

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

75
Años

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
1936-2011

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA MECÁNICA Y
ELÉCTRICA

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

UNIDAD AZCAPOTZALCO

“Evaluación de modelos cinéticos para estimar el crecimiento de capas duras tipo Fe_2B en un acero AISI 1018 sometido al proceso de borurización en polvo”

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO
EN INGENIERÍA DE MANUFACTURA

PRESENTA:

ING. JOSÉ LUIS NAVA SÁNCHEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. IVÁN ENRIQUE CAMPOS SILVA



MÉXICO D.F., DICIEMBRE DEL 2011.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 13 del mes de Octubre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIME UA para examinar la tesis titulada:
Evaluación de Modelos Cinéticos para Estimar el Crecimiento de Capas Duras Tipo Fe₂B en un Acero AISI 1018 Sometido al Proceso de Borurización en Polvo

Presentada por el alumno:

<u>Nava</u>	<u>Sánchez</u>	<u>José Luis</u>
<small>Apellido paterno</small>	<small>Apellido materno</small>	<small>Nombre(s)</small>

Con registro:

B	0	9	1	6	2	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de:

Maestro en Ingeniería de Manufactura

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA DEFENSA DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis

Dr. Iván Enrique Campos Silva

Dr. Carlos Adolfo Hernández Carreón
Presidente

Dr. José Martínez Trinidad
Secretario

Dr. Felipe Hernández Santiago
2do Vocal

Dr. German Anibal Rodríguez Castro
Ger. Vocal

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. Jaime Pacheco Martínez
UNIDAD PROFESIONAL
AZCAPOTZALCO
SECCION DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACION

9



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 24 del mes de Octubre del año 2011, el (la) que suscribe José Luis Nava Sánchez alumno (a) del Programa de Maestría en Ingeniería de Manufactura con número de registro B091626, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIME Unidad Azcapotzalco, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Iván Enrique Campos Silva y cede los derechos del trabajo intitulado "Evaluación de modelos cinéticos para estimar el crecimiento de capas duras tipo Fe_2B en un acero AISI 1018 sometido al proceso de borurización en polvo" al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: luis_nava683@hotmail.com, icampos@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

José Luis Nava Sánchez

Dedicatorias

A mi madre Benita por brindarme su apoyo incondicional para terminar con éxito esta nueva meta que me propuse.

A mi padre José Luis que aunque ya no está conmigo me enseñó a ser una persona honesta y sobre todo porque me inculco buenos valores.

A mi hermano Omar quien me apoyo y me dio ánimos para seguir adelante para terminar con éxito esta nueva etapa de mi formación.

Agradecimientos

De antemano quiero agradecer a las personas e instituciones que contribuyeron para la realización de este trabajo:

Al Instituto Politécnico Nacional

A la ESIME Unidad Azcapotzalco y Unidad Zacatenco

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

A la empresa TERMITEC

A los amigos Claudio López García, Enrique Hernández Sánchez, Germán Aníbal Rodríguez Castro, Alfonso Meneses Amador, Raúl Tadeo Rosas, Rafael Carrera, por su amistad y apoyo que me brindó en el transcurso de la maestría.

Al Dr. José Martínez Trinidad por el apoyo brindado en el laboratorio de pesados de la ESIME Unidad Zacatenco.

Al Dr. Ulises Figueroa López por sus valiosas aportaciones en los seminarios.

Al Ing. Enrique Vogel por su apoyo para la realización de mi estancia industrial.

Al grupo de Ingeniería de Superficies de la ESIME Unidad Zacatenco.

A los miembros del jurado por sus valiosos comentarios.

Un agradecimiento especial al Dr Iván Enrique Campos Silva, por sus enseñanzas, paciencia y sobre toda la amistad y confianza que me brindó para culminar este trabajo de investigación.

Índice

Lista de figuras	I
Lista de tablas	III
Resumen	V
Abstract	VII
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Justificación	4
1.2 Objetivos	5
1.3 Metodología	6
Capítulo 2 Estado del arte	7
Capítulo 3 Marco teórico	12
3.1 Características generales del proceso de borurización en polvo.	12
3.2 Propiedades físicas, químicas y mecánicas de los boruros de hierro.	16
3.3 Influencia de los elementos aleantes en la borurización.	25
3.4 Ventajas y desventajas de las piezas endurecidas por el proceso de borurización.	26
3.5 Aplicaciones del acero AISI 1018 endurecido por el proceso de borurización.	27
Capítulo 4 Modelos cinéticos que intervienen en la evolución de crecimiento de capas duras tipo Fe₂B	28
4.1 Generalidades.	28
4.2 Introducción a la metodología de superficies de respuesta.	29
4.3 Modelo Paraboloides.	33
4.4 Modelo Lorentziano.	33
4.5 Modelo Gaussiano.	34
4.6 Modelo por mínimos cuadrados.	34
4.7 Modelo tradicional.	36
4.8 Modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa.	37
Capítulo 5 Diseño experimental	43
5.1 Tratamiento termoquímico de borurización en polvo del acero AISI 1018.	43
5.2 Caracterización de las capas boruradas.	54
5.2.1 Difracción de rayos X.	55
5.2.2 Técnica de microindentación Vickers en capas duras tipo Fe ₂ B.	56
Capítulo 6 Resultados y Discusiones	62
6.1 Morfología de la capa Fe ₂ B producida en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro.	63
6.2 Cantidad de boro aportado por la mezcla borurante y en la capa Fe ₂ B.	64
6.3 Cinética de crecimiento de la capa Fe ₂ B para un proceso de difusión controlado.	65

6.4 Estimación del espesor de la capa Fe_2B a partir de los modelos cinéticos (Paraboloide, Gaussiano y Lorentziano) que utilizan la metodología de superficies de respuesta.	70
6.5 Estimación del espesor de la capa Fe_2B a partir de los modelos cinéticos de mínimos cuadrados y del modelo cinético tradicional que se fundamenta en la ley de crecimiento parabólico.	77
6.6 Estimación del espesor de la capa Fe_2B a partir del modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa.	84
6.7 Comparativo de las estimaciones del espesor de capa Fe_2B a partir de los seis modelos cinéticos propuestos con respecto a los datos experimentales.	87
Capítulo 7 Conclusiones y Perspectivas de trabajo	89
7.1 Conclusiones.	89
7.2 Perspectivas de trabajo.	90
Referencias	91
Publicaciones y Premios	94

Lista de figuras

Fig. 3.1 Representación esquemática del volumen de mezcla borurante durante el proceso termoquímico.	15
Fig. 3.2 Diagrama de fases hierro-boro, (b) Micrografía de un acero AISI 304 sometido al proceso de borurización en polvo, se observa una capa bifásica (FeB/Fe ₂ B), (c) Acero AISI 1018 formación de una capa Fe ₂ B.	16
Fig. 3.3 Estructura cristalina del boruro de hierro Fe ₂ B.	17
Fig. 3.4 Estructura cristalina del boruro de hierro FeB.	18
Fig. 3.5 (a) Imagen de SEM que muestra cristales B ₄ C (zonas oscuras) sobre el hierro y de cristales aciculares del crecimiento de Fe ₂ B sobre la superficie del metal a partir de las zonas de contacto del carburo metálico, (b) Se muestran detalles de los cristales Fe ₂ B en (a), después de la eliminación de las partículas del carburo de boro, (c) Metalografía de un corte de la sección transversal del espécimen que muestra: 1) cavidades en la superficie debido a la borurización del hierro y a la posterior eliminación de los productos de reacción y 2) algunos cristales Fe ₂ B (flechas negras) creciendo en el interior del sustrato de hierro.	20
Fig. 3.6 Estructura cristalina del boruro de hierro Fe ₃ B.	23
Fig. 3.7 Estructura cristalina del boruro de hierro FeB ₂ .	24
Fig. 3.8 Alternancia de los planos atómicos de la estructura: a) Fe ₂ B, b) FeB, c) Fe ₃ B y d) FeB ₂ .	25
Fig. 3.9 Aplicaciones del acero AISI 1018 endurecido a) engranes, b) pernos, c) ejes, d) tensores, e) espárragos, f) sinfines, g) piñones, h) flechas, i) diversos elementos de maquinaria.	27
Fig. 4.1 Esquema de un diagrama de contorno.	32
Fig. 4.2 Perfil de concentración de boro para una difusión controlada de Fe ₂ B en una aleación de dos fases inicialmente homogéneas. El área oscura indica la cantidad de boro necesario para que la fase Fe ₂ B avance por du .	37
Fig. 4.3 (a) Comportamiento de la constante de crecimiento parabólico como una función de la temperatura de tratamiento, (b) Gráfica que representa el parámetro $\eta(T)$ el cual depende solamente de las temperaturas de borurización.	42
Fig. 5.1 Diagrama de flujo de la caracterización experimental de los boruros de hierro en un acero AISI 1018.	46
Fig. 5.2 Micrografías típicas de la sección transversal de las muestras del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro con la presencia de la fase Fe ₂ B a una temperatura de 1123 K con diferentes tiempos de exposición: a) 1h, b) 3h y c) 5h.	47

- Fig. 5.3** Micrografías típicas de la sección transversal de las muestras del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro con la presencia de la fase Fe_2B a una temperatura de 1173 K con diferentes tiempos de exposición: a) 1h, b) 3h y c) 5h. 48
- Fig. 5.4** Micrografías típicas de la sección transversal de las muestras del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro con la presencia de la fase Fe_2B a una temperatura de 1223 K con diferentes tiempos de exposición: a) 1h, b) 3h y c) 5h. 49
- Fig. 5.5** Micrografías típicas de la sección transversal de las muestras del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro con la presencia de la fase Fe_2B a una temperatura de 1273 K con diferentes tiempos de exposición: a) 1h, b) 3h y c) 5h. 50
- Fig. 5.6** Micrografías típicas de la sección transversal de las muestras del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro con la presencia de la fase Fe_2B a las temperaturas de a) 1123, b) 1173, c) 1223 y d) 1273 K con 7 h de exposición. 51
- Fig. 5.7** Criterio de medición para el espesor de la capa del boruro de hierro Fe_2B . 52
- Fig. 5.8** Representación gráfica de los espesores de capa Fe_2B para distintas temperaturas de tratamiento. 53
- Fig. 5.9** Evolución de los frentes de crecimiento del boruro de hierro Fe_2B en función de la raíz cuadrada del tiempo, para las diferentes temperaturas de tratamiento. 54
- Fig. 5.10** Resultados del ensayo de XRD sobre la superficie de un acero borurado AISI 1018 a la temperatura de 1223 K con tiempo de: (a) 5 h de exposición y (b) 7 h de exposición. 55
- Fig. 5.11** Microindentaciones Vickers realizadas en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro a una temperatura de 1273 K con 5 h de exposición. 57
- Fig. 5.12** Valores de microdureza Vickers obtenidos desde la superficie del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro a la temperatura de 1173 K. 58
- Fig. 5.13** Valores de microdureza Vickers obtenidos desde la superficie del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro a la temperatura de 1223 K. 59
- Fig. 5.14** Valores de microdureza Vickers obtenidos desde la superficie del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro a la temperatura de 1273 K. 60
- Fig. 6.1** Comportamiento del coeficiente de difusión del boro en la fase Fe_2B en función de las temperaturas de tratamiento. 67

Fig. 6.2 Diagrama de contorno del modelo cinético Paraboloides para estimar el espesor de capa Fe_2B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro.	74
Fig. 6.3 Diagrama de contorno del modelo cinético Lorentziano para estimar el espesor de capa Fe_2B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro.	75
Fig. 6.4 Diagrama de contorno del modelo cinético Gaussiano para estimar el espesor de capa Fe_2B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro.	76
Fig. 6.5 Evolución de los frentes de crecimiento del boruro de hierro Fe_2B , en función del tiempo, para las diferentes temperaturas de tratamiento.	78
Fig. 6.6 Comportamiento del $\ln K$ en función de las temperaturas de tratamiento	79
Fig. 6.7 Diagrama de contorno del modelo cinético tradicional para estimar el espesor de capa Fe_2B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro.	81
Fig. 6.8 Diagrama de contorno del modelo cinético de mínimos cuadrados para estimar el espesor de capa Fe_2B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro.	83
Fig. 6.9 Diagrama de contorno del modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa para estimar el espesor de capa Fe_2B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro.	86

Lista de tablas

Tabla 3.1 Propiedades químicas y mecánicas de los boruros de hierro.	19
Tabla 3.2 Información cristalográfica del boruro de hierro Fe_3B	22
Tabla 5.1 Espesores promedio de la capa del boruro de hierro Fe_2B en función del tiempo y la temperatura de tratamiento.	52
Tabla 6.1 Contenido de boro en la capa Fe_2B $W(B)_{Fe_2B}$ (kg/m^2) en función del tiempo y la temperatura de tratamiento.	64
Tabla 6.2 Comportamiento de la constante de crecimiento parabólico k y los tiempos de incubación del boruro de hierro Fe_2B en función de las temperaturas de tratamiento.	65
Tabla 6.3 Coeficientes de difusión del boro en el boruro de hierro Fe_2B para cada temperatura de tratamiento.	66
Tabla 6.4 Comparativo de los valores de la energía de activación propuestos por diferentes autores para aceros endurecidos por difusión de boro.	69
Tabla 6.5 Ecuaciones numéricas de los modelos cinéticos Paraboloides, Gaussiano y Lorentziano, en función de las temperaturas de borurización y el tiempo de exposición.	71

Tabla 6.6 Comparativo del espesor de capa Fe_2B utilizando los modelos cinéticos Paraboloides, Gaussiano y Lorentziano contra los datos obtenidos experimentalmente.	73
Tabla 6.7 Comparativo de los espesores de la capa Fe_2B obtenidos experimentalmente contra los estimados por la ecuación (6.6).	80
Tabla 6.8 Comparativo de la estimación del espesor de capa Fe_2B utilizando el modelo cinético de mínimos cuadrados contra los espesores de capa experimentales.	82
Tabla 6.9 Comparativo de la estimación del espesor de capa Fe_2B utilizando el modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa contra los espesores de capa experimentales.	85
Tabla 6.10 Estimación del espesor de capa Fe_2B utilizando los modelos cinéticos Paraboloides, Gaussiano, Lorentziano, tradicional, de mínimos cuadrados y del modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa contra los espesores de capa experimentales.	88

RESUMEN

En el presente trabajo se evalúa la cinética de crecimiento de capas de boruros de hierro tipo Fe_2B , sobre un acero AISI 1018 empleando diferentes modelos cinéticos. El endurecimiento superficial del acero se realizó por el proceso de borurización en polvo, a las temperaturas de 1123, 1173, 1223 y 1273 K con tiempos de exposición de 1, 3, y 5 h para cada temperatura de tratamiento.

