48(6), p. 905-916.
11. SOMERS, M., MITTEMEIJER, E. Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: Evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides. *Metallurgical and Materials Transactions*, 1995, 26(1), p. 57-74.
12. BELMONTE, T., GOUNÉ, M., MICHEL, H. Numerical modeling of interstitial diffusion in binary systems. Application to iron nitriding. *Materials Science and Engineering*, 2001, (302), p. 246-257.
13. Du, H., Agren, J. Gaseous nitriding iron: evaluation of diffusion data of N in γ' and ϵ phases. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1995, 86(8), p. 522-529.

ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE Ni SINTETIZADAS MEDIANTE POLYOL

F. Pedro-García^a, A. M. Bolarín-Miró^a, F. Sánchez-De Jesús^a, F. N. Tenorio-González^a, A. Arenas-Flores^a, G. Torres-Villaseñor^b

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
frndopdro@hotmail.com, abolarin@uaeh.edu.mx

^bInstituto de Investigaciones en Materiales-UNAM

RESUMEN

Las nanopartículas de níquel han sido de gran interés en los últimos años por sus diversos campos de aplicación. En este trabajo se estudia la síntesis de nanopartículas de níquel metálico, cuando se emplea el proceso polyol. Mezclas de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NaOH disueltos en dietilenglicol (DEG) se sometieron a ebullición y agitación mecánica continua durante 2 h. Los polvos sintetizados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), refinamiento Rietveld, magnetometría de muestra vibrante (VSM) y microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HR-MEB). La síntesis de las nanopartículas se produce a través de la complejación de los iones Ni^{2+} con DEG y posterior reducción química a baja temperatura (166°C). Los resultados demostraron la obtención exitosa de nanopartículas de Ni de ~ 50 nm de diámetro, constituida por una mezcla de estructuras cristalinas: hexagonal compacta (hcp) y cúbica centrada en las caras (fcc). Las nanopartículas mostraron un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, con magnetización específica de saturación de ~ 17 emu/g y una coercitividad de 181 Oe. Los valores de magnetización específica son muy inferiores a los del Ni-fcc puro, debido que el 65% de la muestra presenta fase hexagonal, la cual es antiferromagnética.

Palabras Clave: Nanopartículas, níquel, polyol, reducción química, magnetización.

ABSTRACT

Nickel nanoparticles are of great interest in recent years for its diverse applications. This work studies the synthesis of nanoparticles of metallic nickel, the polyol process is used. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and mixtures of NaOH dissolved in diethylene glycol (DEG) were boiled and continued mechanical stirring for 2 h. The synthesized powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, vibrating sample magnetometer (VSM) and scanning electron microscopy high resolution (HR-SEM). The synthesis of the nanoparticles occurs by complexation of ions Ni^{2+} with DEG and subsequent chemical reduction at low temperature (166°C). The results demonstrated the successful synthesis of nanoparticles Ni ~ 50 nm in diameter, consisting of a mixture of crystal structures: compacted hexagonal (hcp) and face centered cubic (fcc). Nanoparticles showed a ferromagnetic behavior at room temperature, with specific saturation magnetization ~ 17 emu / g and

a coercivity of 181 Oe. Specific magnetization values are lower than those of pure Ni, because that 65% of the sample presents hexagonal phase, which is antiferromagnetic.

Keywords: Nanoparticles, nickel, polyol, chemical reduction, magnetization.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, se han realizado muchos esfuerzos para el desarrollo de nuevos materiales catalizadores para celdas de combustible, [1] que reduzcan el uso de combustibles fósiles, fomentando el uso deficiente del hidrógeno como combustible alterno, y que a su vez, no contengan platino, con lo cual se reduce notablemente su costo [2]. Estudios realizados sobre el uso del Ni y aleaciones de este metal como electro-catalizador, lo muestran como un candidato muy interesante para ésta aplicación en sustitución al platino [1]. Adicionalmente, este metal presenta propiedades magnéticas muy interesantes, puesto que se comporta como un material ferromagnético por debajo de temperatura de Curie ($T_c=357^\circ\text{C}$), con estructura cúbica centrada en las caras (fcc) y, como material antiferromagnético por encima de la T_c , región en la que es estable la estructura hexagonal compacta (hcp) [1].

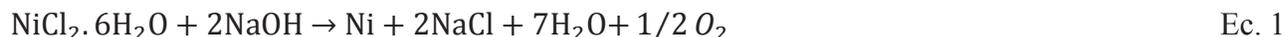
El principal electro-catalizador empleado en la actualidad es el platino, pero además de tener un costo muy elevado, éste se contamina por envenenamiento debido a la descomposición del carbono sobre posiciones activas del platino, haciendo que numerosas partes del material catalítico se deterioren con el tiempo, disminuyendo su eficiencia [1]. Por tales motivos, desde hace ya algunos años se han venido desarrollado nuevos catalizadores base níquel, los cuales no se ven afectados por envenenamiento, rentables en términos económicos y con un buen desempeño en diversos procesos catalíticos, pero sin alcanzar los niveles de eficiencia de los catalizadores de platino, esto último propicia un enorme interés de la comunidad científica en la búsqueda de mejorar su desempeño. Algunos de los trabajos realizados sobre la mejora de la eficiencia de estos catalizadores, es través del incremento del área superficial disminuyendo el tamaño de partícula, por lo que las partículas metálicas en tamaños nanométricos, es decir, un tamaño inferior a los 100 nm han despertado gran interés en sus aplicaciones catalíticas debido a su elevada relación superficie:volumen [3-4].

Existen diferentes métodos para la obtención de metales con estas características, tales como la reducción química de sales metálicas, descomposición térmica, sonoquímica, reducción y/o desplazamiento de ligandos de precursores organometálicos, polyol y reducción electroquímica [5-7], entre otros.

El níquel ya ha sido sintetizado exitosamente mediante el método del polyol [7-8], concluyendo que la morfología y el tamaño de las partículas sintetizadas dependen de un modo muy sensible del pH, el tiempo de nucleación y el tiempo de crecimiento. Cada autor reporta condiciones experimentales diferentes, obteniendo nanopartículas con propiedades muy dispares y conclusiones contradictorias. Es por lo anterior, que este trabajo tiene como objetivo describir un mecanismo de reacción, a partir de la síntesis y caracterización de partículas de níquel mediante el método polyol, en condiciones experimentales controladas, las cuales permitirán aplicarlo a distintas aleaciones base Ni.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se disolvieron mezclas estequiométricas de sales de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio (NaOH) en di-etilenglicol (DEG) para obtener níquel metálico de acuerdo a la ecuación:



Se mantuvo la relación 0.1M de NaOH con el fin de garantizar la reducción completa de la sal de níquel a níquel metálico. La mezcla se sometió a agitación a temperatura ambiente hasta obtener una disolución transparente de color verdosa. El proceso de polyol se llevó a cabo aplicando una rampa de calentamiento de $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a la temperatura de 166°C , a la cual se observa un precipitado de color verde, posteriormente se continúa el calentamiento hasta temperatura de ebullición del complejo Ni^{+2} -DEG, la cual se determinó experimentalmente y resultó ser 222°C . Se mantuvo a la temperatura de ebullición durante 2 h con una agitación vigorosa de 700 rpm, para garantizar el crecimiento de la partícula sin aglomeración. Se muestra en la Figura 1 el esquema experimental empleado para llevar a cabo el proceso polyol. Una vez enfriada la solución, ésta se sometió a un proceso de centrifugación a 12000 rpm con lavados de etanol. El proceso se repitió 4 veces hasta obtener un polvo ligeramente húmedo, el cual se secó a 80°C durante 30 min.

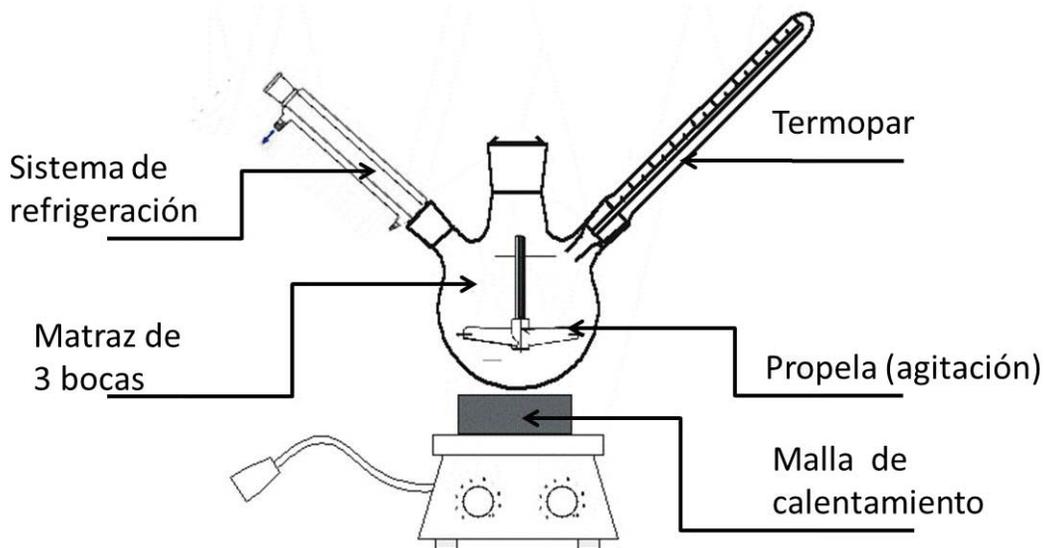


Figura 1. Esquema experimental empleado para la síntesis mediante polyol.

Los polvos obtenidos se caracterizaron, determinando su estructura cristalina y sus propiedades magnéticas. Para realizar los estudios cristalográficos, se empleó un difractor marca Inel modelo Equinox 2000, empleando radiación de $\text{CoK}_{\alpha 1}$ en el rango de 20 a 85° . Posteriormente a los datos experimentales se les aplicó el método de refinamiento Rietveld, empleando el software Maud.

Las propiedades magnéticas fueron determinadas empleando un magnetómetro de muestra vibrante marca MicroSense EV7 aplicando un campo máximo de ± 18 kOe a temperatura ambiente.

El estudio morfológico se realizó empleando un Microscopio Electrónico de Transmisión marca Zeiss Libra 200FE equipado con un filtro en columna omega. Para obtener las imágenes se empleó un voltaje de 5.00 kV y el lente fue trabajado a 4.3 mm con amplificación de 50 kX.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se presenta el difractograma del material obtenido del proceso del polyol, en el cual se pueden distinguir los picos correspondientes a una mezcla de estructuras, particularmente se obtiene cloruro de sodio (NaCl, PDF#96-900-8679, $Fm-3m$), níquel hexagonal (PDF#99-101-0883, $P63/mmc$) y níquel cúbico (PDF#99-101-2999, $Fm-3m$). Del refinamiento mediante el método de Rietveld, se extrae que la proporción de Ni-hcp es de 22 % en peso y la del Ni-bcc es del 11 % en peso, mientras que la de NaCl es del 67 % en peso. Los resultados permiten concluir que la reacción de reducción de níquel se ha completado, y cumple la relación estequiométrica establecida en la ecuación 1.