La cinética de crecimiento de las capas duras tipo Fe_2B se estableció a partir de seis modelos denominados: Paraboloides, Gaussiano, Lorentziano, mínimos cuadrados, tradicional y un modelo que considera la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe_2B /substrato. Todos los modelos consideran que la evolución de crecimiento de la capa borurada se establece a partir de la ley de crecimiento parabólico, tomando en consideración los tiempos de incubación del boruro de hierro en la superficie de un acero AISI 1018.

Los modelos cinéticos Paraboloides, Lorentziano y Gaussiano se basan en la metodología de superficies de respuesta. Esta estrategia experimental permite estimar las condiciones óptimas de algún proceso, mediante funciones polinomiales para efectuar una aproximación práctica de la función real. Para el presente trabajo, las variables que se utilizaron para evaluar estos modelos fueron: el tiempo de tratamiento, la temperatura del tratamiento y el espesor de la capa Fe_2B formada en la superficie de un acero AISI 1018.

El modelo de mínimos cuadrados permitió encontrar la ecuación de una recta partir de los datos experimentales del tiempo de tratamiento, temperatura de exposición y el espesor de la capa formada en la superficie del acero en función de los parámetros experimentales mencionados. En adición, el modelo cinético tradicional utiliza la ley de crecimiento parabólico que describe la evolución del espesor de capa en función del tiempo de tratamiento.

La constante de crecimiento parabólico k , obtenida por el modelo cinético, permite evaluar el crecimiento de las capas Fe_2B en función de las temperaturas de tratamiento empleando una ecuación tipo Arrhenius.

El modelo que considera la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe_2B /substrato se genera a partir de un perfil de concentración de boro para una difusión controlada de Fe_2B . La concentración de boro en la capa Fe_2B depende de la posición $x(t)$ y del tiempo t , considerando que el crecimiento del boruro sobre la superficie del acero AISI 1018 obedece a ley de crecimiento parabólico $l = k\sqrt{t}$. El modelo permite estimar el coeficiente de difusión de boro en la capa Fe_2B ($D_{\text{Fe}_2\text{B}}$) en función de las temperaturas de tratamiento. El modelo se extendió para estimar los espesores de la capa Fe_2B en función del tiempo de exposición y la temperatura de tratamiento.

Finalmente, los espesores de capa Fe_2B son propuestos a partir de diagramas de contorno, que considera la temperatura de tratamiento y el tiempo de exposición. Los diagramas de contorno reflejan que el modelo que considera la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe_2B /substrato es el mejor de los seis modelos propuestos, presentando una buena estimación de los espesores de la capa Fe_2B con un error del 2.89 %, en comparación con los datos obtenidos experimentalmente.

ABSTRACT

In this work, the growth kinetics of Fe_2B layers formed at the surface of AISI 1018 borided steels was evaluated. The formation of the boride layers was carried out by means of powder pack-boriding at different temperatures and exposure times.

Six different models were used in the evaluation of the Fe_2B growth in the surface of AISI 1018 borided steel. The models (Paraboloid, Gaussian and Lorentzian) are based in the Response Surface Methodology (RSM). The fourth model, denominated kinetic model, was established considering the parabolic growth law, and taking into account the boride incubation time at the surface layer. The fifth model (least-square approach) estimated the evolution of the Fe_2B layer according to the linear regression. Finally, the sixth model was developed through the mass balance equation at the Fe_2B /substrate interface. The different models were validated for the growth kinetics of the Fe_2B layer in the range of boriding temperatures with 7 h of exposure, and the theoretical results were compared with experimental data. In addition, contour diagrams were performed from the experimental parameters of boriding temperature, exposure time and boride layer thicknesses to automate the thermochemical treatment on AISI 1018 borided steels. The diffusion model that considers the mass balance equation at the Fe_2B /substrate interface presented a good agreement with the experimental Fe_2B layer thicknesses with an error of 2.89%.

Capítulo 1

Introducción

En el presente trabajo de investigación, se realizó el tratamiento termoquímico de borurización en polvo en aceros AISI 1018 a partir de temperaturas y tiempos variables, para la formación de capas Fe_2B sobre la superficie del material. Estos aceros se usan ampliamente en la industria cuando los componentes están sujetos a desgaste, corrosión y abrasión.

El Capítulo 2 menciona el estado del arte de diferentes modelos implementados en la estimación de la cinética de crecimiento de capas duras durante el proceso de borurización.

El Capítulo 3 del presente trabajo se divide en tres secciones principales. La primera sección define el tratamiento termoquímico de borurización en polvo. La segunda y la tercera parte de este Capítulo describen las fases formadas durante el tratamiento termoquímico de borurización en aceros, los parámetros que intervienen en la cinética de crecimiento y las propiedades de las capas boruradas.

En el Capítulo 4 se describen los modelos cinéticos que son empleados para estimar la evolución de crecimiento de capas duras tipo Fe_2B sobre la superficie de un acero AISI 1018. Los modelos cinéticos de tipo Lorentziano, Gaussiano y Paraboloides se basan en la metodología de superficies de respuesta. El modelo de regresión lineal a partir de la metodología de mínimos cuadrados, el modelo cinético tradicional a partir de la ley de crecimiento parabólico, y finalmente, un modelo que considera la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe_2B /substrato. Todos ellos son abastecidos a partir de los parámetros experimentales de temperatura y tiempo de tratamiento del proceso de borurización.

Dentro del Capítulo 5 se explica el diseño experimental, el cual se dividió en tres partes. La primera parte describe el proceso de borurización en polvo de un acero AISI 1018. La segunda parte describe la preparación y caracterización de las muestras, mediante dos técnicas utilizadas ampliamente en el campo de ingeniería de superficies: la microscopía óptica, para la observación y medición de las capas boruradas y el ensayo de espectrometría de emisión óptica por post-descarga donde se determina en forma cuantitativa la presencia de elementos de aleación en las capas duras en función de la distancia medida desde la superficie del material. La tercera parte, describe la caracterización mecánica de la capa borurada en la superficie del acero AISI 1018 mediante el ensayo de microdureza Vickers, con la intención de verificar el incremento de dureza en la superficie del acero endurecido por borurización en comparación con el núcleo del acero. Los resultados y discusiones del trabajo son presentados en el Capítulo 6. Se encontró que la morfología de la capa Fe_2B es de característica aserrada en la interface de crecimiento. Asimismo, se obtuvieron las constantes de crecimiento parabólico k mediante un ajuste lineal del espesor de capa Fe_2B y la raíz cuadrada del tiempo de exposición. El modelo que considera la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe_2B /substrato se genera a partir de un perfil de concentración de boro para una difusión controlada de Fe_2B . La concentración de boro en la capa Fe_2B depende de la posición $x(t)$ y del tiempo t , considerando que el crecimiento del boruro sobre la superficie del acero AISI 1018 obedece a la ley de crecimiento parabólico $l = k\sqrt{t}$. El modelo permitió estimar el coeficiente de difusión de boro en la capa Fe_2B (D_{Fe_2B}), que fue expresado en función de las temperaturas de tratamiento. El modelo se extendió para estimar los espesores de la capa Fe_2B en función de los parámetros mencionados anteriormente. La energía de activación se determinó a través de una gráfica semilogarítmica de los coeficientes de difusión de boro en la capa Fe_2B (D_{Fe_2B}) en función del inverso de la temperatura ($1/T$).

Por otro lado se compararon los seis modelos cinéticos establecidos en el Capítulo 4, para estimar la evolución de crecimiento de capas duras tipo Fe_2B sobre la superficie de un acero AISI 1018. Los modelos o expresiones matemáticas mencionados anteriormente, fueron validados a partir del espesor de la capa borurada formada en la superficie del acero en el rango de temperaturas de borurización de 1123, 1173, 1223 y 1273 K con siete horas de exposición. Los resultados indicaron que el modelo que emplea la ecuación de balance de masa es el mejor de los seis modelos propuestos, presentando una buena estimación de los espesores de la capa Fe_2B con un error del 2.89 %, con respecto a los datos obtenidos experimentalmente.

Asimismo, la evolución de crecimiento de la capa dura tipo Fe_2B se compara a partir de cinco modelos cinéticos (Paraboloide, Lorentziano y Gaussiano) basados en la metodología de superficies de respuesta, regresión lineal (modelo cinético de mínimos cuadrados), y la ley de crecimiento parabólico (modelo cinético tradicional), tomando en consideración los tiempos de incubación del boruro de hierro en la superficie del material. Los resultados de estos modelos son representados a partir de diagramas de contorno, que consideran la temperatura de tratamiento y el tiempo de exposición. Asimismo, se ha demostrado que los diagramas de contorno, son herramientas útiles para la optimización del proceso de borurización en polvo, debido a que se puede establecer como una variable fija el espesor de capa de boruro de hierro requerido para cierta aplicación industrial, y conocer el rango de los tiempos de exposición y temperaturas de tratamiento que intervienen en el mismo.

Finalmente en el Capítulo 7 se presenta la sección de Conclusiones y Perspectivas de Trabajo, haciendo hincapié en la aplicación de los diferentes modelos cinéticos, en aceros de bajo carbono expuestos al tratamiento de borurización en polvo, lo que permite la optimización de dicho proceso de manufactura.

1.1 Justificación

Hoy en día la optimización del proceso de borurización en polvo, representa un papel importante para su aplicación en la industria de tratamientos termoquímicos, debido a que puede suplir procesos convencionales de endurecimiento superficial, al lograr mejores propiedades de resistencia a la abrasión, corrosión y desgaste por la alta dureza obtenida en la superficie del material.

El proceso de borurización en polvo tiene la ventaja de ser un proceso muy sencillo y económico, en comparación con otros procesos de endurecimiento superficial. Por ende, es de gran importancia analizar los parámetros del proceso que afectan la cinética de crecimiento de las capas boruradas tipo Fe_2B ; tales como el tiempo, la temperatura y el potencial de boro utilizado. Asimismo, la implementación de un acero al carbono representa la posibilidad de una disminución de costos por ser una opción para sustituir aceros de alta aleación.

Los espesores de las capas de boruros de hierro formados en la superficie de diferentes aceros, dependen de aplicaciones particulares. Por ejemplo, en aplicaciones de desgaste por erosión, son necesarias capas mayores a $75\mu m$, y por el contrario, capas delgadas entre 10 y $20\mu m$ de espesor son empleadas para desgaste adhesivo. Por ende, con el fin de aportar información para optimizar el proceso de borurización en polvo, se desarrolló un modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento capa/substrato, a partir de los parámetros de temperatura y tiempo de tratamiento para poder estimar el coeficiente de difusión del boro en la capa Fe_2B .

1.2 Objetivos

El objetivo general del trabajo es:

Evaluar el crecimiento de capas duras tipo Fe_2B sobre la superficie de un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro, mediante seis modelos cinéticos para la optimización del proceso de borurización en polvo bajo diferentes condiciones de tratamiento.

Los objetivos particulares que se han propuesto son los siguientes:

- a) Implementar un modelo que consideró la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe_2B /substrato a partir de los parámetros experimentales de temperatura de tratamiento y tiempo de exposición, para estimar los coeficientes de difusión de boro en la capa Fe_2B .
- b) Comparar el espesor teórico de capas duras tipo Fe_2B sobre la superficie de un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro a partir de seis modelos cinéticos que contemplen temperaturas de tratamiento y tiempos de exposición contra los datos experimentales del proceso.
- c) Evaluar el perfil de microdureza a lo largo del espesor de las capas de boruros de hierro utilizando la técnica de microindentación Vickers para determinar el gradiente de durezas desde la superficie del acero endurecido AISI 1018 en comparación con el núcleo del material.

1.3 Metodología

La metodología del presente trabajo consistió en cinco etapas:

- a) Evaluación de la cinética de crecimiento de la capa Fe_2B sobre la superficie de un acero AISI 1018 sometido al proceso de borurización en polvo, en probetas cúbicas (con dimensiones de 8 x 8 x 5 mm por lado). El proceso de borurización en polvo consistió en modificar los parámetros experimentales de tiempo de exposición (1, 3 y 5 h) y temperaturas de tratamiento (1123, 1173, 1223 y 1273 K)
- b) Medición de los espesores de capa del boruro Fe_2B sobre la superficie de un acero endurecido AISI 1018 a las temperaturas de tratamiento de 1123, 1173, 1223 y 1273 K, con tiempos de exposición de 1, 3 y 5 h por cada temperatura. Se realizaron un total de 100 mediciones del espesor de capa Fe_2B en diferentes secciones del acero AISI 1018 endurecido, para garantizar la confiabilidad de las mediciones experimentales.
- c) Implementación de un modelo cinético, que utiliza la ecuación de la balance de de masa en la interface de crecimiento Fe_2B /substrato para estimar el coeficiente de difusión de boro en la fase Fe_2B , donde el modelo matemático es extendido para determinar el espesor de la capa Fe_2B .
- d) Uso de cinco modelos cinéticos (Lorentziano, Gaussiano y Paraboloides) basados en la metodología de superficies de respuesta, regresión lineal (mínimos cuadrados), y la ley de crecimiento parabólico (modelo cinético tradicional) para estimar la evolución de crecimiento de la capa Fe_2B en función de la temperatura y tiempo del proceso de borurización.
- e) Aplicación del ensayo de microdureza Vickers a lo largo del espesor de la capa formada sobre la superficie del acero endurecido AISI 1018, con la finalidad de verificar el incremento de dureza en comparación con el substrato del acero.

Capítulo 2

Estado del arte

Uno de los primeros modelos cinéticos que contempla el crecimiento de capas boruradas en diferentes aleaciones ferrosas fue establecido por Brackman y cols., (1989). El modelo se fundamenta en una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento capa/substrato, donde la solución a dicha ecuación es proporcionada por la ley de crecimiento parabólico $u = k\sqrt{t}$, siendo u es el espesor de la capa borurada, k es la constante de crecimiento y t es el tiempo de exposición del sustrato al proceso de borurización. La ecuación de balance de masa fue definida como:

$$C_{\text{Fe}_2\text{B}} = D_{\text{Fe}_2\text{B}}(C_s - C_c) = k(C_s - \beta C_0) \quad (2.1)$$

donde: $C_{\text{Fe}_2\text{B}}$ es el perfil de concentración del boro en la capa Fe_2B , C_s es la concentración del boro en la superficie del material, C_c es la concentración del boro en la interface de crecimiento Fe_2B /sustrato, C_0 es la concentración de boro en el sustrato ($C_0 \approx 0$), β es el volumen específico entre el sustrato y la fase Fe_2B , $D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ es el coeficiente de difusión del boro en la fase Fe_2B .

Como resultado de este estudio se asume, que el crecimiento de las capas boruradas obedece a la ley de crecimiento parabólico, la difusión de boro es unidireccional (perpendicular a la superficie del espécimen), que existe un perfil lineal de concentración de boro que se produce para cada fase FeB y Fe_2B , los valores de la energía de activación son mayores en la fase FeB que en la fase Fe_2B .

El endurecimiento de aceros AISI 1045 por el proceso de borurización en pasta, ha tenido un particular interés en los últimos años. La cinética de crecimiento de las capas boruradas tipo Fe_2B y formación de las mismas con la influencia del espesor de pasta de carburo de boro, que rodea la superficie del substrato ha sido establecida por Campos y cols., (2005). El modelo matemático propuesto, establece una dirección unidireccional del boro sobre la capa borurada, donde los coeficientes de difusión del boro en la capa Fe_2B se determinaron por una ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe_2B /substrato que se establece por la siguiente ecuación:

$$(C_{iFe_2B} - \beta C_0) \frac{d\gamma}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{C_{eFe_2B} - C_{iFe_2B}}{\gamma} \quad (2.2)$$

donde: D_{Fe_2B} es el coeficiente de difusión del boro en la fase Fe_2B , β es el volumen específico entre el substrato y la fase Fe_2B , γ es el espesor de capa Fe_2B . El perfil de concentración de boro fue considerado en forma lineal en la fase Fe_2B .

Las estimaciones para el espesor de capa Fe_2B mostraron que la movilidad del boro se incrementa en función del espesor de pasta de carburo de boro (B_4C) utilizado. Para un espesor de pasta de carburo de boro (B_4C) de 5 mm, la cinética de crecimiento de la capa Fe_2B se incrementó radicalmente en comparación con los espesores de capa de 1, 2, 3 y 4 mm. Asimismo, se observó que con el espesor de capa de carburo de boro de 5 mm, la energía de activación (energía requerida para la difusión del boro sobre la capa superficial), fue menor en comparación con los otros espesores de pasta de carburo de boro utilizados.

Algunos modelos se propusieron para identificar las variables que afectan al proceso de borurización. Uslu y cols., (2007), estudiaron la evaluación de boruros formados sobre el sustrato de un acero AISI P20 sometido al proceso de borurización en caja. El modelo que propusieron tomó en cuenta la relación entre la constante k y la temperatura, que pueden ser expresados por una ecuación de tipo Arrhenius como se muestra a continuación (Uslu y cols., 2007):

$$k = A \exp(-Q/RT) \quad (2.3)$$

donde: A es una constante pre-exponencial (independiente de la temperatura), Q es la energía de activación la cual indica la cantidad de energía (J/mol) necesaria para que la difusión de boro ocurra en la superficie del espécimen, T es la temperatura del tratamiento (K) y R es la constante universal de los gases ideales (8.3143 J/mol K).

Por otro lado, se realizaron diagramas de contorno con dos propósitos fundamentales: el de estimar el espesor de capa con respecto a los parámetros del proceso y el de calcular el tiempo necesario y la temperatura indicada con la finalidad de obtener un espesor de capa, para ser útil en aplicaciones industriales. (Uslu y cols., 2007)

Se han desarrollado diversas técnicas de borurización para la reducción de boro utilizado en este proceso. Una de las más recientes, es la borurización electroquímica realizada por Kartal y cols., (2011), quienes estimaron el crecimiento de las capas boruradas en aceros de bajo carbono a través del proceso de borurización electroquímico. Se estableció un diagrama de contorno derivado de una ecuación empírica, la cual sirve para estimar los parámetros que intervienen en el proceso de borurización para aplicaciones industriales.

$$d = 10156 \sqrt{\exp\left(\frac{-20779}{T}\right) t} \quad 1123\text{K} \leq T \leq 1273\text{K} \quad (2.4)$$

d es el espesor de capa total en micrómetros, T es la temperatura de borurización en Kelvin, y t es el tiempo de exposición en segundos. Adicionalmente, observaron que con el proceso de borurización electroquímico se pueden obtener espesores de capa de $250 \pm 25 \mu\text{m}$ con sólo dos horas de exposición. Los diagramas de contorno que se proponen en este estudio, permiten la optimización del proceso de borurización electroquímico (Kartal y cols., 2011).

Diversos modelos se han utilizado para estimar el espesor de capa tipo Fe_2B , sobre aceros AISI 1018. Campos Silva y Ortiz Domínguez, (2010), determinaron la evolución de crecimiento de las capas duras tipo Fe_2B en un acero AISI 1018 sometido al proceso de borurización en pasta. Las temperaturas a las que se realizó el proceso fueron de 1123, 1173, 1223 y 1273 K, a diferentes tiempos de exposición, usando un espesor de pasta de carburo de boro (B_4C) constante de 4 mm sobre la superficie del material. Los coeficientes de difusión de boro en la capa Fe_2B fueron determinados a través de la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe_2B /substrato, asumiendo que el crecimiento de estas capas obedece a la ley de crecimiento parabólico. La ecuación para estimar los coeficientes de difusión del boro en la fase Fe_2B fue la siguiente:

$$D_{\text{Fe}_2\text{B}} = \frac{3}{8} k^2 \ln\left(\frac{t}{t_0(T)}\right) \quad (2.5)$$

$D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ es el coeficiente de difusión de boro en la fase Fe_2B , k es la constante de crecimiento parabólico, t es el tiempo de exposición, T es la temperatura del tratamiento y t_0 es el tiempo de incubación del boruro.

En este estudio, la aportación más importante en el modelo cinético es la inclusión de los tiempos de incubación del boruro Fe_2B . Del mismo modo, los resultados indican un proceso de difusión controlado. Las constantes de crecimiento y los tiempos de incubación del boruro, fueron utilizados para estimar los coeficientes de difusión de boro en la fase Fe_2B , en el rango de temperaturas de tratamiento. Asimismo, los resultados reflejan que a mayor temperatura, menor será el tiempo de incubación del boruro (Campos Silva y Ortiz Domínguez ,2010).

Capítulo 3

Marco teórico

En este Capítulo se describe el proceso termoquímico de borurización en polvo, las propiedades de los boruros de hierro, la influencia de los elementos aleantes en las capas boruradas, las ventajas y desventajas de las piezas boruradas y finalmente, las aplicaciones del acero AISI 1018 endurecido por el proceso de borurización.

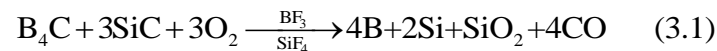
3.1 Características generales del proceso de borurización en polvo.

Este proceso consiste en introducir la pieza a borurar en un contenedor de acero inoxidable resistente al calor, sellado herméticamente, que en su interior contenga agentes borurantes sólidos. El proceso de borurización en polvo tiene la ventaja de ser un proceso muy sencillo y económico, en comparación con otros procesos de endurecimiento superficial (Von Matuschka, 1980). Además el proceso no requiere la inducción en la cámara del horno de una atmósfera inerte. Comercialmente es posible encontrar polvos de carburo de boro con las siguientes composiciones:

- 5% B_4C , 90% SiC , 5% KBF_4
- 50% B_4C , 45% SiC , 5% KBF_4
- 85% B_4C , 15% $Na_2B_4O_7$
- 95% B_4C , 5% $Na_2B_4O_7$
- 84% B_4C , 16% $Na_2B_4O_7$

donde el carburo de silicio actúa como diluyente el cual controla el flujo de boro activo; los otros compuestos actúan como activadores (substancias que inducen la reacción de boro en el substrato ferroso para la formación de una capa borurada). El espesor de la capa formada depende de cuatro factores: tiempo de tratamiento, temperatura, composición del substrato y el potencial de boro del compuesto (porcentaje en peso de boro atómico presente) (Sinha, 1991).

La reacción total que se lleva a cabo durante el proceso de borurización en polvo se muestra a continuación:



Es claro que el KFB_4 agregado como activador, no interviene en la reacción química por lo cual no aporta boro libre durante el tratamiento termoquímico. De tal forma que utilizando la ecuación (3.1), la fracción en peso de boro activo que aporta el B_4C $[f(\text{B})_{\text{B}_4\text{C}}]$, se puede estimar a través de la siguiente expresión:

$$f(\text{B})_{\text{B}_4\text{C}} = 4a_{\text{B}} / [(4a_{\text{B}}) + a_{\text{C}}] \quad (3.2)$$

donde:

a_{B} es el peso atómico del boro [10.818 g/mol], y a_{C} es el peso atómico del carbono [12.011 g/mol].

Dado que la mezcla de agente borurante contiene 5 % en peso de B_4C y su peso por unidad de área durante el empaquetamiento es W_{mezcla} [kg/m^2], el contenido de boro disponible en la mezcla del agente borurante $W(B)$ puede ser obtenido como:

$$W(B)_{mezcla} = W_{mezcla} 0.05 f(B)_{B_4C} \quad (3.3)$$

En la ecuación (3.3), se observa que W_{mezcla} está en función del espesor del agente borurante x , como se observa en la figura 3.1, por lo que, el peso de boro contenido en la capa Fe_2B [$W(B)_{Fe_2B}$], puede ser estimado a través de la ecuación (3.4):

$$W(B)_{Fe_2B} = d \rho_{Fe_2B} f(B)_{Fe_2B} \quad (3.4)$$

donde:

d es el espesor de la capa Fe_2B (medido experimentalmente) [μm]

ρ_{Fe_2B} es la densidad de la capa Fe_2B (7430 kg/m^3)

$f(B)_{Fe_2B}$ está dada por la relación:

$$f(B)_{Fe_2B} = a_B / (2a_{Fe} + a_B) \quad (3.5)$$

a_{Fe} es el peso atómico del hierro (55.847 g/mol)

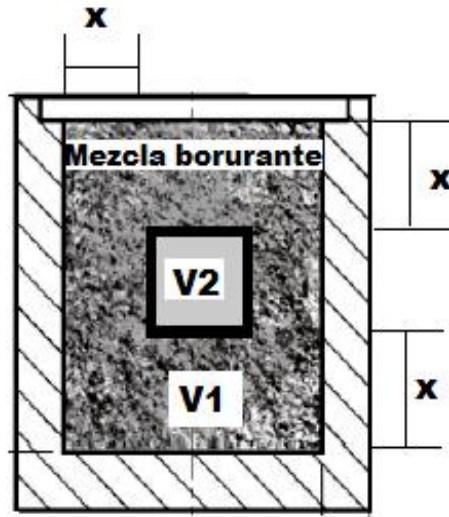


Figura 3.1 Representación esquemática del volumen de mezcla borurante durante el proceso termoquímico (Hernández Sanchez, 2011).

El peso de la mezcla borurante por unidad de area W_{mezcla} [kg/m^2] queda definido por la relación:

$$W_{mezcla} = \left(\frac{\text{Peso de la mezcla}}{V_T} \right) x \quad (3.6)$$

$$W_{mezcla} = \rho_{mezcla} x \quad (3.7)$$

ρ_{mezcla} es la densidad de la mezcla borurante [$1243.5 \text{ kg}/\text{m}^3$], V_T es el volumen que ocupa la mezcla borurante dentro del contenedor [m^3], x es el espesor del agente borurante [m].

3.2 Propiedades físicas, químicas y mecánicas de los boruros de hierro.

La estructura de un boruro (Ramírez Sandoval, 2006) está determinada por el tamaño relativo de los átomos de boro y los del metal en que se difunde, así como su fuerte tendencia a combinarse entre ellos. El boro es altamente soluble en metales que tienen un volumen atómico pequeño, tales como materiales aleados con hierro o hierro puro.