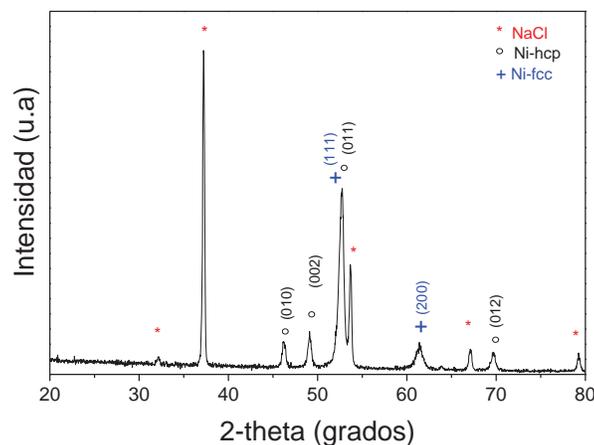


Figura 2. Difractograma del polvo sintetizado mediante polyol.

Con el fin de confirmar los resultados de DRX, en la Figura 3 se muestra el ciclo de histéresis de la misma muestra, en la cual se observa un comportamiento típico de un material ferromagnético, con una magnetización específica de saturación baja (7.7 emu/g) y una coercitividad de 181 kOe. Lo anterior corrobora la presencia de NaCl junto con una mezcla de Ni-hcp y Ni-fcc. Como se comentaba en párrafos anteriores, el Ni-fcc es antiferromagnético y el NaCl es un material diamagnético, por lo que ambos materiales no aportan momento magnético y por lo tanto, la magnetización específica (M_s), que es una propiedad dependiente del aporte de cada uno de los componentes de la mezcla, es debida únicamente al Ni-fcc, el cual es ferromagnético con una M_s teórica de 60 emu/g, pero su magnetización queda diluida, debido a su baja proporción en la mezcla, que de acuerdo al refinamiento es de 5% en peso. Este resultado es de suma importancia, debido a que existen muy pocas referencias bibliográficas sobre la obtención de Ni-hcp a temperatura

ambiente [8], debido a que es una fase metaestable a dicha temperatura, haciendo que el rango de aplicabilidad de este material se pueda ampliar, ya que es posible que se haya modificado la temperatura de Curie del material.

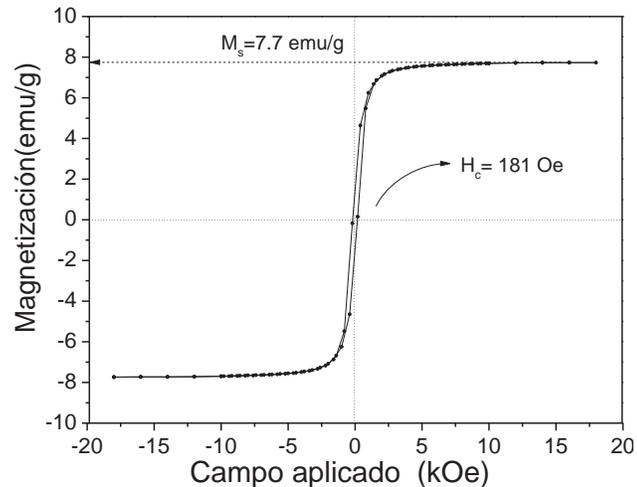


Figura 3. Ciclo de histéresis de los polvos sintetizados mediante polyol.

En la Figura 4 se presenta la micrografía obtenida del microscopio electrónico de transmisión donde se puede observar la morfología de los polvos sintetizados, además de que en la mayor parte de la muestra se encuentra presente el NaCl el cual muestra un aspecto translúcido y el níquel se observa como pequeños puntos oscuros, cabe mencionar que, con base a la longitud de escala, dichas partículas de níquel tienen un tamaño promedio menor de 100 nm.

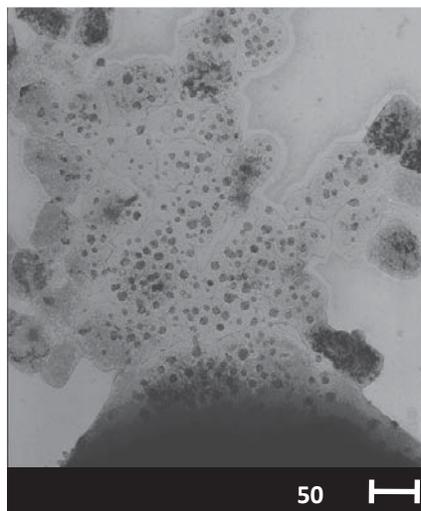


Figura 4. Microscopia electrónica de transmisión de polvos sintetizados mediante polyol.

Del análisis de los resultados obtenidos se puede proponer un mecanismo de reacción cuando se sintetiza níquel mediante el método polyol, el cual se muestra en la Figura 5 y se resume del siguiente modo: el proceso inicia con la disolución y solvatación de iones de Ni^{+2} , posteriormente se produce una sustitución de los grupos de H_2O por los del OH^- del DEG, ya que este actúa como agente quelante del Ni^{+2} , formando un complejo con el DEG, el cual es bidentado y atrapa al ión por sus extremos. Al alcanzar las condiciones termodinámicas adecuadas a 166°C , se produce un reacción de reducción por parte del NaOH, a la vez de una deshidratación del complejo, formando los núcleos metálicos de Ni y NaCl, los cuales comienzan a crecer a partir de este momento. Al alcanzar el punto de ebullición del solvente (244°C) la solución se somete a una agitación mecánica vigorosa durante dos horas, etapa en la cual las partículas de níquel crecen y se separan del DEG.

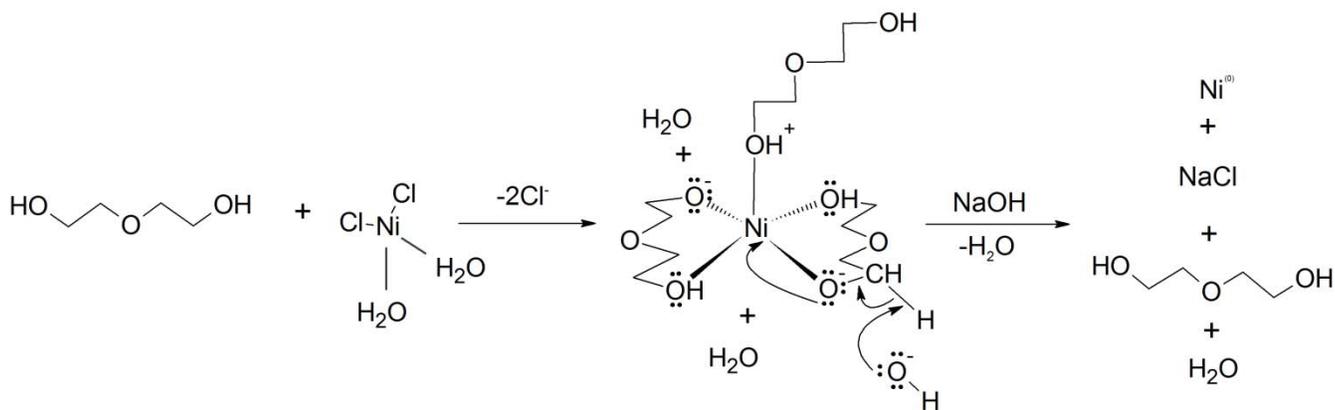


Figura 5. Mecanismo de síntesis de $\text{Ni}^{(0)}$ mediante el método polyol.

Los resultados previos obtenidos muestran la presencia de grandes cantidades de NaCl mezclado con polvo de níquel, resultado de la reacción de síntesis (Ec. 1), lo cual reduce significativamente el valor de magnetización de los polvos sintetizados, es por lo anterior, que dichos polvos se sometieron a un proceso de remoción del NaCl, introduciendo los polvos en agua a 88°C durante 15 min en agitación. En la Figura 6 se presenta el difractograma de los polvos sintetizados y sometidos a remoción del NaCl. Tal como se puede observar, el método empleado logra eliminar completamente el NaCl, debido a que sólo se detectan los picos correspondientes a la mezcla de Ni-fcc y Ni-hcp.

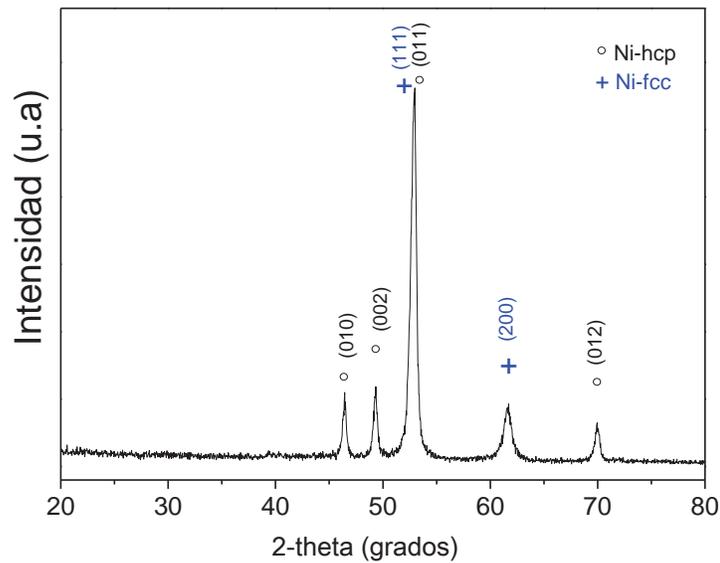


Figura 6. Difractograma del polvo sintetizado mediante polyol y sometido al proceso de remoción de NaCl.

Para valorar el efecto del NaCl en la mezcla, se determinó el ciclo de histéresis magnético del material sin NaCl, el cual se presenta en la Figura 7, donde se puede observar el comportamiento de un material ferromagnético con una magnetización específica de saturación de 16.8 emu/g, sustancialmente superior a los 7.7 emu/g correspondiente a la mezcla con NaCl, suficiente para concluir que el NaCl ha sido removido completamente.

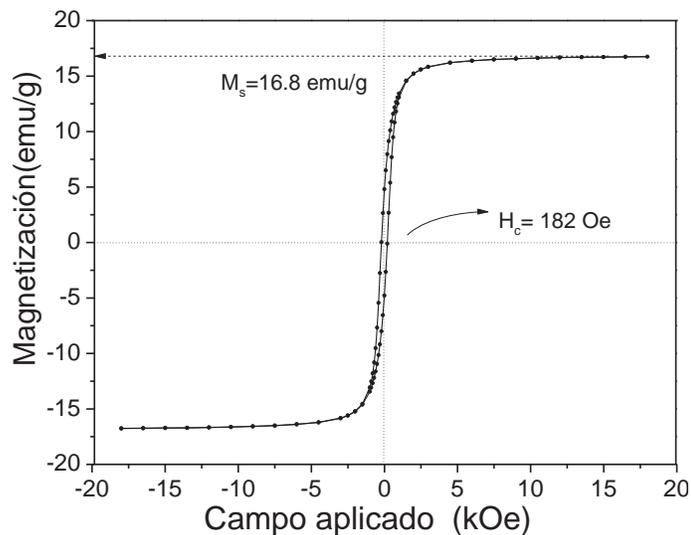


Figura 7. Ciclo de histéresis de los polvos sintetizados mediante polyol sin NaCl.

Finalmente, en la micrografía mostrada en la Figura 8 se presenta la morfología irregular de partículas de níquel, con un tamaño menor a los 100 nm y con un aparente crecimiento dendrítico en su interior, el cual se presenta durante el proceso de crecimiento de fases de materiales puros.