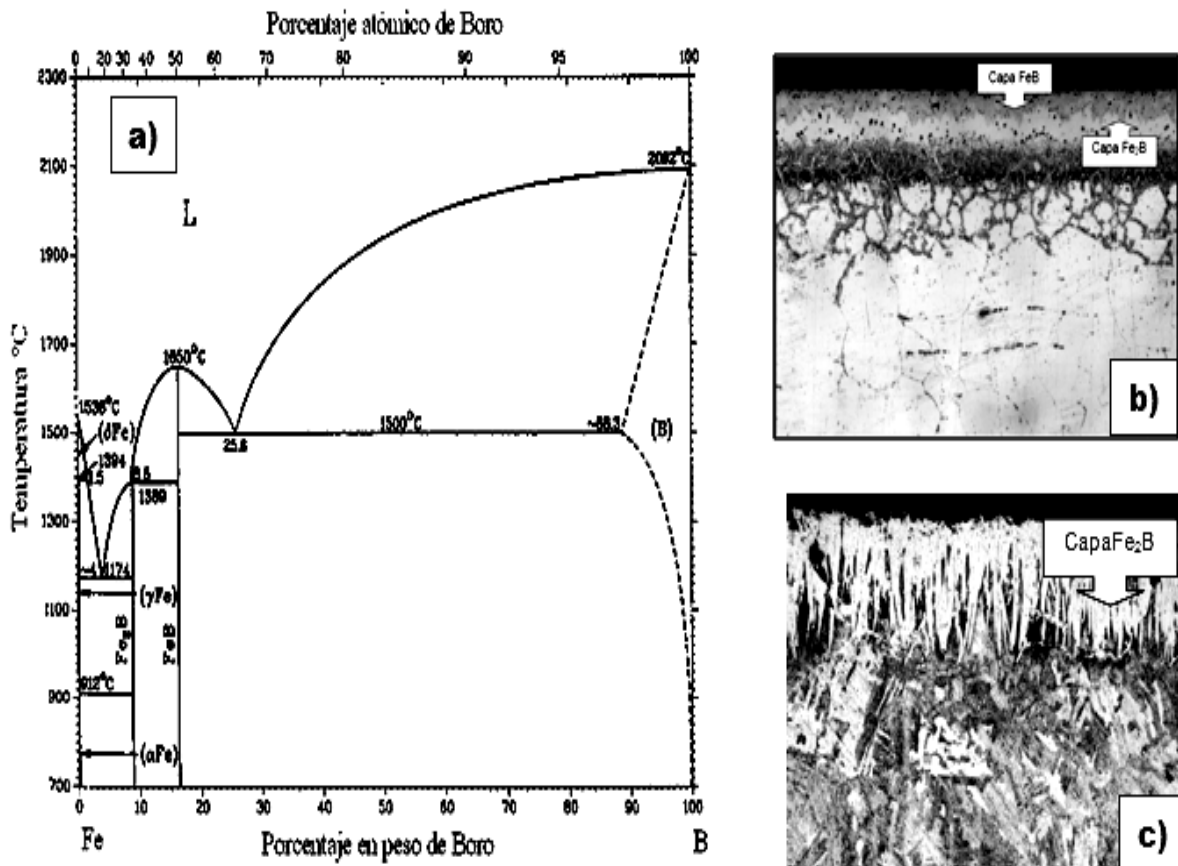


Figura 3.2 a) Diagrama de fases hierro-boro, b) Micrografía de un acero AISI 304 sometido al proceso de borurización en polvo, se observa una capa bifásica (FeB/Fe₂B), c) Acero AISI 1018 borurizado con la formación de una capa Fe₂B.

De acuerdo al diagrama de fases hierro-boro (figura 3.2 a), se presentan dos tipos de boruros: FeB y Fe_2B (figura 3.2 b), con un porcentaje de peso en boro de 16.23 y 8.83 % respectivamente. La capa monofásica consiste en Fe_2B , mientras que la bifásica está compuesta por una fase exterior oscura de FeB y una fase interior brillante de Fe_2B .

La capa que resulta más interesante es la Fe_2B (ver figura 3.3) que presenta una morfología de diente de sierra debido a la dirección de difusión preferente. La fase FeB (ver figura 3.4), rica en boro, se considera indeseable, entre otras cosas porque es más frágil.

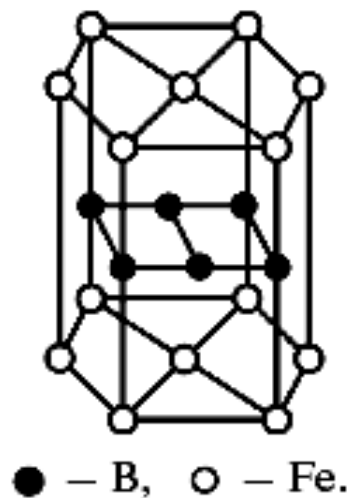


Figura 3.3 Estructura cristalina del boruro de hierro Fe_2B . (Pomel'nikova y cols., 2011)

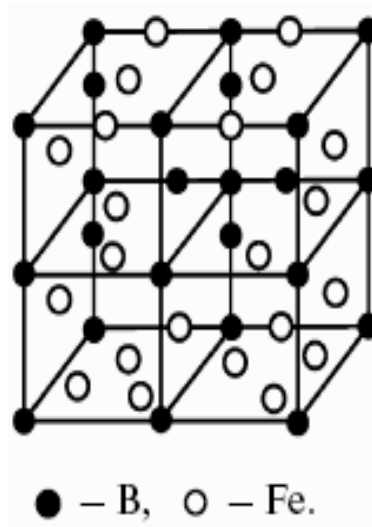


Figura 3.4 Estructura cristalina del boruro de hierro FeB. (Pomel'nikova y cols., 2011)

Puesto que ambas capas se forman bajo esfuerzos de tensión (FeB) y compresión residual (Fe_2B), es habitual la formación de grietas en los alrededores de la interface FeB/ Fe_2B . Estas grietas pueden llevar a fracturas (provocadas por la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica ¹ de ambas fases que generan esfuerzos residuales de compresión y tensión durante el crecimiento de los boruros) cuando se aplica un esfuerzo mecánico, o incluso llegar a la fractura cuando un componente está sometido a un choque térmico o mecánico, por lo tanto, debe evitarse o minimizarse la formación de la fase FeB.

Los boruros de hierro son propensos a generar alta porosidad a elevadas temperaturas de tratamiento, esto se debe a que el oxígeno, presente en la atmósfera de tratamiento, reacciona con la composición de pasta B_4C , formando CO y un óxido que obstaculiza el proceso de borurización, consumiendo el boro activo en la forma B_2O_3 (Meléndez y cols., 1997). En la tabla 3.1 se describen otras propiedades químicas y mecánicas de los boruros de hierro.

¹Tabla 3.1 Propiedades químicas y mecánicas de los boruros de hierro.

(Von Matuschka, 1980)

Propiedades	FeB	Fe ₂ B
Densidad (g/cm ³)	6.75	7.43
Coefficiente de expansión térmica (ppm/K)	23 en un rango de 473 a 873 K	7.65 - 9.2 en un rango de 373 y 1073 K
Microdureza (HV)	1900 a 2200	1800 a 2000
Módulo de elasticidad (GPa)	590	285 a 295
Resistencia a la fatiga	-----	Puede incrementar un 33% para capas con espesores mayores a 40 μm (p.e. de 185 a 245 N/mm ²)
Estructura Cristalina	Ortorrómica con 4 átomos de Fe y 4 átomos de B por celda.	Tetragonal centrada en el cuerpo con 8 átomos de Fe y 4 átomos de B por celda.
Otros	Incrementan la resistencia a la corrosión en materiales ferrosos sometidos a medios alcalinos y ácidos no oxidantes. Resistencia al desgaste por su baja tendencia para difundirse en frío y a su elevada dureza.	

¹ El coeficiente de expansión térmica de la fase FeB es aproximadamente tres veces más alto en comparación con el coeficiente de la fase Fe₂B ($23 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ versus $7.85 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$).

Martini y cols., (2004), muestran un estudio de las tres etapas de crecimiento de los boruros de hierro sobre la superficie de un hierro puro: a) generación de cristales en forma de aguja de Fe_2B (figura 3.5 a), que crean una pequeña capa superficial con cristales orientados en diferentes direcciones, b) existe un incremento en el número de cristales Fe_2B (figura 3.5 b), que comienzan a estar en contacto con cristales adyacentes, por consiguiente, son forzados a crecer dentro del sustrato conservando su forma de aguja, c) por último, aumenta el número de cristales que permite desarrollar una dirección preferencial de crecimiento $[0\ 0\ 1]$ en el eje perpendicular a la superficie del sustrato (figura 3.5 c).

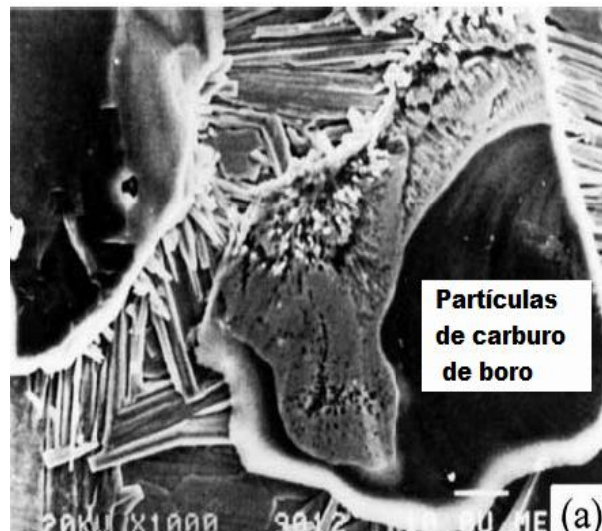


Figura 3.5 a) Imagen de SEM que muestra cristales B_4C (zonas oscuras) sobre el hierro y de cristales aciculares del crecimiento de Fe_2B sobre la superficie del metal a partir de las zonas de contacto del carburo metálico. (Martini y cols., 2004)

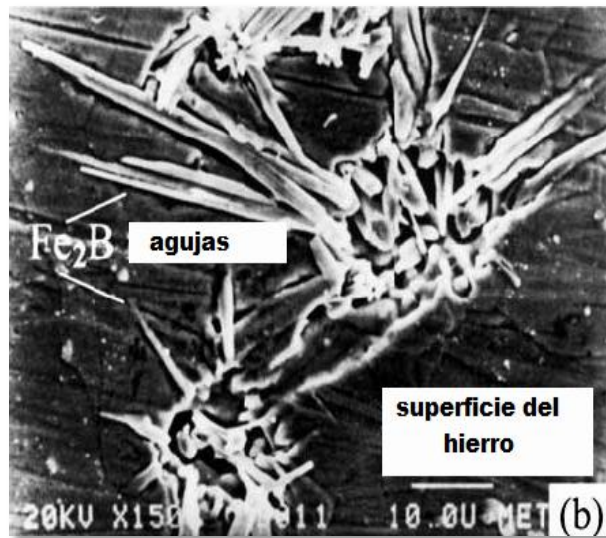


Figura 3.5 b) Se muestran los detalles de los cristales Fe_2B en (a); después de la eliminación de las partículas del carburo de boro. (Martini y cols., 2004)

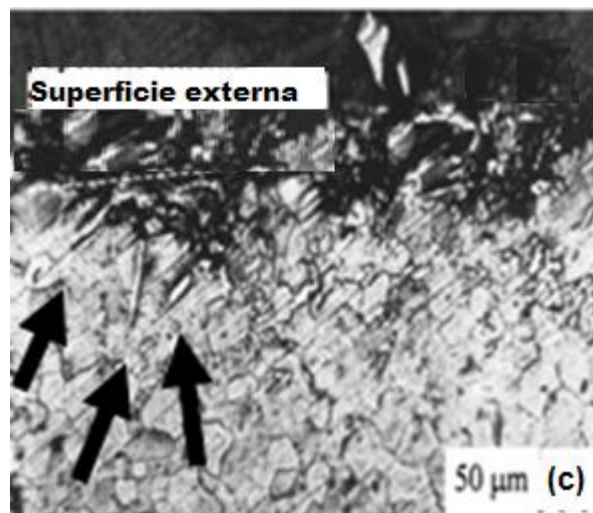


Figura 3.5 c) Metalografía de un corte de la sección transversal del espécimen que muestra: 1) cavidades en la superficie debido a la borurización del hierro y a la posterior eliminación de los productos de reacción y 2) algunos cristales Fe_2B (flechas negras) creciendo en el interior del sustrato de hierro. (Martini y cols., 2004)

Por otro lado, durante el proceso de difusión se puede presentar la fase Fe_3B , que es un compuesto binario hierro-metaloide que cristaliza en dos fases: tetragonal centrada en el cuerpo (bct- Fe_3B) y el ortorrómbico(o- Fe_3B). En la Tabla 3.2 se presentan algunos datos cristalográficos de la fase Fe_3B .

Tabla 3.2 Información cristalográfica del boruro de hierro Fe_3B .

o-Fe_3B	t-Fe_3B
Parámetros de red	Parámetros de red
a= 0.5428 nm	a= 0.8655 nm
b= 0.6699 nm	b= 0.4297 nm
c= 0.4439 nm	
Estructura tipo	Estructura tipo
CFe_3	Ni_3P
Símbolo de Pearson	Símbolo de Pearson
oP16	tI32
Grupo Espacial	Grupo Espacial
Pnma	I4

La fase Fe_3B no se presenta como una capa sino que se encuentra puntualmente distribuida en la fase Fe_2B . El gran interés de estudio de la fase Fe_3B radica en las aplicaciones que tiene la fase meta-estable bct- FeB ya que posee propiedades magnéticas (Kong y Li, 1997).

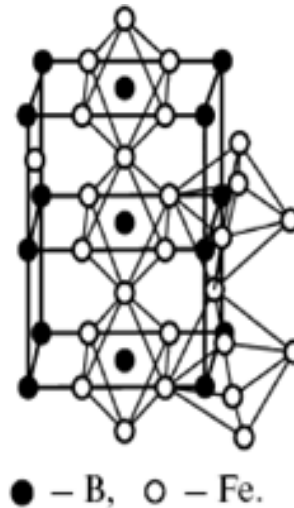


Figura 3.6 Estructura cristalina del boruro de hierro Fe_3B . (Kong y Li., 1997)

Todas las fases Fe_3B están divididas en dos estructuras que son meta-estables a baja temperatura y sus estructuras cristalinas han sido completamente estudiadas. La fase Fe_3B ortorrómbica se cree que es menos estable que la fase tetragonal. La estructura bct- Fe_3B es considerada como empaquetada debido al alto número de coordinación presente en las celdas unitarias (Kong y Li, 1997).

En otro estudio realizado por Pomel'nikova y cols., (2011), proponen que la fase FeB_2 es la fase intermedia en la formación de boruros. Por otro lado, se considera que durante la formación de FeB_2 , FeB es la composición intermedia entre las fases $\alpha\text{-Fe}$ y FeB_2 . También existe la opinión de que la composición de las fases intermedias puede variar en un amplio rango.

La validez de todas estas sugerencias es dudosa, ya que hasta la fecha no existen datos confiables sobre las estructuras de las fases, sobre la base de hierro enriquecido con boro y en las transformaciones estructurales que se producen en los boruros de FeB_2 y FeB , ya que en la región de altas temperaturas están ausentes. En la figura 3.8 se muestra la alternancia de los planos atómicos de la estructura Fe_2B , FeB , Fe_3B y FeB_2 .

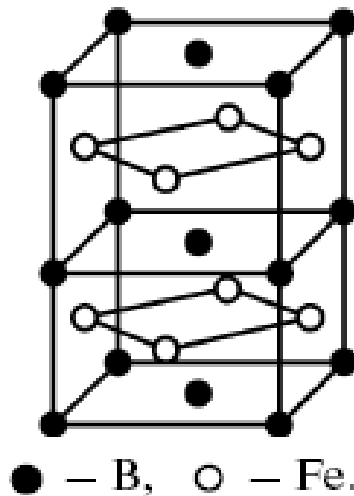


Figura 3.7. Estructura cristalina del boruro de hierro FeB_2 . (Pomel'nikova y cols., 2011)

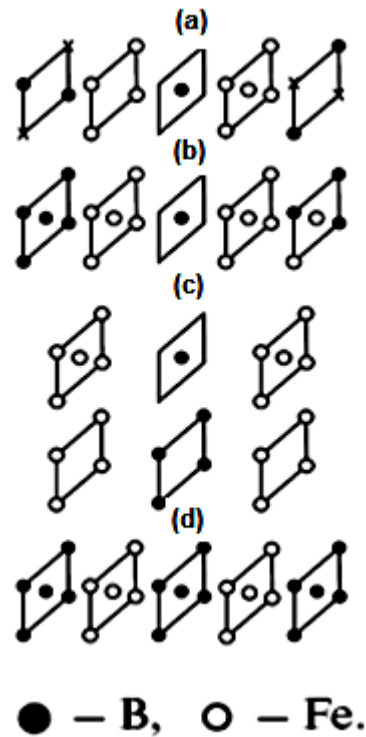


Figura 3.8 Alternancia de los planos atómicos de la estructura: a) Fe_2B , b) FeB , c) Fe_3B y d) FeB_2 . (Pomel'nikova y cols., 2011)

3.3 Influencia de los elementos aleantes en la borurización.

A continuación, se muestran los efectos de los elementos de aleación en el crecimiento de las capas boruradas en materiales ferrosos:

- Carbono: Si el contenido de carbono en el sustrato es muy alto, el espesor de las capas tiende a reducirse debido a que los átomos de carbono no se difunden en las fases boruradas por lo que tienden a dirigirse hacia la matriz del sustrato, formando así una zona de difusión justo por debajo de la capa.
- Cromo: Un incremento en el contenido de cromo, resulta en un decremento en el espesor de la capa, así como en la estructura aserrada de la misma.

- Tungsteno, Molibdeno, Vanadio: Al incrementarse las concentraciones de estos elementos aleantes, se produce una reducción en el espesor de la capa borurada y en la estructura aserrada de la misma.
- Manganeso, Níquel: Estos elementos difícilmente influyen en el crecimiento de la capa. Sin embargo, se puede esperar una caída en el grado de aserración cuando se encuentran presentes en altas concentraciones.

3.4 Ventajas y desventajas de las piezas endurecidas por el proceso de borurización.

Una de las ventajas de las piezas boruradas, es que alcanzan grandes valores de dureza alrededor de 2000 HV para Fe_2B , las cuales representan un valor mayor comparadas con tratamientos tales como la carburización o nitruración. La morfología aserrada de la capa de boruro de hierro ayuda significativamente a incrementar la adherencia de la fase sobre el substrato del material. La combinación de un bajo coeficiente de fricción y una alta dureza contribuyen a combatir la abrasión, oxidación, adhesión y fatiga en la superficie de la pieza.

La desventaja de las piezas boruradas, es que con el aumento de la dureza y con la presencia de una morfología plana en la interface boruro/substrato, la adherencia de las capas tiende a disminuir. Las propiedades de fatiga bajo cargas elevadas (2000 N) de piezas boruradas son muy pobres comparadas con la de los aceros cementados y nitrurados. Por ende, el tratamiento de borurización de los engranes se limita a diseños en los que las cargas transversales sobre los dientes son mínimas.

3.5 Aplicaciones del acero AISI 1018 endurecido por el proceso de borurización.

Siendo el acero AISI 1018 un material susceptible a ser endurecido por el proceso de borurización, es factible utilizarlo dentro de la industria automotriz, la industria cementera, la industria azucarera; en piezas tales como engranes, pernos, ejes, flechas, tensores, espárragos, sinfines, piñones y diversos elementos de maquinaria. En la figura 3.9 se muestran los elementos mencionados anteriormente.

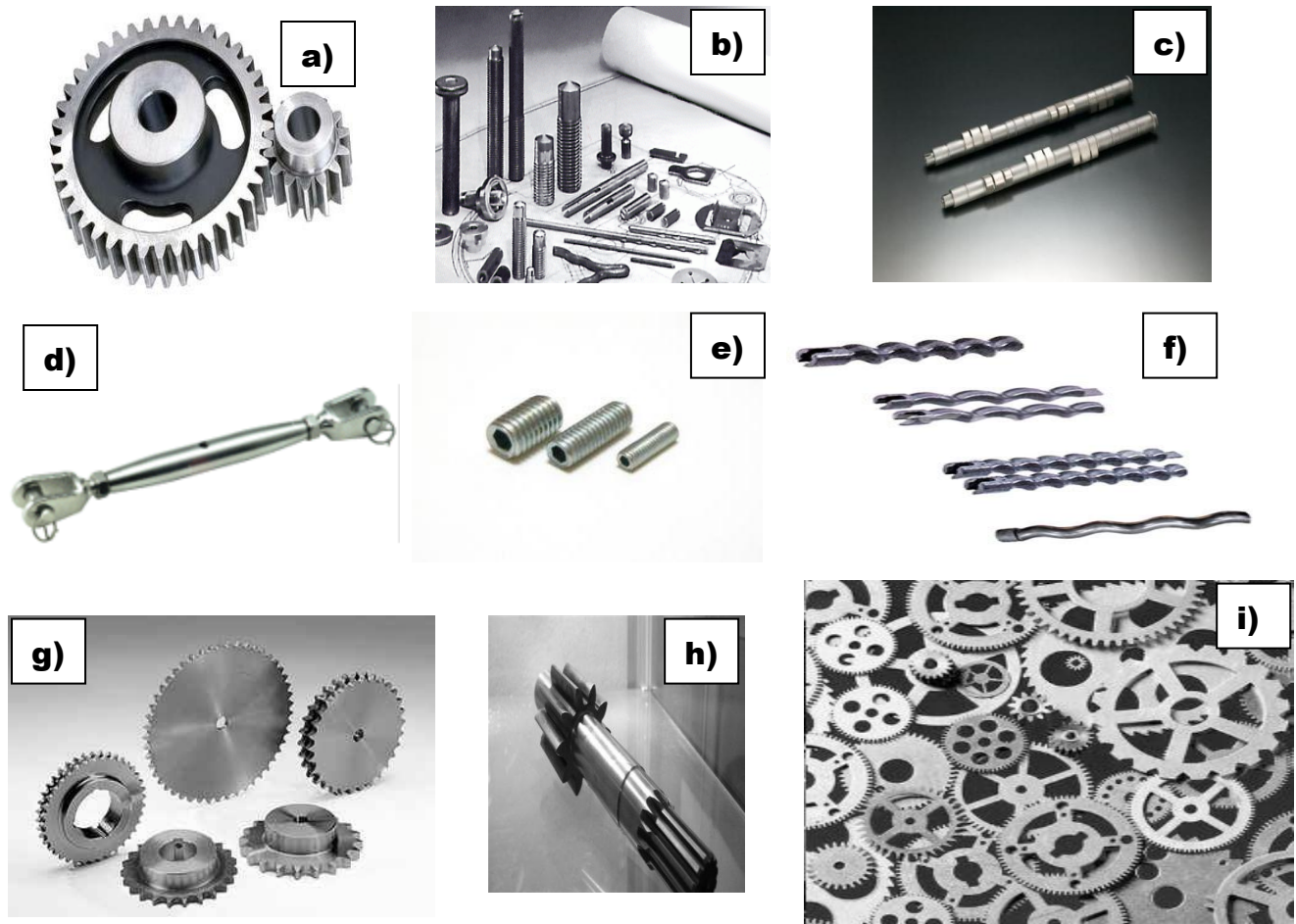


Figura 3.9 Aplicaciones del acero AISI 1018 endurecido a) engranes, b) pernos, c) ejes, d) tensores, e) espárragos, f) sinfines, g) piñones, h) flechas, i) diversos elementos de maquinaria.

Capítulo 4

Modelos cinéticos que intervienen en la evolución de crecimiento de capas duras tipo Fe_2B

En este Capítulo se describen los modelos cinéticos que son empleados para estimar la evolución de crecimiento de capas tipo Fe_2B sobre la superficie de un acero AISI 1018. Los modelos cinéticos (Lorentziano, Gaussiano y Paraboloides) se basan en la metodología de superficies de respuesta, un modelo de regresión lineal a partir de la metodología de mínimos cuadrados, el modelo tradicional a partir de la ecuación de crecimiento parabólico (modelo cinético tradicional), y finalmente, un modelo que considera la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe_2B /substrato.

4.1 Generalidades.

Sen y cols., (2005), endurecieron por el proceso de borurización en sales aceros AISI 5140, AISI 4340 y AISI D2. Por otro lado, también realizó la comparación contra cuatro modelos cinéticos (Paraboloides, Gaussiano, Lorentziano y tradicional), basados en la metodología de superficies de respuesta, para estimar el crecimiento de las capas boruradas sobre estos aceros. Asimismo, con los parámetros de los espesores de las capas boruradas, la temperatura de tratamiento y el tiempo de exposición, realizó diagramas de contorno para la optimización del proceso de borurización. Los resultados de las ecuaciones matemáticas de los modelos cinéticos (Paraboloides, Gaussiano, tradicional y Lorentziano) que fueron usados para estimar el espesor de la capa borurada, dependen de los parámetros del proceso (tiempo de exposición, temperatura de tratamiento), estos modelos muestran buenos resultados comparados con los datos experimentales del proceso.

Genel y cols., (2002), desarrollaron un modelo matemático para estimar los espesores de las capas boruradas mediante el uso de redes neuronales, sometido al proceso de borurización en polvo sobre un acero AISI W1. Del mismo modo, Genel y cols., (2002), realizaron también una comparación de los datos obtenidos a través de la red neuronal contra tres modelos cinéticos (Paraboloide, Gaussiano y Lorentziano), concluyendo que el modelo de redes neuronales presenta un error relativamente bajo en comparación con los otros modelos cinéticos; obtuvo un error relativo de 4.9% para el modelo que utiliza redes neuronales, 10.5 % para el modelo Gaussiano, 20% para el modelo Lorentziano y 28 % para el modelo paraboloide. Este estudio ha demostrado la capacidad de una red neuronal para estimar el espesor de la capa de boruro con una alta precisión, aproximadamente del 95%. Se observó que la red neuronal es superior al método de regresión lineal, debido a que la red neuronal es dinámica, es decir, es capaz de estar cambiando constantemente para adaptarse a nuevas condiciones del proceso.

4.2 Introducción a la metodología de superficies de respuesta.

Los orígenes de la metodología de superficies de respuesta (RSM, por sus siglas en inglés) se remiten al trabajo de Box y cols., (1951); pero ha sido durante los últimos 20 años en que dicha metodología ha tenido un desarrollo considerable tanto en aspectos teóricos como aplicaciones en casos reales. Inicialmente, esta metodología tuvo un considerable éxito en la industria química y últimamente, ha encontrado amplia aplicación en procesos de fabricación de semiconductores, aparatos electrónicos, maquinado, corte de metal y procesos de ensamble.

La presentación de esta metodología es una estrategia de experimentación secuencial y modelación que permite estimar las condiciones óptimas de operación de un proceso, y mejorar significativamente su resultado en cuanto a costos, tiempo, eficiencia, productividad y cumplimiento de especificaciones. La superficie de respuesta permite que el investigador inspeccione de manera visual, la respuesta promedio para cierta zona de los niveles de los factores de interés, y evaluar su sensibilidad a dichos factores. La estrategia de análisis supone que el promedio (media) de la variable respuesta está en función de los niveles cuantitativos representados por los factores x_1, x_2, \dots, x_k . Los modelos polinomiales son los más utilizados para efectuar una aproximación práctica a la función de respuesta real. Los paquetes computacionales desarrollados hasta el momento (por ejemplo Sigmaplot, Minitab) permiten analizar fácilmente y en forma gráfica, modelos polinomiales de primer orden (efectos lineales y de interacción) y segundo orden (efectos lineales, cuadráticos y de interacción). La representación matemática de estos modelos puede ser de diversas formas (Montgomery, 2008).