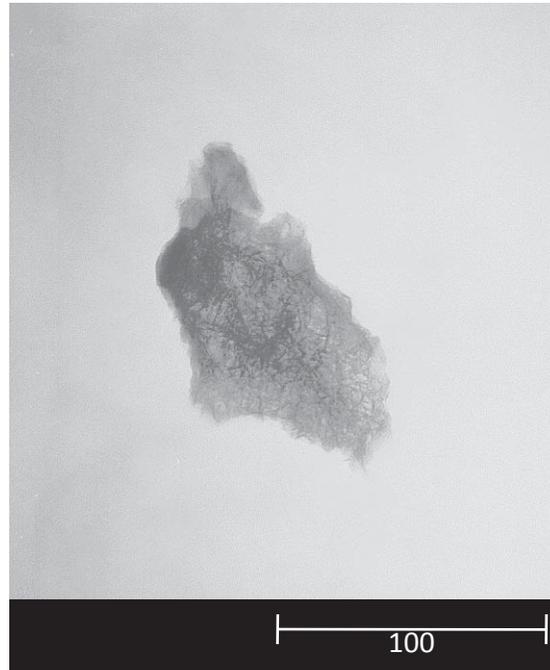


Figura 8. Microscopia electrónica de transmisión de polvos de Ni-hcp y Ni-fcc obtenidos del polyol.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron exitosamente partículas de níquel en tamaños nanométricos mediante el método polyol. Los resultados permitieron corroborar el mecanismo de síntesis, el cual se produce a través de la acomplejación de iones de Ni^{2+} con DEG, el cual actúa como agente quelante. Posteriormente, se produce la reducción química a baja temperatura (166°C) del ion Ni^{+2} para obtener partículas de $\text{Ni}^{(0)}$ y su crecimiento a temperatura de ebullición del DEG (244°C). Los resultados demostraron la obtención exitosa de nanopartículas de Ni, constituidas por una mezcla de estructuras cristalinas: hexagonal metaestable y cúbica. Las nanopartículas presentaron un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, con magnetización específica de saturación de $\sim 17 \text{emu/g}$ y una coercitividad de 181 Oe. Los valores de magnetización específica son muy inferiores a los del Ni-fcc puro, debido que el 65% en peso de la muestra presenta fase hexagonal, la cual es antiferromagnética.

BIBLIOGRAFÍA

1. AGUILAR MÉNDEZ MA. Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata: Efecto sobre *Colletotrichum gloesporioides* (Tesis doctoral). México, D.F., Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria. (2009).
2. HY. WANG AND AC. LUA. Methane decomposition using Ni-Cu alloy nano-particle catalysts and catalyst deactivation studies. *Chemical Engineering Journal*. 262 (2014) 1077-1089.
3. WYCKOFF RW. *Crystal Structures*. 2nd ed., Vol. 1, 1963.
4. TERANISHI T. AND TOSHIMA N. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Marcel Dekker Inc. New York. 2003. P. 49.
5. ROUCOUX A, SCHULZ J. and PATI H. Reduced Transition Metal Colloids: A novel Family of Reusable Catalysts?. *Chemical Reviews*. (2002). P. 3763.
6. BAI L, FAN J, CAO Y, YUAN F, ZUO A, TANG Q. Shape-controlled synthesis of Ni particles via polyol reduction. *Journal of Crystal growth*. 311 (2009). 2474-2479.
7. CARROL KJ, REVELES U, SCHULTZ MD, KHANNA SN, CARPENTER E. Preparation of Elemental Cu and Ni Nanoparticles by the Polyol method: An Experimental and Theoretical Approach. *The Journal of Physical Chemistry*. (2011). 115, 2656-2664.
8. KOTOULAS A, GJOKA M, SIMEONIDIS K, TSIAOUSSIS I, ANGELAKERIS M, KALOGIROU O, DENDRINO-SAMARA C. The role of synthetic parameters in the magnetic behavior of relative large hcp Ni nanoparticles *JNanopart Res* 13(2011) 1897–1908.

EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO DEL BORO EN UNA FUNDICIÓN DE HIERRO GRIS ENDURECIDO EMPLEANDO EL PROCESO BORURIZACIÓN DE EMPAQUETAMIENTO EN CAJA

M. Ortiz-Domínguez^{a,b}, D. Sánchez-Campos^b, M. A. Abreu-Quijano^a, V. J. Hernández-Garrido^a, R. Cruz-Trejo^a, C. G. Rosales-Xicoténcatl^a, A. Arenas-Flores^b, A. Cruz-Avilés^a, Y. Muñoz-Sánchez^a

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Escuela Superior de Ciudad Sahagún-Ingeniería Mecánica, Carretera Cd. Sahagún-Otumba s/n, Zona Industrial CP. 43990, Hidalgo, México.

^bUAEH-AACTyM, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma. CP. 42184. Hidalgo, México. martin_ortiz@uaeh.edu.mx

RESUMEN

En el presente estudio se evalúa la cinética de difusión del boro en una fundición de hierro gris durante el proceso de borurización base polvo. Esta técnica de endurecimiento superficial produce en el material la formación de una base característica, Fe₂B. El tratamiento termoquímico se realizó a las temperaturas de 1123, 1173, 1223 y 1273 K con tiempos de 2, 4, 6 y 8 h. Empleando la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe₂B/substrato ($\Delta C(dx/dt)_{x=v=2\epsilon D_{Fe_2B}^{1/2}} = J_{in}(x)_{x=v} - J_{out}(x)_{x=v+d_v}$) y sin la consideración de un perfil de concentración de boro a lo largo de la fase Fe₂B, se determinó la movilidad del boro en la superficie del substrato (D_{Fe_2B}), con la influencia del tiempo de incubación, $t_0^{Fe_2B}$. La morfología de la capa Fe₂B fue observada a través de microscopía óptica. Los estudios metalográficos mostraron que la capa borurada presenta un morfología aserrada en la interface de crecimiento para todas las muestras endurecidas. Los espesores de las capas fueron medidos con ayuda del software MSQ PLUS. La fase Fe₂B fue identificada a través de la técnica difracción de rayos X. Finalmente, el valor estimado de la energía de activación del boro fue comparado con la literatura.

Palabras Clave: Energía de activación, Adherencia, Borurización, Modelo de difusión, Cinética de crecimiento.

ABSTRACT

In this study, the growth kinetics of boron on gray cast iron substrate by powder-pack boriding process was carried out. This superficial hardening technique produce the formation of a single-phase (Fe₂B). Thermochemical treatment for gray cast iron was made in the temperature range of 1123-1273 K for treatment times ranging from 2 to 8 h. The boron diffusion coefficient in the Fe₂B layers was estimated by solving the mass balance equation ($\Delta C(dx/dt)_{x=v=2\epsilon D_{Fe_2B}^{1/2}} = J_{in}^{Fe_2B}(x)_{x=v} - J_{out}^{Fe}(x)_{x=v+d_v}$) at the (Fe₂B/substrate) interface with an inclusion of boride incubation time. The morphology of Fe₂B layers was observed by optical microscopy. Metallographic studies showed that the boride

layer has a saw-tooth morphology in all the samples. The layer thickness measurements were done with the help of MSQ PLUS software. The Fe₂B phase was identified by XRD. The estimated value of boron activation energy was compared to the literature data.

Keywords: Activation energy, Adherence, Boriding, Diffusion model, Growth kinetic.

1. INTRODUCCIÓN

La borurización es un tratamiento termoquímico empleado para el endurecimiento de superficies de aleaciones ferrosas y no ferrosas [1]. En el tratamiento de borurización, los átomos de boro¹ debido a su tamaño es más pequeño en comparación con los átomos de hierro² se difunden con relativa facilidad en la superficie de la pieza para formar boruros de hierro en el rango de temperatura de 973-1323 K [1-2]. Después de aplicar el proceso de borurización, la capa formada en la medios sólidos. Dependiendo de la temperatura del proceso, la composición superficie del acero incrementa la dureza superficial, disminuye el desgaste y la corrosión [2-3]. El proceso de borurización se puede realizar en forma líquida, gaseosa o en química del sustrato, el potencial del medio borurante y tiempo de tratamiento, es posible formar una monocapa (Fe₂B) o una bicapa (FeB + Fe₂B) [4]. La fase FeB con una estructura cristalina ortorrómbica con un contenido de boro de $100.5 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$, mientras que la fase Fe₂B tiene una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo con un contenido de boro de $59.2 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ [5]. La formación de una doble capa (FeB + Fe₂B) se puede obtener ajustando el potencial químico del boro en el medio borurante [6]. El crecimiento y morfología de las fases boruradas puede verse afectada por los elementos de aleación en el material base [7]. En aplicaciones prácticas, la selección de los parámetros del proceso es muy importante para alcanzar el espesor deseado de capa borurada [8]. Una estimación de la cinética de crecimiento de las capas boruradas es una herramienta conveniente para la optimización y automatización del proceso de borurización [9]. Con este fin, diferentes modelos han sido reportados en la literatura para simular la cinética de crecimiento de las capas boruradas en función de los parámetros del proceso pero sin la consideración del periodo de incubación ($t_0^{Fe_2B}$) [10]. En estos modelos se asume que los boruros de hierro crecen de manera instantánea ($t=0$). En el presente estudio se determina una nueva ecuación que permite estimar los espesores de capa de la fase Fe₂B a través de un modelo de difusión de transferencia de masa para la simulación de la cinética de crecimiento de los boruros de hierro formados en la superficie de una fundición de hierro gris, en el rango de temperaturas de 1123-1273 K empleando la técnica de borurización de polvo [11]. En este modelo de difusión se propone una ecuación de balance de masa en la interfase de crecimiento Fe₂B/substrato sin considerar un perfil de concentración de boro a lo largo de la fase borurada. Asimismo, se asume que los boruros de hierro obedecen la ley de crecimiento parabólico ($v = 2\varepsilon D_{Fe_2B}^{1/2} t^{1/2}$) para estimar el coeficiente de difusión del boro en la fase Fe₂B (D_{Fe_2B}). Combinando el coeficiente de difusión y la ley de crecimiento parabólico es posible estimar el espesor de capa en la fase Fe₂B en función de la temperatura y tiempo de tratamiento.

¹El radio atómico de un átomo de boro es de $87 \times 10^{-12} \text{ m}$.

²El radio atómico de un átomo de hierro es de $155.8 \times 10^{-12} \text{ m}$.

1.1 MODELO DE DIFUSIÓN

En la propuesta del modelo de difusión, se ha partido de la suposición de que las capas no comienzan a formarse instantáneamente ($t = 0$), sino a partir de un cierto periodo de incubación, $t_0^{Fe_2B}$ en el cual ya se tiene un perfil inicial no nulo $f(x(t))$ de boro disociado en la capa superficial del metal (ver Figura 1), cuando comienza la formación de capas. $C_{up}^{Fe_2B}$ representa el límite superior de concentración de boro en la capa Fe_2B , $C_{low}^{Fe_2B}$ es el límite inferior de concentración de boro en la capa Fe_2B , t representa el tiempo de tratamiento (s), v es la profundidad de la capa (m) y v_0 representa una película base en la etapa de nucleación de unos nanómetros de espesor (≈ 5 nm), la cual puede ser considerada cero ($v_0 \approx 0$) en comparación con el espesor de la capa borurada (v).