Un modelo de primer orden (lineal) sin interacciones o productos cruzados es:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + e \quad (4.1)$$

donde: y es la variable respuesta, β_0 representa el valor medio de la respuesta (y) cuando la variable explicativa (X_i) vale cero, β_i representa el incremento de la respuesta media (y) cuando la variable explicativa (X_i) aumenta en una unidad y e es el error observado en la respuesta (y).

El modelo lineal de primer orden con interacciones:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} X_i X_j + e \quad (4.2)$$

y es la variable respuesta, X_1, X_2, \dots, X_k son las variables de entrada, las cuales influyen en la respuesta y ; β_0 es un término independiente de la ecuación de regresión; β_i ($i = 1, 2, \dots, k$) es un término lineal de la ecuación de regresión; β_{ij} ($i = 1, 2, \dots, k, j = 1, 2, \dots, k$) es un término interactivo de la ecuación de regresión y e es el error observado en la respuesta y .

Y el modelo cuadrático o de segundo orden es:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + e \quad (4.3)$$

y es la variable respuesta, X_1, X_2, \dots, X_k son las variables de entrada, las cuales influyen en la respuesta y , β_0 es un término independiente de la ecuación de regresión; β_i ($i = 1, 2, \dots, k$) es un término lineal de la ecuación de regresión; β_{ii} ($i = 1, 2, \dots, k$) término de segundo orden de la ecuación de regresión; β_{ij} ($i = 1, 2, \dots, k, j = 1, 2, \dots, k$) es un término interactivo de la ecuación de regresión y e es el error observado en la respuesta y .

Cuando se trabaja con dos factores y se utiliza el modelo lineal ajustado de primer orden, la superficie de respuesta y sus curvas de nivel, que son las líneas con valores iguales de respuesta, se pueden representar con las siguientes gráficas tomadas de un ejemplo de un proceso termoquímico de borurización (figura 4.1) donde los factores son temperatura, tiempo de exposición, siendo la variable de respuesta el espesor de capa del boruro de hierro.

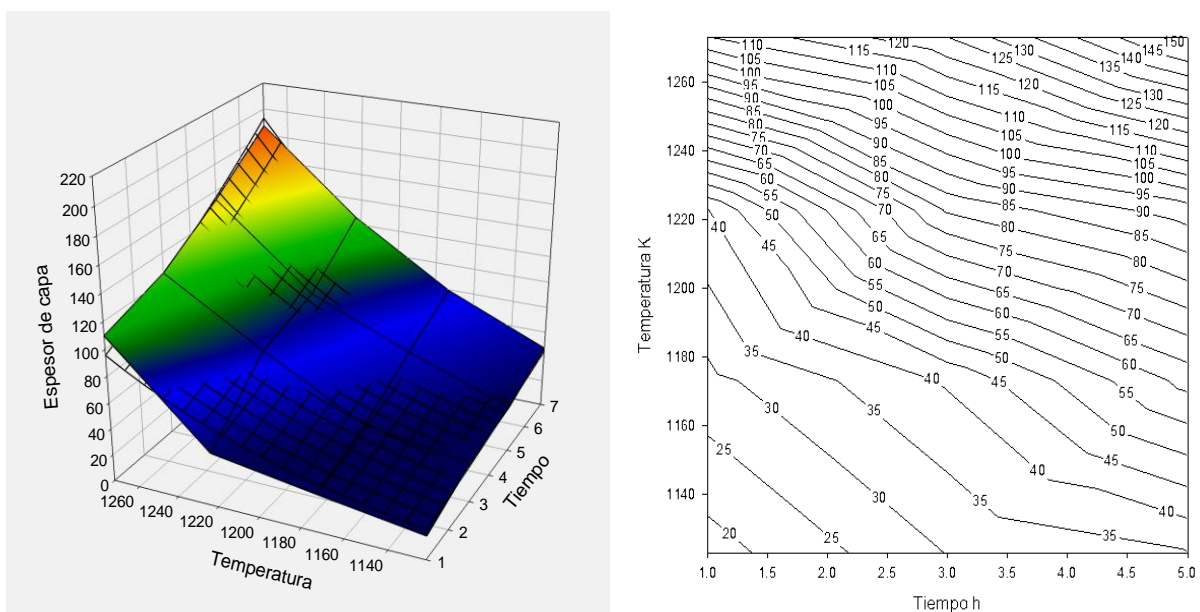


Figura 4.1 Esquema de un diagrama de contorno.

La existencia de gráficas de contorno no está limitada a tres dimensiones a pesar de que en el caso en que haya más de tres factores de influencia, no es posible la representación geométrica. No obstante, el hecho de poder representar gráficas de contorno para problemas en que haya dos o tres factores, permite visualizar más fácilmente la situación general.

4.3 Modelo Paraboloides.

Los paraboloides se obtienen cuando en la ecuación reducida aparecen dos términos de segundo grado y un término de primer grado. Es decir, dos de las variables aparecen elevadas al cuadrado y la otra parece como exponente uno.

La ecuación matemática para este modelo es la siguiente:

$$y = y_0 + a + bt + ct^2 + dT^2 \quad (4.4)$$

donde:

y es la variable respuesta (espesor de la capa borurada); y_0, a, b, c y d son valores específicos constantes de las ecuaciones a estimar que dependen de las condiciones del proceso de borurización; t es el tiempo de exposición del tratamiento y T es la temperatura del tratamiento.

4.4 Modelo Lorentziano.

El modelo Lorentziano es un modelo multivariable no lineal, este modelo puede describir el desarrollo de raíces y de todas las fases diversas.

$$d = \frac{a}{\left[1 + \left(\frac{t - x_0}{b}\right)^2\right] \left[1 + \left(\frac{T - y_0}{c}\right)^2\right]} \quad (4.5)$$

d es la variable respuesta (espesor de la capa borurada), x_0, y_0, a, b y c son valores específicos constantes de las ecuaciones a estimar que dependen de las condiciones del proceso de borurización, t es el tiempo de exposición del tratamiento y T es la temperatura del tratamiento.

4.5 Modelo Gaussiano.

Es un modelo de regresión que es aplicado para la aproximación de una superficie de respuesta. El modelo Gaussiano es flexible y capaz de modelar funciones complejas, como la oposición a la forma restrictiva de los modelos polinomiales. Como resultado, el modelo Gaussiano, generalmente, logra una alta precisión de aproximación de la superficie de respuesta, proporcionando así, una gran oportunidad para identificar el grado óptimo del proceso.

La ecuación que representa a este modelo es el siguiente:

$$d = a \exp\left\{-\frac{1}{2} \left[\left(\frac{t-x_0}{b}\right)^2 + \left(\frac{T-y_0}{c}\right)^2 \right]\right\} \quad (4.6)$$

donde: d es la variable respuesta (espesor de la capa borurada), $x_0, y_0, a, b,$ y c son valores específicos constantes de las ecuaciones a estimar que dependen de las condiciones del proceso de borurización, t es el tiempo de exposición del tratamiento y T es la temperatura del tratamiento.

4.6 Modelo por mínimos cuadrados.

Este método nos permite encontrar la ecuación de una recta a partir de los datos experimentales. Es decir, utilizando solamente las mediciones experimentales, se obtendrá la pendiente y la ordenada al origen de la recta que mejor ajuste a tales mediciones. El significado de mínimos cuadrados consiste en obtener la recta que ajuste a una serie de datos numéricos, con la condición que la suma de los cuadrados de los residuos sea la mínima posible. Entendiendo por residuos la distancia vertical del punto ajustado al punto real.

El método más simple de ajustar una curva a un conjunto de datos es el de trazar los puntos y unirlos con una línea recta. Aunque esta es una alternativa válida y se utiliza cuando se requiere hacer estimaciones rápidas, los resultados son dependientes, desde un punto de vista subjetivo, de la persona que traza la recta. Para quitar esta dependencia se usa regresión lineal o mínimos cuadrados.

El ejemplo más simple de una aproximación por mínimos cuadrados es el ajuste de una línea recta a un conjunto de parejas de datos observados $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ La expresión matemática de una recta es:

$$y = Ax + B + R \quad (4.7)$$

donde:

A y B son coeficientes que representan la intersección con el eje de la abscisa y la pendiente, respectivamente y R es el error o residuo entre el modelo y las observaciones, que se pueden representar.

El método de mínimos cuadrados determina los valores de los parámetros A y B de la recta que mejor se ajusta a los datos experimentales. La ecuación de la pendiente, A , y la ordenada al origen B , están dadas por las ecuaciones 4.8 y 4.9. (Montgomery, 2008).

$$A = \frac{n(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{n(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2} \quad (4.8)$$

$$B = \frac{(\sum y_i) - A(\sum x_i)}{n} \quad (4.9)$$

donde: n es el número de medidas y \sum representa la suma de todos los datos experimentales.

Al obtener los valores de la pendiente y de la ordenada al origen, se puede escribir la ecuación de la recta en forma usual para el proceso de borurización como se muestra a continuación:

$$y = ax + b \quad (4.10)$$

y representa el espesor de la capa borurada, y x es el tiempo de exposición del material expuesto al tratamiento de borurización.

4.7 Modelo tradicional.

Es un modelo que se rige a partir de la ley de crecimiento parabólico, es una ecuación cinética universal, y puede aplicarse a diferentes procesos en donde haya fenómenos de transferencia de masa.

La ecuación que representa a este modelo es la siguiente:

$$d^2 = k t \quad (4.11)$$

donde:

$d^2 =$ es el cuadrado del espesor de capa (μm^2)

$k =$ es la constante de crecimiento parabólico ($\mu\text{m s}^{-1/2}$)

$t =$ tiempo (s) de exposición en que se lleva a cabo el tratamiento de borurización.

4.8 Modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa.

El modelo considera un sistema en el que se agrega soluto a la superficie de una aleación de dos fases con una composición de C_0 . Conforme el boro es añadido a la superficie, éste es utilizado para convertir la fase de Fe en Fe_2B debido a que el boro penetra en la superficie de la muestra sin flujo hacia el exterior. La distribución de la concentración de boro a lo largo de la profundidad de la superficie de la muestra se ilustra en la figura 4.2. El término C_{ads}^B es la concentración de boro efectiva o la concentración de boro adsorbida.

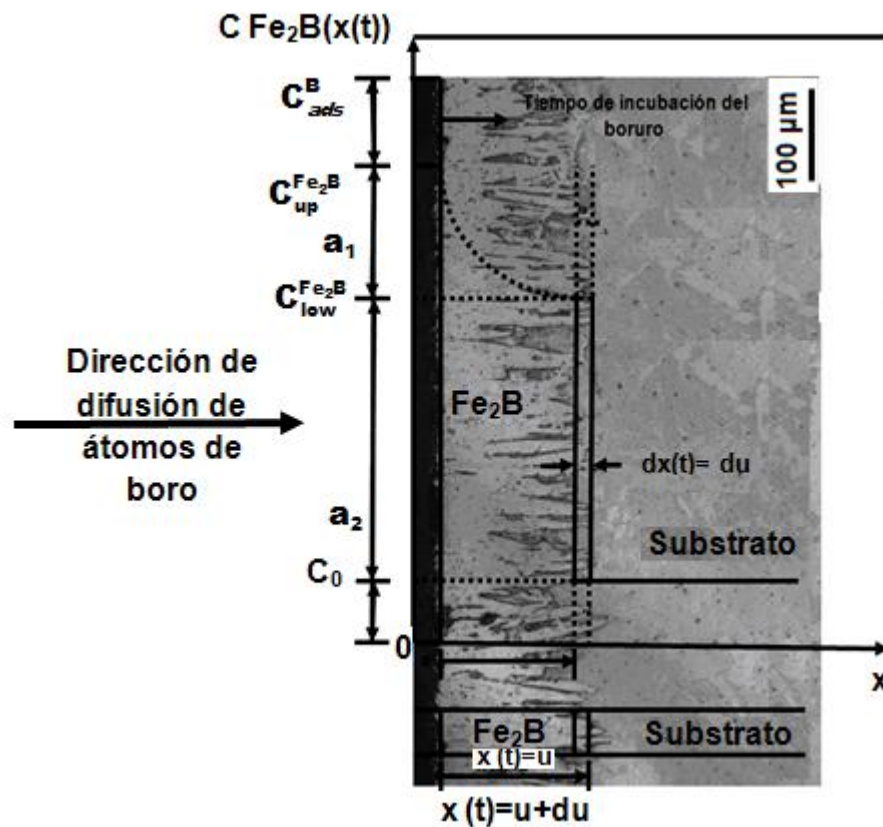


Figura 4.2 Perfil de concentración de boro para una difusión controlada de Fe_2B en una aleación de dos fases inicialmente homogénea. El área oscura indica la cantidad de boro necesario para que la fase Fe_2B avance du .

Del mismo modo, algunos supuestos se consideran para el modelo de difusión:

- (I) La profundidad del perfil de la concentración de boro $C_{\text{Fe}_2\text{B}}[x(t), t]$ en la fase Fe_2B (Figura 4.2) depende de la posición $x(t)$, donde x es la distancia y t es el tiempo de exposición.
- (II) La cinética de crecimiento es controlada por la difusión de boro en la capa Fe_2B .
- (III) El crecimiento de la capa de boruro se produce como consecuencia de la difusión de boro perpendicular a la superficie de la muestra.
- (IV) Las concentraciones de boro en las interfaces de crecimiento son constantes durante el tratamiento.
- (V) Las diferencias en el volumen específico por átomo disuelto para la fase Fe_2B son completamente acomodados en la dirección de difusión.
- (VI) La influencia de los elementos aleantes en la cinética de crecimiento de las capas no son considerados.
- (VII) La nucleación del boruro de hierro Fe_2B se genera después de un cierto tiempo de incubación.
- (VIII) La capa de boruro es delgada en comparación con el espesor de la muestra.
- (IX) Se asume una morfología plana para la interface Fe_2B /substrato.
- (X) El cambio de volumen durante la transformación de fase Fe_2B no es considerado
- (XI) Las concentraciones de boro en la capa de boruro no varían con el tiempo de exposición de la muestra al proceso termoquímico.
- (XII) Una temperatura uniforme es asumida a través de la muestra.

La difusión en estado sólido del boro atómico en el sustrato Fe se asume que obedece a la segunda ley de Fick, dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_{\text{Fe}_2\text{B}} [x(t), t] = D_{\text{Fe}_2\text{B}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_{\text{Fe}_2\text{B}} [x(t), t] \quad (4.12)$$

En el que $D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ denota el coeficiente de difusión del boro en la fase Fe_2B , y $C_{\text{Fe}_2\text{B}} [x(t), t]$ es la profundidad del perfil de la concentración del boro para la fase Fe_2B en una posición x , después de un tiempo de exposición t a una temperatura de tratamiento T .

Una solución general de la ecuación (4.12) es dada por la ecuación (4.13) propuesta por Kirkaldy, (1973):

$$C_{\text{Fe}_2\text{B}} [x(t), t] = A + B \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_{\text{Fe}_2\text{B}} t}} \right) \quad (4.13)$$

donde: $\operatorname{erf} \left(x / \sqrt{4D_{\text{Fe}_2\text{B}} t} \right)$ es el error de la función de Gauss, A y B son constantes que dependen de las condiciones iniciales y de frontera del proceso de borurización.

La ecuación (4.13) se somete a las siguientes condiciones iniciales y de frontera propuestas de la figura 4.2:

$$\text{Condición inicial: } t = 0, \text{ para } x, C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x, 0) = C_0, C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x, 0) = C_0 \quad (4.14)$$

Las condiciones de frontera del problema son establecidas como:

$$C_{\text{Fe}_2\text{B}} \{x [t = t_0 (T)] = 0, t_0 (T)\} = C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}}, \text{ para } C_{\text{ads}}^{\text{B}} > 59.8 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$$

$$C_{\text{Fe}_2\text{B}} [x(t = t) = u, t] = C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}}, \text{ para } C_{\text{ads}}^{\text{B}} < 59.8 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$$

$C_{up}^{Fe_2B}$ es el límite superior de la concentración de boro en la fase Fe_2B (9 wt.% B),
 $C_{low}^{Fe_2B}$ es el límite inferior de la concentración de boro en la fase Fe_2B (8.83 wt.% B), t
es el tiempo de tratamiento y $t_0(T)$ es el tiempo de incubación del boruro de hierro
 Fe_2B .

Teniendo en cuenta lo anterior, la profundidad del perfil de concentración de boro
para la fase Fe_2B se expresa de la siguiente forma:

$$C_{Fe_2B} [x(t), t] = C_{up}^{Fe_2B} + \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{\text{erf} \left\{ \frac{k_{Fe_2B} \{1 - [t_0(T)/t]^{1/2}\}}{\sqrt{4D_{Fe_2B}}} \right\}} \text{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_{Fe_2B} t}} \right) \quad (4.15)$$

El crecimiento de la capa borurada Fe_2B se rige por la Ley de crecimiento parabólico
 $u = k_{Fe_2B} [t^{1/2} - t_0^{1/2}(T)]$, donde u es el espesor de la capa borurada, k_{Fe_2B} es la
constante de crecimiento parabólico, t es el tiempo de exposición y $t_0(T)$ es el
tiempo de incubación del boruro de hierro Fe_2B .

La ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe_2B /substrato se
establece como:

$$\left(C_{low}^{Fe_2B} - \beta C_0 \right) \Big|_{x(t)=u} = -D_{Fe_2B} \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{\text{erf} \left\{ \frac{k_{Fe_2B} \{1 - [t_0(T)/t]^{1/2}\}}{\sqrt{4D_{Fe_2B}}} \right\}} \frac{\partial \text{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_{Fe_2B} t}} \right)}{\partial x} \Big|_{x(t)=u} \quad (4.16)$$

donde: C_0 es la concentración inicial de boro en el sustrato y β es el volumen específico entre el sustrato y la fase Fe_2B que es obtenido partir de: $\beta = V_0^m / 2V_{\text{Fe}_2\text{B}}^m$ V_0^m es el volumen molar del sustrato (Fe) y $V_{\text{Fe}_2\text{B}}^m$ es el volumen molar de la fase Fe_2B (m^3/mol), $\beta = 0.2151$.

Sustituyendo la ecuación (4.15) dentro de la ecuación (4.16) se establece:

$$\left(C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - \beta C_0\right) k_{\text{Fe}_2\text{B}} = -2\sqrt{\frac{D_{\text{Fe}_2\text{B}}}{\pi}} \frac{C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}}}{\text{erf}\left\{\frac{k_{\text{Fe}_2\text{B}}\{1 - [t_0(T)/t]\}^{1/2}}{\sqrt{4D_{\text{Fe}_2\text{B}}}}\right\}} \exp\left(-\frac{k_{\text{Fe}_2\text{B}}\{1 - [t_0(T)/t]\}^2}{4D_{\text{Fe}_2\text{B}}}\right) \quad (4.17)$$

El coeficiente de difusión $D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ es desconocido pero se puede determinar de la solución de la ecuación (4.17), resolviendo numéricamente por el método de Newton–Rhapson. La ecuación para estimar el espesor de la capa de boruro de hierro Fe_2B queda de la siguiente forma:

$$u(t, T) = 2\sqrt{\frac{D_{\text{Fe}_2\text{B}}}{\pi}} \left(\frac{C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}}}{C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - \beta C_0}\right) \frac{t^{1/2}\{1 - [\eta(T)]^{1/2}\}}{\text{erf}\left\{\frac{\varepsilon(T)\{1 - [\eta(T)]^{1/2}\}}{\sqrt{4D_{\text{Fe}_2\text{B}}}}\right\}} \exp\left(-\frac{[\varepsilon(T)]^2\{1 - [\eta(T)]^{1/2}\}^2}{4D_{\text{Fe}_2\text{B}}}\right) \quad (4.18)$$

donde: $\varepsilon(T)$ es el comportamiento de la constante de crecimiento parabólico como una función de la temperatura, $k_{\text{Fe}_2\text{B}} = \varepsilon(T) = 1 \times 10^{-29} T^{7.4414}$ representado por la figura 4.3 (a). Además, $t_0(T)/t$ es representada por $\eta(T)$, la cual depende solamente de la temperatura de borurización, como se muestra en la figura 4.3 (b).

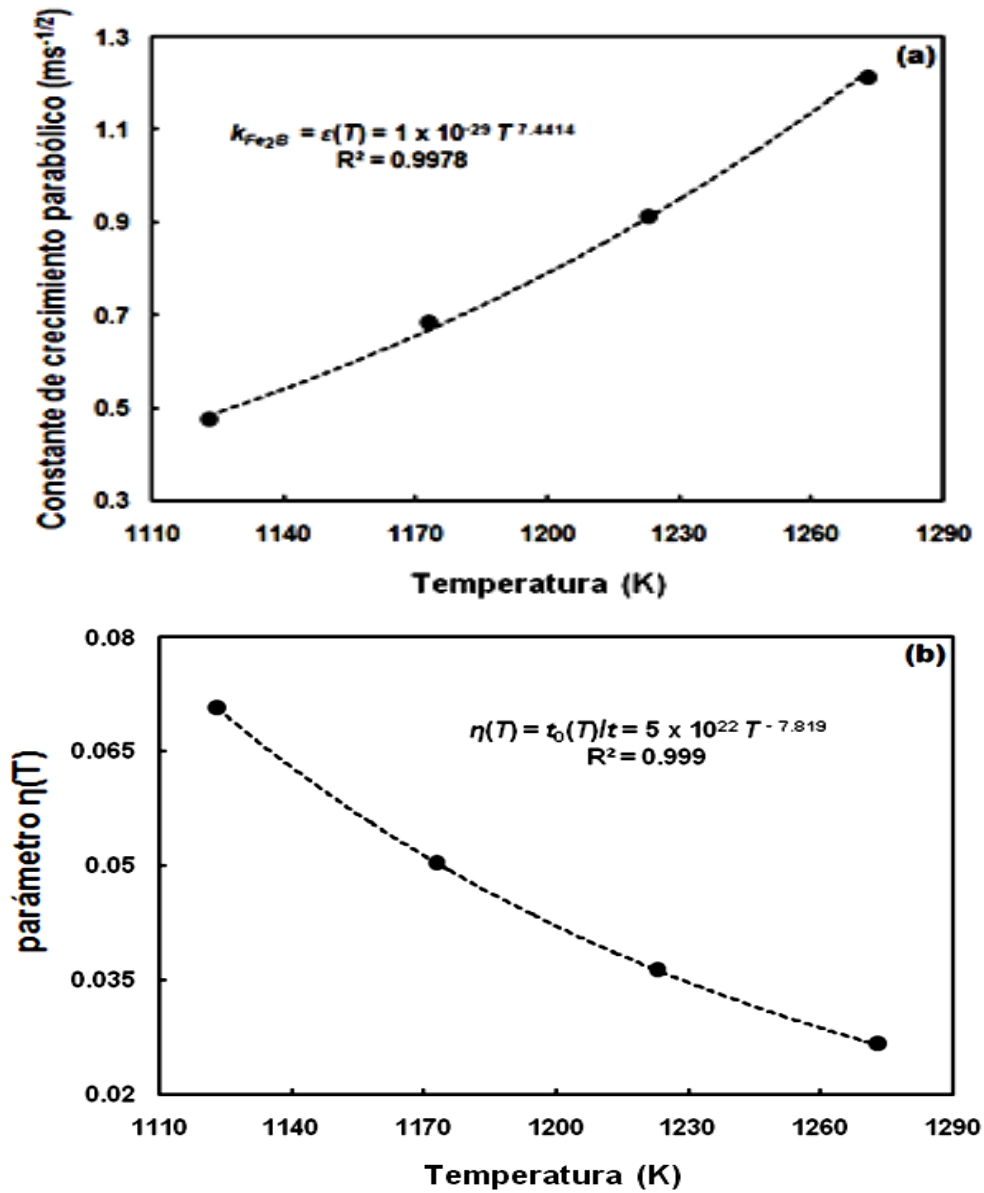


Figura 4.3 (a) Comportamiento de la constante de crecimiento parabólico como una función de la temperatura de tratamiento, (b) Gráfica que representa el parámetro $\eta(T)$ el cual depende solamente de las temperaturas de borurización. (Ortiz y cols., 2011)

Capítulo 5

Diseño Experimental

En este Capítulo se describe el diseño experimental, el cual se dividió en tres partes. La primera parte describe el proceso de borurización en polvo de un acero AISI 1018. La segunda parte, describe la preparación y caracterización de las muestras, mediante tres técnicas utilizadas ampliamente en el campo de ingeniería de superficies: la microscopía óptica, para la observación y medición de las capas boruradas, y la técnica de difracción de rayos X, para verificar la presencia de la fase Fe_2B sobre la superficie del acero AISI 1018. Finalmente, se establece la caracterización mecánica de la capa borurada en la superficie del acero AISI 1018 mediante el ensayo de microdureza Vickers, con la intención de verificar el incremento de dureza en la superficie del acero endurecido por difusión de boro, en comparación con el núcleo del acero.

5.1 Tratamiento termoquímico de borurización en polvo del acero AISI 1018.

Los parámetros experimentales que deben ser considerados para el proceso de borurización en polvo son los siguientes:

- i. Tratamiento de borurización en caja
- ii. Composición química del agente borurante y del acero AISI 1018
- iii. Geometría y preparación de las probetas antes de endurecerlas.
- iv. Distribución de las probetas en el medio borurante
- v. Medio donde se llevara a cabo el tratamiento termoquímico (sin atmosfera inerte).
- vi. Temperatura del proceso de borurización en polvo.
- vii. Tiempo del tratamiento por cada temperatura del proceso
- viii. Composición y constitución físico-química del sustrato

Se prepararon probetas de un acero AISI 1018 con dimensiones de: 8 x 8 x 5 mm y con una composición química (% en peso) de **C** 0.15-20, **Mn** 0.60-0.90, **P** 0.04 (máximo), **S** 0.05 (máximo).

Después, las probetas se colocaron en un contenedor, con las temperaturas de tratamiento de 1123, 1173, 1223 y 1273 K, con tiempos de exposición de 1, 3 y 5 horas por cada temperatura de tratamiento.

Las probetas se maquinaron por el proceso de electroerosión², para obtener un acabado superficial óptimo antes del tratamiento termoquímico. El polvo de carburo de boro que consta principalmente de B_4C , con un contenido de peso en boro del 76% y un activador de carburo de silicio.

Las exigencias que debe cumplir un agente borurante son:

- Un buen efecto borurante para la formación de la capa y libre de poros.
- La formación de capas monofásicas a altas temperaturas de tratamiento (fase Fe_2B), las cuales, tienen mayor ductilidad que las capas bifásicas $FeB-Fe_2B$.

Las probetas se colocan en un contenedor de acero inoxidable 304 L con el agente borurante, y se cierra dejando una pequeña holgura, para permitir la extracción de los gases generados (durante el tratamiento) dentro del recipiente.

Posteriormente, el contenedor se coloca dentro una mufla convencional (marca Felisa modelo FE-361), el cual deberá tener una temperatura estable con una tolerancia de ± 178 K. Por último, el contenedor junto con las probetas, es retirado de la mufla y enfriado lentamente a temperatura ambiente.