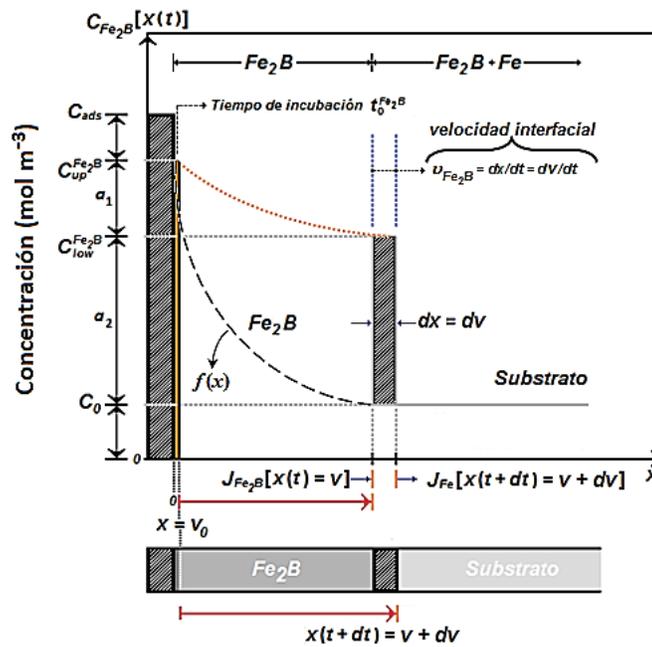


Figura 1. Perfil de concentración del boro en la capa Fe_2B .

El término $C_{ads}^{Fe_2B}$ representa la concentración de boro adsorbido en la superficie del material. Si el área unitaria de la interfase plana Fe_2B/Fe , se mueve una distancia dv en un tiempo dt , (donde t representa el tiempo efectivo de formación de la fase) en el volumen ($dv \cdot 1 \cdot 1$), como se puede apreciar en la Figura 1, es decir, el incremento dv del espesor de capa Fe_2B en un tiempo dt ocurre bajo el consumo simultáneo de la capa de espesor dv del substrato. Por lo que, la acumulación de átomos de boro en el incremento dv se puede expresar de la siguiente manera:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) (1 \square \square dx) \Big|_{x=v} \hat{i} = \vec{J}_{in}^{Fe_2B}(x=v)(1 \square \square dt) - \vec{J}_{out}^{Fe_2B}(x=v+dv)(1 \square \square dt). \quad (1)$$

Por otro lado, hay un flujo de átomos de boro hacia la interfase de la fase Fe₂B igual a $\vec{J}_{in}^{Fe_2B}(x=v) = - \{D_{Fe_2B} dC_{Fe_2B}[x(t)]/dx\}_{x=v} \hat{i}$ y un flujo saliente de la interfase en la fase Fe igual a $\vec{J}_{out}^{Fe}(x=v+dv) = - \{D_{Fe} dC_{Fe}[x(t)]/dx\}_{x=v+dv} \hat{i}$, en un tiempo dt . La Ecuación (4), representa la conservación de la masa. Las concentraciones $C_{up}^{Fe_2B}$, $C_{low}^{Fe_2B}$ y C_0 de la Ecuación (4) son expresadas en porcentaje en (mol m³). Con $C_0 \approx 0$, $C_{up}^{Fe_2B} = 100.5 \times 10^3 \text{ molm}^{-3}$ y $C_{low}^{Fe_2B} = 59.2 \times 10^3 \text{ molm}^{-3}$. La relación usual entre el flujo y el gradiente de concentración están dados por la primera ley de Fick y si se asume que el perfil de concentración de boro en la fase Fe₂B y en el sustrato Fe sólo depende de la posición $x(t)$, por lo que se tiene:

$$\vec{J}_{in}^{Fe_2B}(x=v) = - D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}[x(t)]}{dx} \Big|_{x=v} \hat{i}; \vec{J}_{out}^{Fe}(x=v+dv) = - D_{Fe} \frac{dC_{Fe}[x(t)]}{dx} \Big|_{x=v+dv} \hat{i} = 0, \quad (2)$$

donde D_{Fe_2B} es el coeficiente de difusión del boro a través de la fase Fe₂B y D_{Fe} es el coeficiente de difusión del boro en el sustrato. La suposición de que $\vec{J}_{out}^{Fe}(x=v+dv) = 0$, tiene que ver con que la solubilidad³ del boro en la fase Fe (sustrato) es muy baja ($C_0 \approx 0$). Combinando las Ecuaciones (1) y (2) se produce lo siguiente:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \left(\frac{dx(t)}{dt} \right) \Big|_{x(t)=v} \hat{i} = - D_{Fe_2B} \frac{dC_{Fe_2B}[x(t)]}{dx} \Big|_{x(t)=v} \hat{i}. \quad (3)$$

En cuanto al término $dx(t)/dt$, la posición depende del tiempo desde que se asume que el crecimiento de las capas boruradas obedecen la ley de crecimiento parabólico:

$$v = 2\varepsilon D_{Fe_2B}^{1/2} t^{1/2} = 2\varepsilon D_{Fe_2B}^{1/2} (t_v + t_0^{Fe_2B})^{1/2}. \quad (4)$$

El término t_v en la Ecuación (4) representa el tiempo efectivo de formación de la capa Fe₂B y ε determina el parámetro de normalización de crecimiento de la fase Fe₂B. Reescribiendo la Ecuación (3), se tiene:

³La solubilidad es una medida de la capacidad de disolverse una determinada sustancia (átomos de boro) en un determinado solvente (sustrato).

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 dt \Big|_{x(t)=v} = -D_{Fe_2B} dC_{Fe_2B}[x(t)] \Big|_{x(t)=v} \quad (5)$$

Evaluando el lado izquierdo de la Ecuación (5) en $v = 2\varepsilon D_{Fe_2B}^{1/2} t^{1/2} = 2\varepsilon D_{Fe_2B}^{1/2} (t_v + t_0^{Fe_2B})^{1/2}$, integrando ambos lados, correspondiendo ambos límites de integración, obteniéndose lo siguiente:

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) 4\varepsilon^2 D_{Fe_2B} \int_{t_0^{Fe_2B}}^t \frac{dt}{t} = -D_{Fe_2B} \int_{C_{up}^{Fe_2B}}^{C_{low}^{Fe_2B}} dC_{Fe_2B}[x(t)] \Big|_{x(t)=v} \quad (6)$$

Finalmente se tiene:

$$\varepsilon^2 = 2 \left(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} / C_{up}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{low}^{Fe_2B} \right) / \ln(t / t_0^{Fe_2B}) \quad (7)$$

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se empleó una fundición de hierro gris con una composición química que se presenta en la Tabla 1. Las probetas fueron cortadas en un torno de control numérico (CNC) HASS, para eliminar los esfuerzos residuales en las muestras creados por el endurecimiento por deformación, fueron recristalizadas a 923 K. Como consecuencia del corte de las probetas, las superficies tienen un acabado rugoso y generalmente desigual. En la Figura 2, se presenta la microestructura de la fundición de hierro gris antes de aplicar el tratamiento.

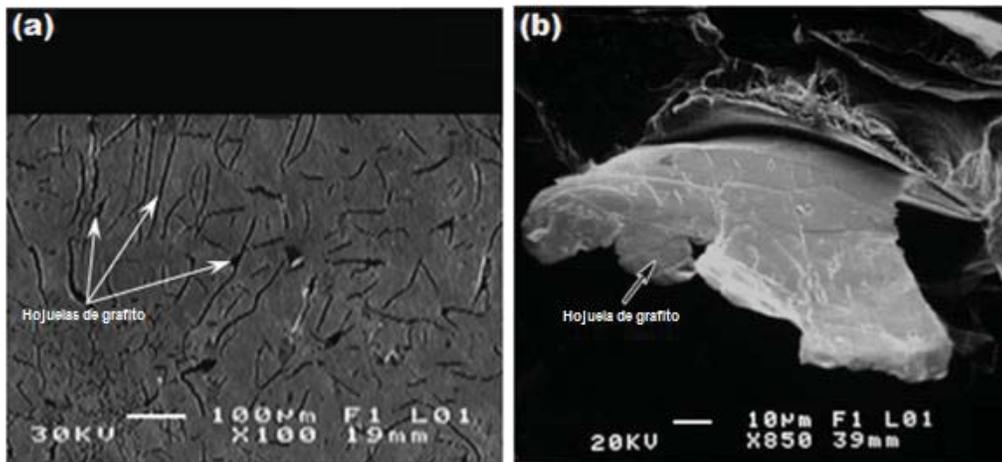
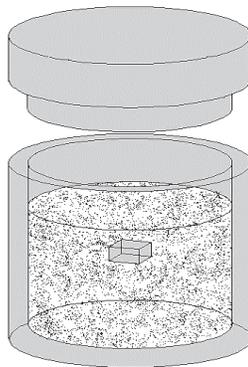


Figura 2. (a) Microestructura de la fundición de hierro gris antes del tratamiento, (b) Microfotografía de una hojuela de grafito.

Tabla 1. Composición química en wt. % del sustrato empleado en el proceso de borurización polvo.

Tipo de acero	C	Mn	Si	P	S	Cr	N	Sn	Cu
Fundición de hierro gris	3.44- 3.45	0.5- 0.6	1.7- 1.77	---	---	0.2	---	---	0.45- 0.5

Para el tratamiento de borurización en polvo con la técnica de empaquetamiento en caja utilizando carburo de boro (B_4C) (Durborid-mezcla de polvo fresco), fluoroborato de potasio (KBF_4) como activador principal, carburo de silicio (SiC) como principal diluyente y oxígeno del medio circundante en la atmósfera (O_2) induciendo la reacción de boro con la superficie del sustrato y se emplean contenedores de acero inoxidable AISI 304L grado médico, debido a que son menos propensos al efecto del calor y la descarburización. El contenedor se coloca en una mufla convencional en el rango de temperaturas de $1123 \leq T \leq 1273$ K a los tiempos de tratamiento de 2 h, 4 h, 6 h y 8 h. Continuando con el proceso de borurización de empaquetamiento en caja. Se introducen las piezas a borurar en el contenedor, en su interior debe contener una mezcla de carburo de boro (Durborid-mezcla de polvo fresco), posteriormente se sella. El esquema de colocación de la probeta se presenta en la Figura 3.

**Figura 3.** Esquema de colocación de la probeta dentro del contenedor de acero inoxidable 304L con la mezcla de polvos.

El estudio de la cinética de crecimiento, requiere de fotomicrografías de los cortes transversales de las probetas, por lo que éstas fueron cortadas transversalmente, utilizando un disco de diamante serie 15HC con diámetro de 127 mm y un espesor de 0.5 mm; posteriormente, las muestras se encapsularon en bakelita (polvo fenólico) o lucita, con una altura máxima de 25 mm, como lo establece la norma de Preparación Metalográfica de Especímenes ASTM-E3, con esto se asegura el adecuado desbaste de las mismas. El ataque químico se realizó con nital con una concentración de 2% de HNO_3 diluido con 98 % de etanol o metanol de alta pureza con tiempo de exposición de aproximado de 5 s. Una sobre exposición al reactivo puede quemar la superficie de la muestra,

imposibilitando la visualización de su microestructura. Asimismo, para evitar la oxidación de los especímenes se sumergieron en alcohol, agua y posteriormente se secaron con aire comprimido (libre de partículas húmedas). Utilizando un microscopio óptico de sistema invertido Olympus GX51, utilizando diferentes magnificaciones de acuerdo al tamaño de la capa borurada formada en la superficie del sustrato. En la Figura 4, se presentan los pasos del proceso metalográfico para revelar la capa borurada.

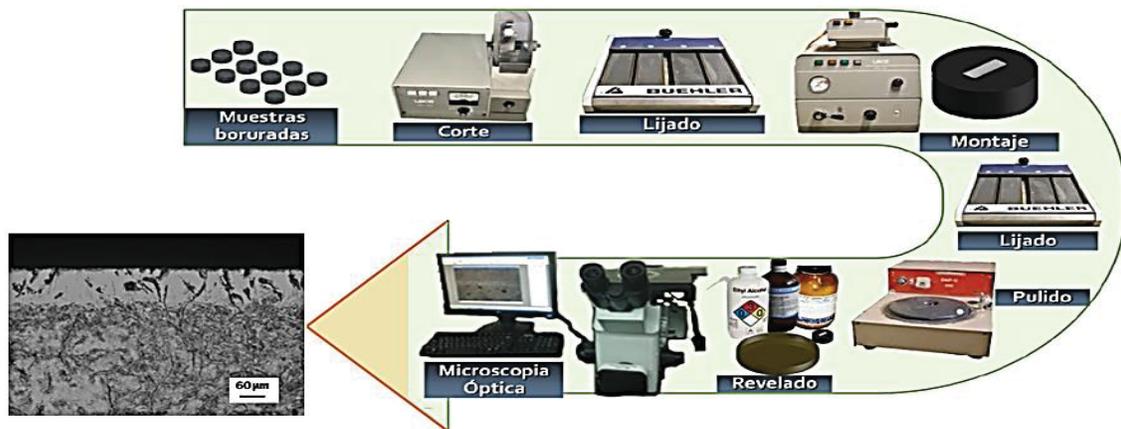


Figura 4. Representación esquemática del proceso metalográfico para determinar la microestructura y la estimación del tamaño de la capa borurada formada en la superficie de la fundición de hierro gris.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 5, se presentan las micrográficas del hierro puro borurado con la técnica de borurización de polvo, para diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento.

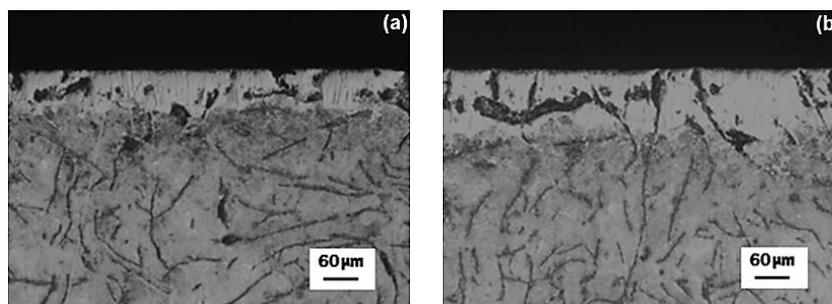


Figura 5. Morfología aserrada de la capa Fe_2B formada en la superficie con una fundición de hierro gris con la técnica de borurización en polvo con: (a) 2 h y (b) 8 h de tiempo de tratamiento a la temperatura de 1173 K.

Para verificar la presencia de la fase Fe_2B sobre la superficie de los aceros, se realizó un análisis por difracción de rayos X, aplicando sobre la superficie de la pieza borurada radiación CoK_{α} con una longitud de onda de 1.7889 \AA . En la Figura 6, se comprueba la presencia de la fase Fe_2B .

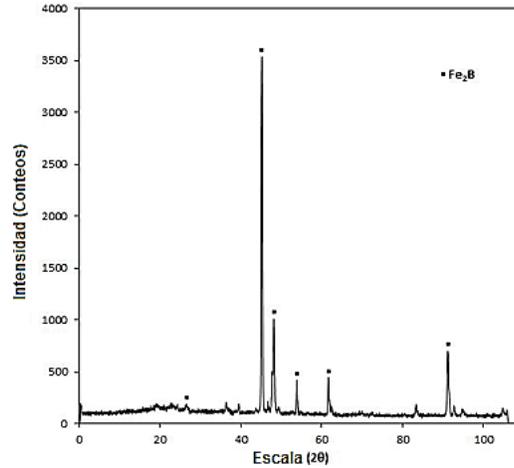


Figura 6. Patrón de difracción de rayos X originado durante la detección de la fase Fe_2B en la superficie de la fundición de hierro gris con una temperatura de 1273 K y 8 h de tiempo de tratamiento.

Continuando con el análisis de los resultados, en la Figura 7 se presentan los resultados de los espesores obtenidos de la medición de las capas boruradas en la fase Fe_2B para el proceso de borurización en polvo para la fundición de hierro gris. De acuerdo con la Ecuación (4) ($v = 2\varepsilon D_{Fe_2B}^{1/2} t^{1/2} = 2\varepsilon D_{Fe_2B}^{1/2} (t_v + t_0^{Fe_2B})^{1/2}$), se graficó v^2 vs. t como se puede apreciar en la Figura 7.

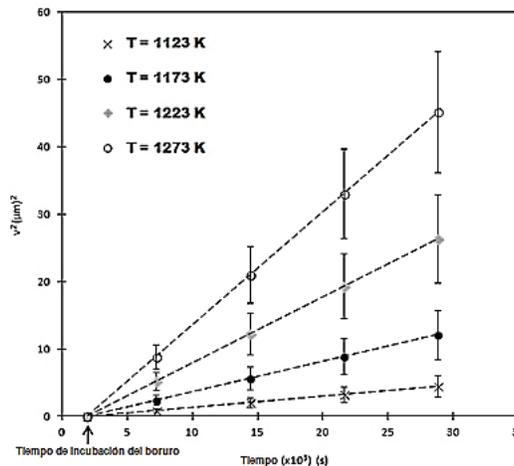


Figura 7. El cuadrado de los espesores de las capas boruradas (v^2) como función del tiempo de tratamiento (t) (ver Ecuación (4)) con la técnica de borurización de empaquetamiento en caja.

Las pendientes de las líneas rectas de la Figura 7, representan las constantes de crecimiento parabólico ($4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$) de la Ecuación (4). La nucleación del boruro de hierro en la interfase gas/sólido sólo toma lugar después de que la concentración de boro en esta interfase excede un valor crítico $C_{ads} > C_{up}^{Fe_2B}$. La acumulación de boro en la interfase gas/sólido tiene que ver con la adsorción natural de los átomos de boro, en el interior del material, todos los enlaces químicos (metálicos) de los átomos de hierro están satisfechos. En cambio por definición la superficie representa una discontinuidad de esos enlaces. Para esos enlaces incompletos, es enérgicamente favorable el reaccionar con lo que se encuentra disponible, y por ello se produce de forma espontánea. En el periodo de incubación del boruro de hierro $t_0^{Fe_2B} = 31$ min, se forma una película base (v_0), la cual termina con la aparición de los primeros boruros de hierro y justamente es en la intercepción con el eje de las abscisas en el gráfico de v^2 vs. t . En la Tabla 2 se presentan las constantes de crecimiento parabólico respecto a cada temperatura obtenidas de la Figura 7. Asimismo, se menciona el valor del parámetro de normalización de crecimiento de la fase Fe_2B obtenido de la Ecuación (7).

Tabla 2. Parámetro de normalización de crecimiento y constantes de crecimiento como una función de la temperatura de tratamiento.

Temperatura (K)	Tipo de capa	ε^2 (Adimensional)	$4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$ ($\mu m^2 s^{-1}$)
1123	Fe ₂ B	1.689625x10 ⁻³	1.66x10 ⁻¹
1173			4.52x10 ⁻¹
1223			9.81x10 ⁻¹
1273			16.8x10 ⁻¹

Asumiendo un comportamiento Arrheius de los coeficientes de difusión presentados en la Tabla 2, la energía de activación Q_{Fe_2B} es obtenida de la pendiente del gráfico que se presenta en la Figura 8.

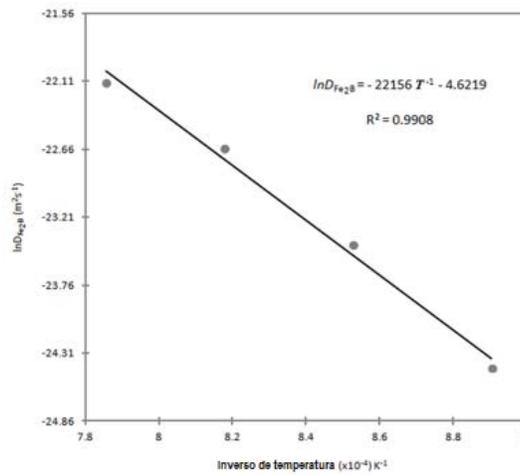


Figura 8. La pendiente de $\ln D_{Fe_2B}$ vs. $1/T$ determinan la energía de activación Q_{Fe_2B} en la fundición de hierro gris.

A partir de la ecuación del ajuste de la Figura 8, se expresa el coeficiente de difusión (Fe_2B) vía la relación de Arrhenius ($D_{Fe_2B} = D_0 \exp(-Q/RT)$) para los procesos de borurización en el rango de temperaturas de tratamiento de $1123 \leq T \leq 1273$ K en la fundición de hierro gris como:

$$D_{Fe_2B} = 1.0 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{157.58 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right). \quad (8)$$

De la Ecuación (8), R es la constante universal de los gases ($= 8.314 \text{ J/mol K}$), y T representa la temperatura absoluta (K). El valor de la energía de activación⁴ Q_{Fe_2B} indica la energía necesaria para estimular la difusión de boro a lo largo de la dirección cristalográfica [001] en la fase Fe_2B . Considerando la expresión para el coeficiente de difusión del boro en la Ecuación (8), es posible expresar la ley de crecimiento parabólico (ver Ecuación (8)) como sigue:

$$v = 2\varepsilon D_0^{1/2} \exp(-Q_{Fe_2B}/2RT) t^{1/2} = 2(1.61975 \times 10^{-12})^{1/2} \left(1.0 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{157.58 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right)\right)^{1/2} t^{1/2}. \quad (9)$$

CONCLUSIONES

La cinética de crecimiento de las capas Fe_2B formadas en la superficie de una fundición de hierro gris fue estimada para el proceso de borurización en polvo usando un modelo de difusión. El modelo considera la influencia del tiempo de incubación, tiempo y temperatura de tratamiento. Se asumió

⁴Un átomo que se difunde debe escurrirse entre los átomos circundantes para ocupar su nueva posición. El átomo que se difunde, debe atravesar una barrera de energía potencial (energía de activación).

que las capas obedecen la ley de crecimiento parabólico. Finalmente, el modelo de difusión desarrollado, puede ser utilizado para estimar los espesores de las capas boruradas en diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas para un conjunto de condiciones experimentales, lo que permitirá facilitar la optimización y automatización de los procesos de borurización.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo descrito en el presente artículo fue financiado por la beca otorgada por PRODEP y CONACyT. Asimismo, le agradezco al Ing. Martín Ortiz Granillo, *Director de la Escuela Superior de Ciudad Sahagún-UAEH*, México, por las facilidades para concluir este trabajo de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. VON MATUSCHKA, A. Boronizing. Second ed. Munich: Carl Hanser Verlag, 1980. Sections 2-6, p. 11–55. ISBN: 085501640X.
2. FICHTL, Walter. Boronizing and its Practical Applications. *Materials in Engineering*, 2004, vol. 2, p. 276–286. ISSN: 0264-1275.
3. SINGHAL, S. C. A hard diffusion boride coating for ferrous materials. *Thin Solid Films*, 1977, vol. 45, p. 321–329. ISSN: 0040-6090.
4. GONZÁLEZ FERNÁNDEZ DE CASTRO, Milagrosa. Boración de aceros. Tesis de Doctorado, Universidad Politécnica de Madrid, España, 1999.
5. MASSALSKI, T. B. Binary Alloys Phase diagrams, Second ed. USA: ASM International, 1990, vol. 1, p. 211–213. ISBN: 9780-87170-4030.
6. MARTINI, C., PALOMBARINI, G., and CARBUCICCHIO, M. Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron. *J. Mater. Sci*, 2004, vol. 39, p. 933–937. ISSN: 0022-2461
7. GOEURIOT, P., THEVENOT, F., and DRIVER, J. H. Surface treatment of steels: Borudif, a new boriding process. *Thin Solid Films*, 1981, vol. 78, p. 67–76. ISSN: 0040-6090.
8. CAMPOS-SILVA, I., ORTIZ-DOMÍNGUEZ, M., BRAVO-BÁRCENAS, O., DOÑU-RUIZ, M. A., BRAVO-BÁRCENAS, D., TAPIA-QUINTERO, C., and JIMÉNEZ-REYES, M. Y. Formation and kinetics of FeB/Fe₂B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, p. 403–412. ISSN: 0257-8972
9. CAMPOS-SILVA, I., ORTIZ-DOMÍNGUEZ, M., CIMENOGLU, H., ESCOBAR-GALINDO, R., KEDDAM, M., ELIAS-ESPINOSA, M., LÓPEZ-PERRUSQUIA, N. A diffusion model for the growth of the Fe₂B layer in pure iron. *Surface Engineering*, 2011, vol 27, p.189–195. ISSN: 0267-0844.
10. ORTIZ-DOMÍNGUEZ, M., HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, E., MARTÍNEZ-TRINIDAD, J., KEDDAM, M., CAMPOS-SILVA, I. A kinetic model for analyzing the growth kinetics of Fe₂B layers in AISI 4140 steel. *Kovove Mater.*, 2010, vol. 48, p. 1–6. ISSN: 1338-4252.
11. CAMPOS-SILVA, I., ORTIZ-DOMÍNGUEZ, M., KEDDAM, M., LÓPEZ-PERRUSQUIA, N., CARMONA-VARGAS, A., ELIAS-ESPINOSA, M. Kinetics of the formation of Fe₂B layers in gray cast iron: Effects of boron concentration and boride incubation time. *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255, p. 9290–9295. ISSN: 0169-4332.

FORMACIÓN DE UNA CAPA BORONITRURADA EN UN HIERRO PURO ARMCO

O. A. Gómez-Vargas^a, M. Ortiz-Domínguez^{b,c}, I. Campos-Silva^d, U. Figueroa-López^a, J. Oseguera-Peña^a, J. A. García-Macedo^a, V. A. Castellanos-Escamilla^c, J. Solís-Romero^e, E. Cardoso-Legorreta^c, A. Arenas-Flores^c, M. A. Abreu-Quijano^b, J. García-Serrano^c

^aDivisión de Estudios de Posgrado, ITESM Campus Edo. de México, Carr. Lago de Guadalupe Km. 3.5, Atizapán de Zaragoza CP. 5292, Estado de México, México.

^bUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Escuela Superior de Ciudad Sahagún-Ingeniería Mecánica, Carretera Cd. Sahagún-Otumba s/n, Zona Industrial CP. 43990, Hidalgo, México.

^cUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo-AACTyM, Carretera Pachuca Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma. CP. 42184. Hidalgo, México.

^dInstituto Politécnico Nacional, Grupo de Ingeniería de Superficies, SEPI-ESIME, U. P. Adolfo López Mateos, Zacatenco, 07738, D. F., México.

^eDivisión de Posgrado, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Av. Instituto Tecnológico S/N, La Comunidad CP.54070 Tlalnepantla de Baz, Estado de México, México.

martin_ortiz@uaeh.edu.mx

RESUMEN

El presente trabajo estudia un proceso de endurecimiento superficial a través de la formación de una capa boronitrurada sobre la superficie de un hierro puro. La selección del hierro puro es para evadir la influencia de algún elemento de aleación que modifique el crecimiento de las capas. Los procesos fueron llevados a cabo de acuerdo a la siguiente secuencia: Para el proceso de borurización de pasta se sometieron diferentes muestras a temperaturas de 1173, 1223 y 1273 K con tiempos de 4, 6 y 8 horas para cada temperatura. Posteriormente, para el proceso de nitrurado empleando la técnica de empaquetamiento en caja se utilizaron temperaturas de 823 y 843K con tiempos de 4 y 6 horas. Las capas obtenidas fueron caracterizadas por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, análisis por EDS así como evaluación por microdureza.

Palabras clave: Multicomponencial, borurización, nitruración, boronitrurado.

ABSTRACT

This work studies hardening process through the formation of a boronitriding layer on the surface of a pure iron. The selection of this material completely rules out the influence of the allowing elements in order to observe the growth of the layers without deviations. The process was carried out according to the following sequence: the paste-boriding treatment, which was held at temperatures of

1173, 1223 and 1273K, and treatment times of 4, 6 and 8 h for each of those temperatures. Afterwards, the nitriding treatment was performed at temperatures of 823 and 843 K for 4 and 6 h. The formed borides together with the nitrides were characterized by optical microscopy and scanning electronic microscopy (SEM) and microhardness.

Keywords: Multicomponential, Boriding, Nitriding, Boronitriding.

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad por mejorar la resistencia al desgaste, la corrosión y en general el incremento de nuevas y mejores propiedades tribológicas, se han desarrollado nuevos tratamientos termoquímicos y en algunos casos mejoras de algunos ya existentes. El proceso de boronitrurado es relativamente reciente. Maragoudakis et. al [1], llevaron a cabo sobre un acero estructural un método de empaquetamiento para borurar a una temperatura de 1000°C por 8 h y posteriormente para el proceso termoquímico de nitrurado se realizó con gas de amoníaco a 500°C por 18 h, donde el resultado fue la obtención de una capa boronitrurada, como se puede observar en la Figura 1. Balandin [2], realizó la formación del multicomponential a través de una cama fluidizada con polvo de B₄C (5%) y con Cloruro de Amonio (NH₄Cl al 5%), así como corundum (Al₂O₃).

Los resultados arrojaron capas con esfuerzos residuales que provocaron su desprendimiento en algunas áreas. Calik A, et. al. [3], trabajó con un acero 8620 el cual fue borurado y posteriormente carburizado para poder realizar pruebas de desgaste. La capa carburizada generada es muy pequeña del orden de 5 a 6 μm lo que reduce el tiempo de la vida útil de la misma en esta prueba. Man. W. D, et. al. [4], aplicó un pretratamiento utilizando un plasma boronitrurado a través de la adición de NH₃ y B₂O₃-H₂ sobre insertos con carburo de tungsteno cementados con cobalto. Estas herramientas tienen una película protectora de diamante para mejorar su rendimiento y vida útil. Sin embargo según Man, la deposición y adhesión de estas películas de diamante son obstaculizadas por la presencia de cobalto aglutinado. Para resolver este problema se desarrolló un método simple con un pre-tratamiento a través de un plasma boronitrurado, el diamante fue entonces depositado por CVD. Para el proceso de nitrurado hay una amplia variedad de tratamientos. Existe nitruración por medio de gas, nitruración líquida y por plasma, [5]. En el presente trabajo se ha utilizado polvo de cianamida de calcio para la formación de la capa nitrurada, Elias M., [6]. Para el desarrollo experimental se ha boronitrurado un hierro puro para inhibir los elementos de aleación. El proceso de fue llevado por etapas. El objetivo fue obtener una capa multicomponential con buena adherencia, elevada dureza y resistencia al desgaste.

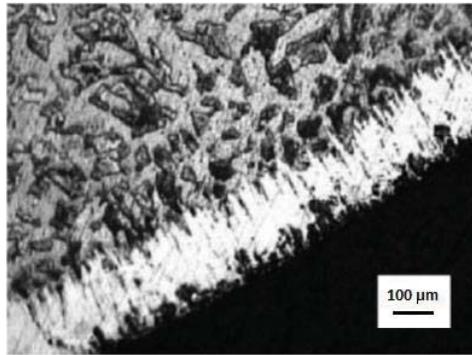


Figura 1. Fotomicrografía de una capa boronitrurada sobre un acero estructural. Maragoudakis et. al [1].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se cortaron muestras cilíndricas de 25.4mm de diámetro y 7mm de espesor de un hierro ARMCO, con la siguiente composición: Mn 800ppm; C y P, 200ppm y S, 150ppm, [7]. En este proceso se realizaron los procesos de dos formas: inicialmente de manera simultánea, es decir, realizando los tratamientos sin sacar las muestras del horno y posteriormente por etapas donde los tratamientos fueron realizados por separado. Las temperaturas de los tratamientos fueron seleccionadas con base a los trabajos anteriores, [8-11]. Antes de llevar a cabo los procesos se realizó un rectificado sobre la superficie de las muestras con lijas de diferente granulometría, posteriormente se realizó un pulido fino con paños impregnados de pasta de diamante con diferentes tamaños de la partícula, esto con el objetivo de obtener una superficie limpia y libre de defectos que pudieran afectar el resultado. Para llevar a cabo los tratamientos se elevó la temperatura del horno con las muestras en su interior con las temperaturas y tiempos preestablecidos. Inicialmente, se realizó el proceso de nitrurado y en seguida el proceso de borurado para posteriormente invertir dichos procesos y a continuación se retiraron las muestras del horno para su caracterización. Una vez que se encontró la secuencia ideal para los tratamientos se realizó un diseño experimental para todos los tratamientos subsiguientes a diferentes temperaturas y tiempos de exposición, como se puede observar en la Figura 2.

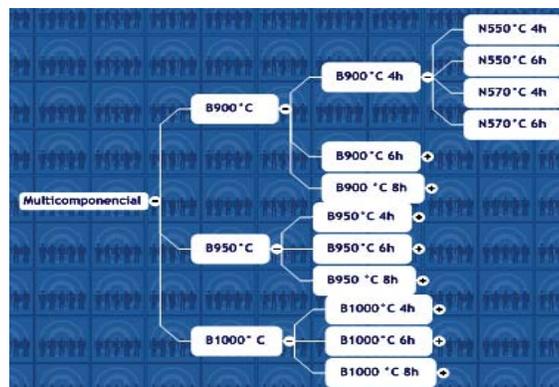


Figura 2. Diseño experimental para la formación de la capa multicomponencial.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados iniciales no presentan una estructura homogénea además de presentar baja dureza a la esperada. La Figura 3 corresponde a la microestructura de una muestra con un proceso de nitrurado y con un tratamiento posterior de borurado. Como se puede observar la microestructura está constituida por agujas de nitruro en una matriz ferrítica. La evaluación por microdureza da un resultado de 120 HV sobre la superficie.

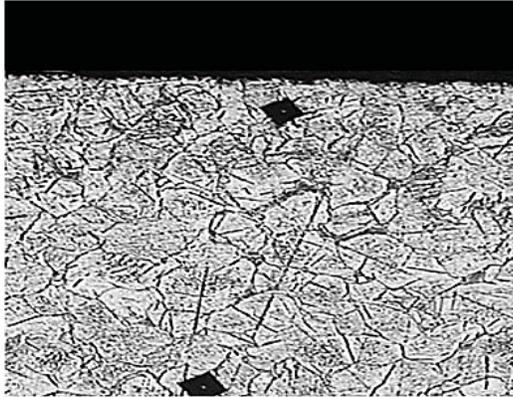


Figura 3. Muestra nitrurada y posteriormente borurada. La microestructura presenta agujas de nitruro en una matriz ferrítica, [12].

La Figura 4 corresponde al proceso de borurado y posteriormente el proceso de nitrurado. Como se puede observar solo se observa una capa de boro sobre una matriz ferrítica. No se observa una capa nitrurada ni tampoco una zona de difusión con agujas de nitruro.

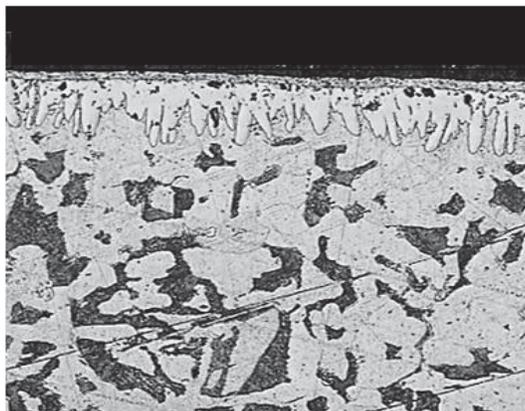


Figura 4. Capa borurada sobre la superficie del sustrato que presenta granos ferríticos y granos perlíticos, [12].

Posterior a los procesos simultáneos se llevaron a cabo los procesos por etapas. Estos resultados presentan una capa multicomponencial con una microestructura más homogénea que los procesos anteriores como la que se muestra en la Figura 5.

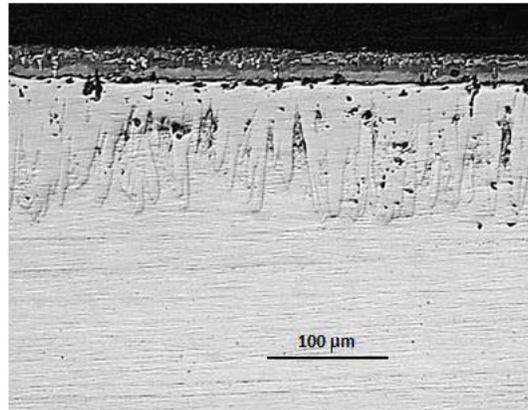


Figura 5. Fotomicrografía de la capa boronitrurada de aproximadamente 150 μm .

Los resultados sugirieron que la capa obtenida por etapas presentaba una capa multicomponencial con mejores propiedades mecánicas que fueron evaluadas. Para las muestras obtenidas con la capa multicomponencial fueron caracterizadas con varias técnicas como: Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), microanálisis por EDS y evaluación por microdureza. La Figura 6, se observan las capas del multicomponenciales formadas sobre la superficie del hierro puro. Dichas capas están constituida por las fases Fe_xB_y y Fe_xN_y . Sobre las capas se realizó un microanálisis por EDS, se gráfica el número de cuentas por segundo contra kiloelectronvolts donde se observa la presencia de los elementos de B, N, C, O y Fe como se puede observar en la Figura 7 y 8. La presencia de oxígeno es por no contar con una atmósfera controlada para inhibirlo.

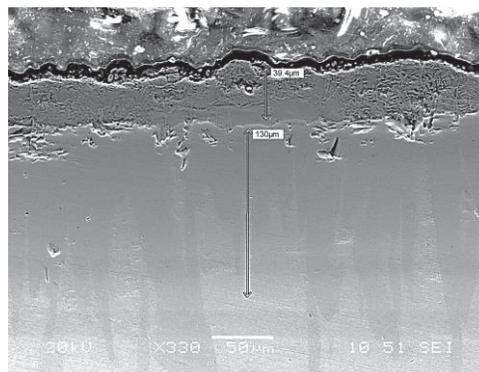


Figura 6. Imagen tomada en el MEB de la capa multicomponencial boronitrurada sobre la superficie de un hierro puro.

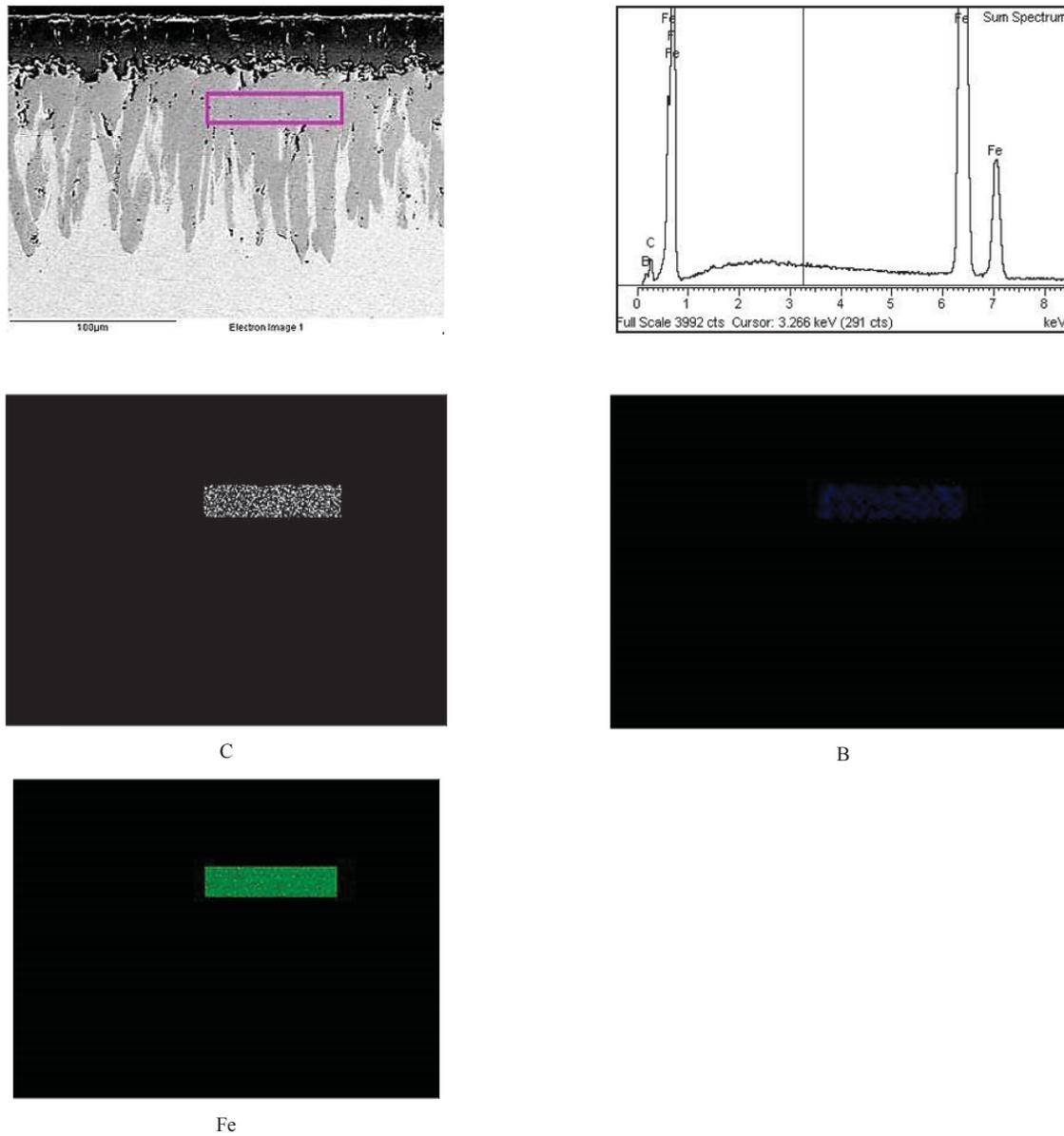


Figura 7. Microanálisis y mapeo por EDS sobre la capa de boro, se encuentran presentes los elementos B, C y Fe.

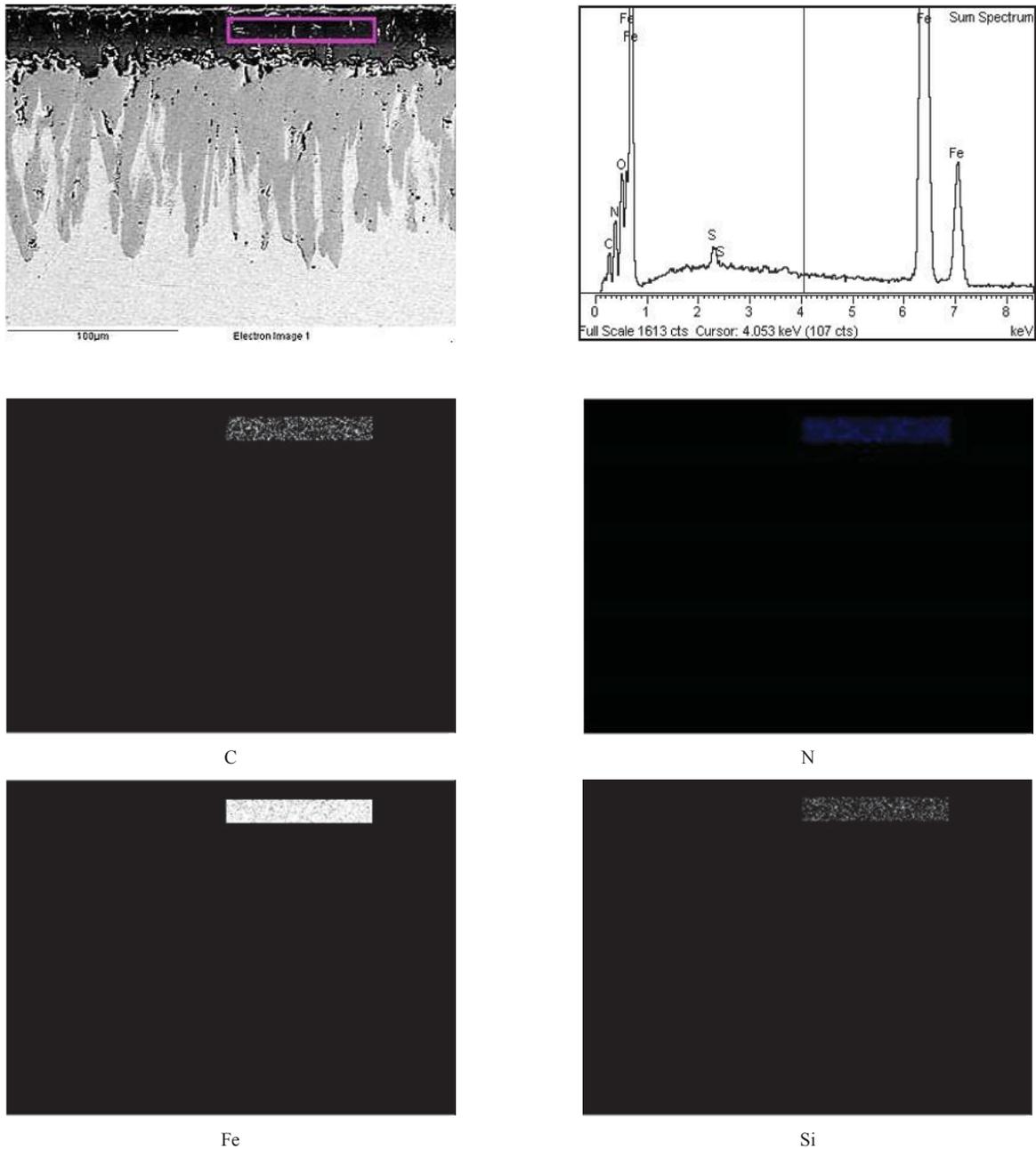


Figura 8. Microanálisis y mapeo por EDS sobre la capa nitrurada, se encuentran presentes los elementos N, C, Si y Fe. La presencia de oxígeno puede ser debida a que no se cuenta con una atmósfera controlada.

También se realizó la caracterización mecánica a través de la evaluación por microdureza Knoop. Las Figura 9 y 10, se presenta la prueba realizada con una carga de 200 g, desde la superficie a una profundidad de 150 μm , la cual fue realizada a través de la capa multicomponental (el tratamiento

de borurización se llevó a cabo a la temperatura de 1223 K y el tratamiento de nitruración se llevó a cabo a la temperatura de 823 K, para un tiempo de 6 h de tratamiento).

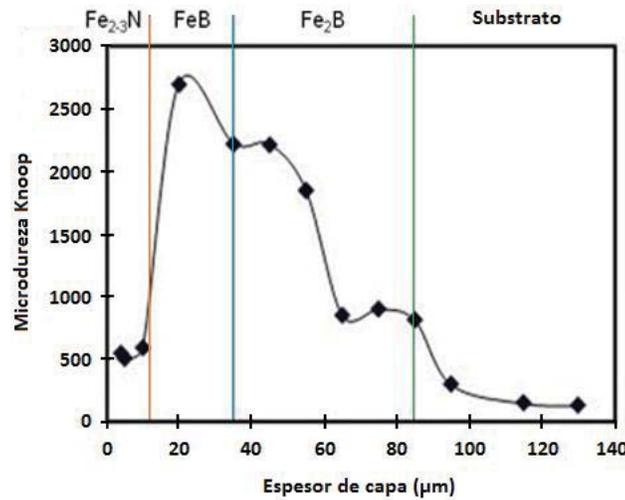


Figura 9. Perfil de microdureza en la escala Knoop a través de la capa multicomponeñcial formada a una temperatura de 1223 K para el tratamiento de borurización y de 823 K para el tratamiento de nitruración, para un tiempo de tratamiento de 6 h.

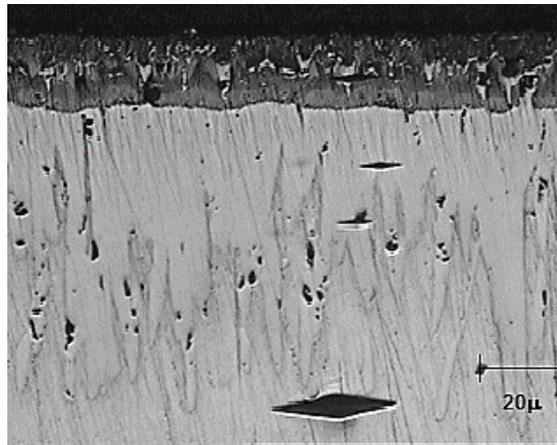
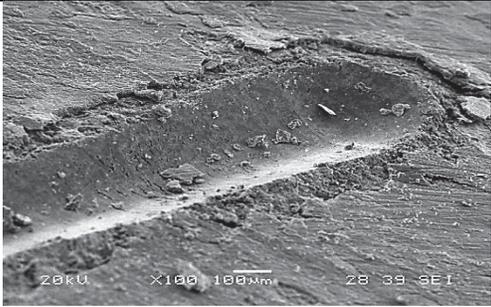
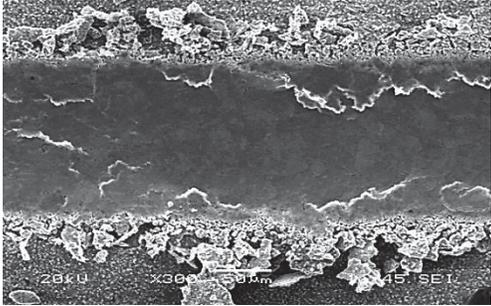
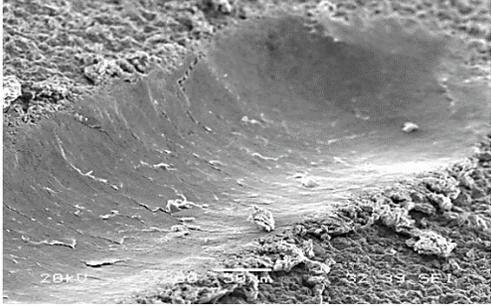


Figura 10 Pruebas de microdureza Knoop a través de la capa multicomponeñcial formadas a una temperatura de 1223 K para el tratamiento de borurización y de 823 K para el tratamiento de nitruración, para un tiempo de tratamiento de 6 h.

La capa Fe₃N presenta una microdureza promedio de 500 HV (dureza Vickers (HV)) a 16 µm de profundidad en promedio. Posteriormente a una profundidad promedio de 35 µm se eleva el valor de la microdureza a 2000 HV en promedio y que corresponde a la capa FeB. A un promedio de 80 µm de profundidad se tiene un valor promedio de 1700HV sobre la capa Fe₃B para después caer a 100

HV que corresponde al sustrato. Se realizó una prueba de scratch sobre la superficie de la capa multicomponental. Los modos de falla observados en la prueba dependen de varios factores y se caracterizan en términos de dureza del sustrato y del recubrimiento, [13]. Las pruebas fueron realizadas sobre muestras que fueron más representativas o que presentaron una mejor estructura y son expuestas en la Tabla 1. La carga crítica (Lc) en la prueba de rayado está dada por un nivel de daño (nivel N) y esta correlacionada por un tipo de daño específico.

Tabla 1. Modos de falla de una prueba de scratch sobre la superficie de la capa multicomponental.

Tratamiento	Figura	Terminología	Lc
Borurado a 950°C a 6h Nitrurado 550°C a 4h		Gross spallation Ductile Tensile Cracking	10N
Borurado 950°C a 6h Nitrurado 550°C a 6h		Conformal cracks Tensil cracks	15N
Borurado 950°C a 8h Nitrurado 570°C a 4h		Buckle spallation Cracks	15N
Borurado 950°C a 4h Nitrurado 570°C a 6h		Buckle spallation Cracks	---

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se desarrolló una metodología para producir un sistema multicomponencial base Boro-Nitrógeno. De las dos metodologías no fue posible producir la capa B-N a través del método simultáneo. Esto quiere decir, que no fue posible realizar el tratamiento térmico de borurado y nitrurado sin sacar la muestra del horno. Por el proceso por etapas se pudo formar un sistema constituido por capas Fe₃N, FeB y Fe₂B sobre la superficie de un hierro puro. Las pruebas por MEB y EDS corroboraron la presencia de estas fases. La evaluación de microdureza de las capas es similar a la reportada en trabajos previos. Es importante mencionar que los tratamientos se llevaron a cabo en hornos sin atmosfera controlada, se sugiere en los experimentos posteriores utilizar hornos que puedan inhibir la presencia de oxígeno. Los resultados de la prueba de scratch exhibieron que tres de las muestras presentaron deformación plástica sobre el multicomponente. Como la carga se va incrementando en la prueba, un recubrimiento suave se deforma plásticamente de manera progresiva hasta el punto en donde puede quedar al descubierto el sustrato o la capa subsecuente.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo descrito en el presente artículo fue financiado por la beca otorgada por PRODEP y CONACyT.

BIBLIOGRAFÍA

- MARAGOUDAKIS, N. E., STERGILOUDIS, G., OMAR, H., PAVLIDOU, H., TSIPAS, D. N. Boron-nitriding of steels US-731. *Materials Letters*, 2002, vol. 57. p. 949–952. ISSN: 0167-577X.
- BALANDIN, Y. A. Boronitriding of Die Steels in fluidized bed. *Metal Science and Heat Treatment*. vol. 46, p. 385–387. ISSN: 0026-0673.
- CALIKA, A., DUZGUNB, A., EKINCIC, A. E., KARAKASD, S., UCARE, N. Comparison of hardness and wear behaviour of boronized and carburized AISI 8620 steels. *Acta Physica Polonica*, vol. 116. p. 1029–1032. ISSN: 0587-4246.
- MAN, W. D., WANG, J. H., MA, Z. B., WANG, C. X. Plasma boronitriding of WC (Co) substrate as an effective pretreatment process for diamond CVD. *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol. 171. p. 241–246. ISSN: 0257-8972.
- PYE, D. Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, First ed. USA: ASM International, 2003, Section 1, p. 1–12. ISBN: 087-170-7918.
- ELIAS, Milton. Caracterización Mecánica y Cinética de crecimiento de fases Nitruradas obtenidas por el proceso de Nitruración en polvo. Tesis de Doctorado, Instituto Politécnico Nacional, México, 2013.
- CAMPOS, I., TORRES, R., BAUTISTA, O., RAMÍREZ, G., ZUÑIGA, L. Evaluation of the diffusion coefficient of nitrogen in Fe₄N_{1-x} nitride layers during microwave post-discharge nitriding. *Applied Surface Science*, 2005, vol. 249, p. 54–59. ISSN: 0169-4332.
- BERNAL, J. L., OSEGUERA, J., CASTILLO, F. Growth kinetics of nitride layers during microwave post-discharge nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 200, p. 1458–1463. ISSN: 0257-8972.

9. SALAS, O., FIGUEROA, U., OSEGUERA, J. Nitride nucleation and growth during plasma and post-discharge nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 2003, vols. 163-164, p. 339–346. ISSN: 0257-8972.
10. KEDDAM, M. Surface modification of the pure iron by pulse plasma nitriding: application of a kinetic model. *Materials science and engineering A*, 2007, vol. 462, p. 169–173. ISSN: 0921-5093.
11. MASSALSKI, T. B. Binary Alloys Phase diagrams, Second ed. USA: ASM International, 1990, vol. 1, p. 211–213. ISBN: 9780-87170-4030.
12. BRAMFITT, B. L., BENSCOTER, A. O. Heat Treater's Guide. Practices and procedures for Irons and Steel. First ed. USA: ASM International, 1994, p. 1–354. ISBN: 978-0-87170-748-2.
13. BULL, S. J., BERASETEGUI, E. G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International*, 2006, vol. 39, p. 99–114. ISSN: 0301-679X.