² La electroerosión es un proceso de fabricación, también conocido como Mecanizado por Descarga Eléctrica o EDM (Por sus siglas en inglés, *Electrical Discharge Machining*). El proceso de electroerosión consiste en la generación de un arco eléctrico entre una pieza y un electrodo en un medio dieléctrico para arrancar partículas de la pieza hasta conseguir reproducir en ella las formas del electrodo. Ambos, pieza y electrodo, deben ser conductores, para que pueda establecerse el arco eléctrico que provoque el desprendimiento de material.

En la figura 5.1 se muestra la caracterización metalográfica, para la observación de las capas boruradas formadas sobre la superficie de una cero AISI 1018.

El proceso inicia con la limpieza de la probeta borurada, para efectuar un corte en su sección transversal, seguido del montaje en baquelita de dichas probetas. Posteriormente, estas se desbastan con lijas de esmeril a partir del grado 80, 120, 180, 220, 320, 400, 500, 600, 800, 1000, 1500 y 2000. Finalmente se realiza un pulido con acabado espejo con un paño microcloth, utilizando como abrasivo alúmina con un tamaño de partícula de 0.3 y 0.05 μm . Por último, se efectúa un pulido final con pasta de diamante de 0.03 μm .

El ataque químico de las probetas se hizo con Nital al 2% (2 ml HNO_3 y 98 ml de etanol) por inmersión, durante 5 segundos.

La observación y determinación del espesor de la capa Fe_2B sobre la superficie de las probetas, se efectuó por microscopia óptica utilizando un microscopio óptico Olympus GX51 y un software para analizar imágenes llamado Image Pro Plus V 6.0.

La figura 5.2 muestra la sección transversal de probetas endurecidas superficialmente por difusión de boro del acero AISI 1018, a una temperatura de 1273 K a 1, 3 y 5 horas de exposición. La morfología de la capa Fe_2B es de tipo aserrada entre la interface de crecimiento capa/substrato, característica de aceros de bajo y medio carbono y de hierro puro que son endurecidos por este proceso termoquímico. La serie de micrografías para las temperaturas de 1123, 1173, 1223 y 1273 K a tiempos de exposición de 1, 3, 5 y 7 h se presentan en las figuras 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 y 5.6.

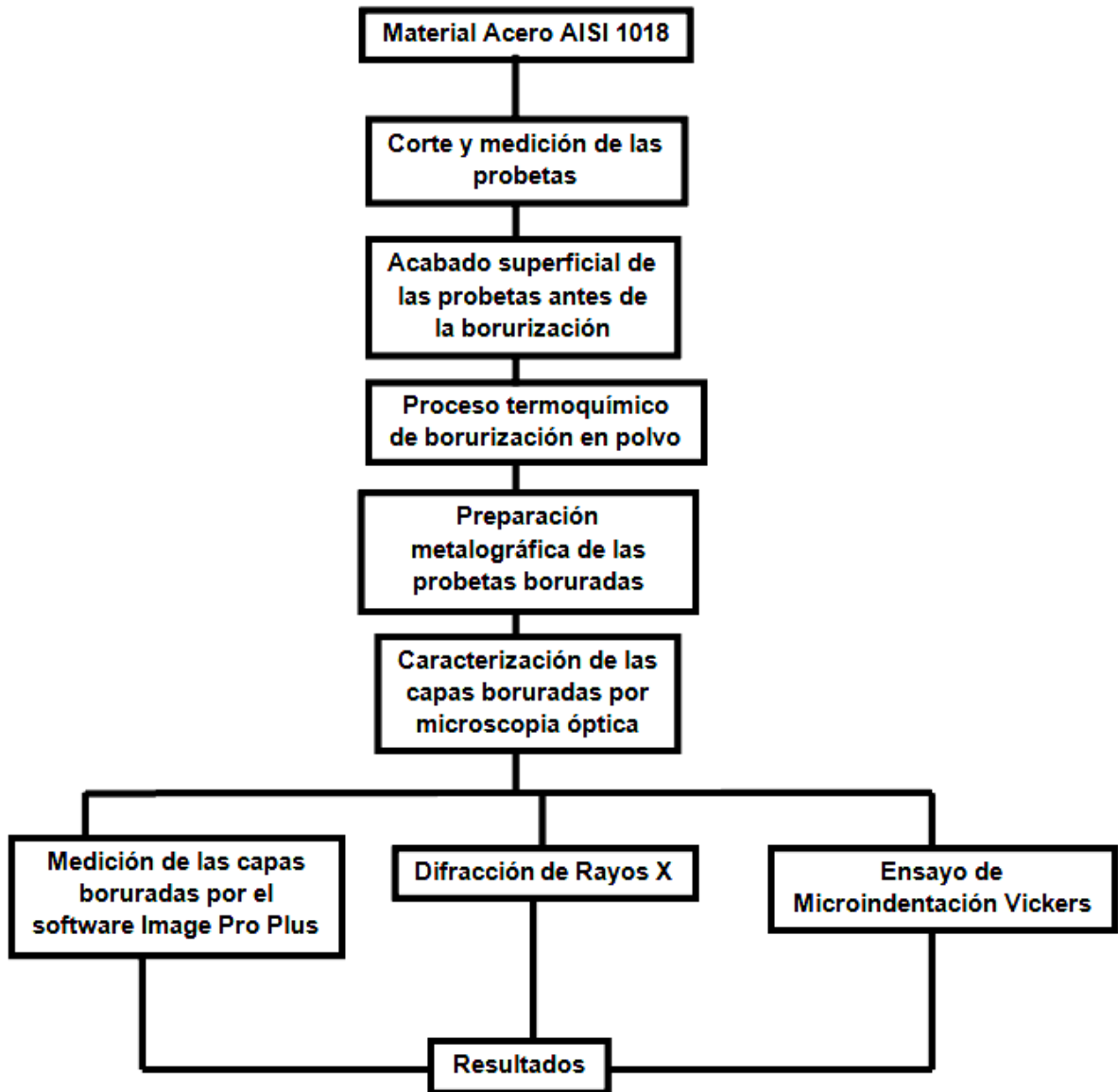
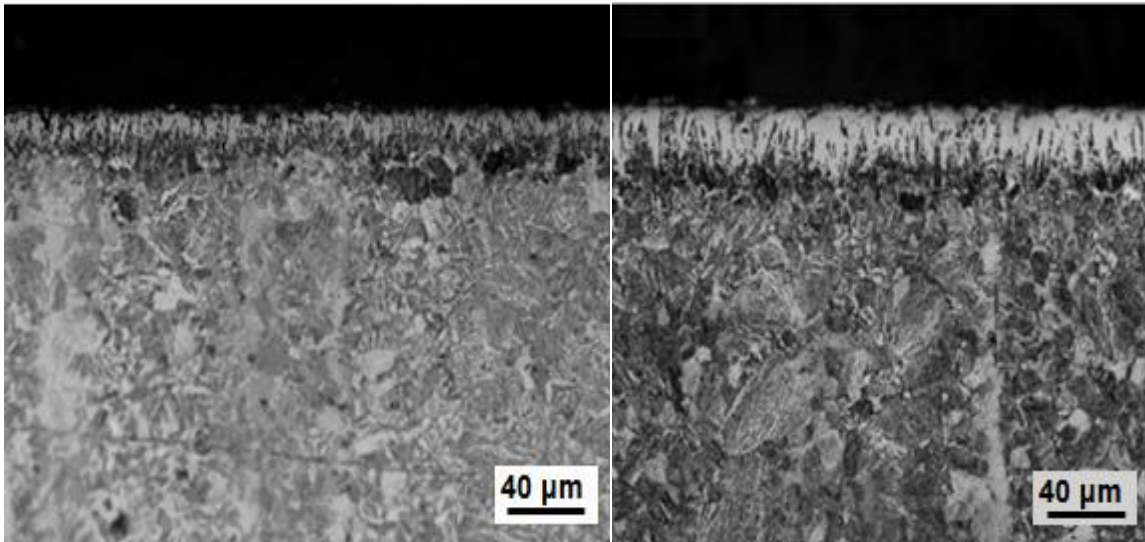


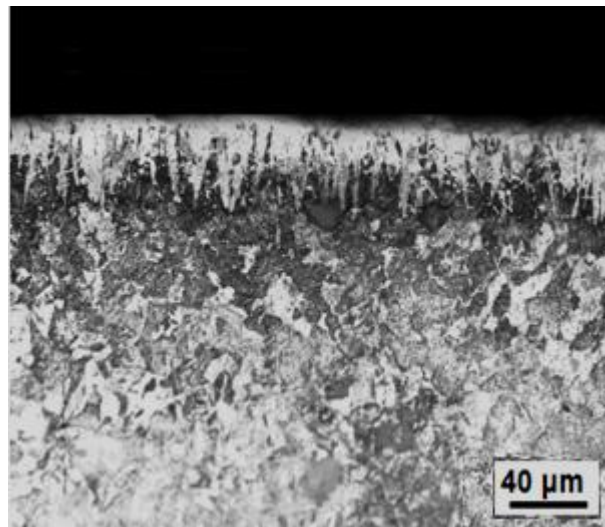
Figura 5.1 Diagrama de flujo de la caracterización experimental de los boruros de hierro en un acero AISI 1018.

La medición experimental del espesor de capa del boruro de hierro no es fácil debido a la morfología aserrada que presenta en la interface de crecimiento Fe_2B /substrato (ver figuras 5.2 a 5.6). Por ende, es necesario realizar mediciones estadísticamente confiables, con el fin de reducir el efecto de la rugosidad en la interface.



a)

b)



c)

Figura 5.2 Micrografías típicas de la sección transversal de las muestras del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro con la presencia superficial de la fase Fe_2B a una temperatura de 1123 K con diferentes tiempos de exposición: a) 1h, b) 3h y c) 5h.

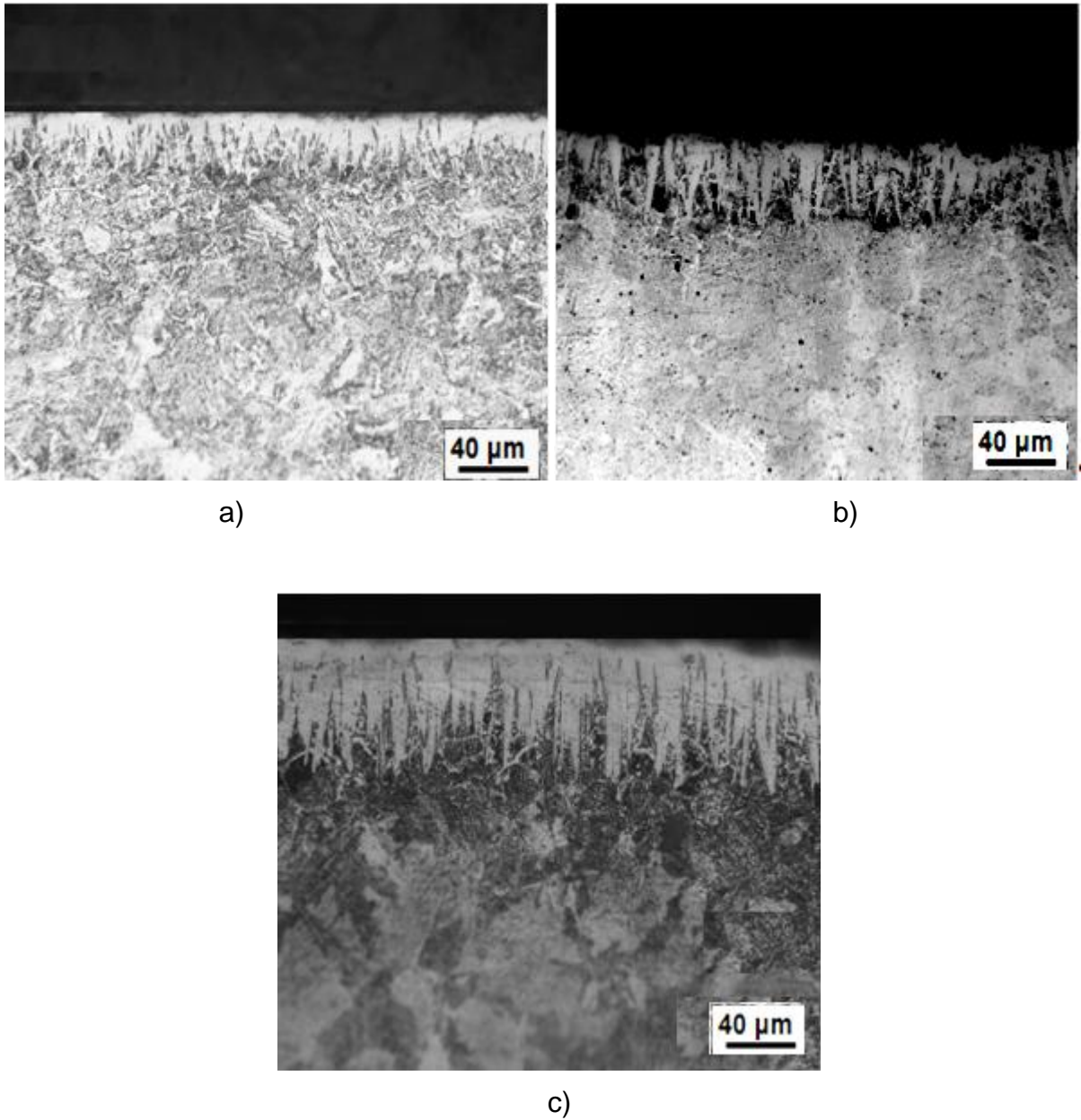


Figura 5.3 Micrografías típicas de la sección transversal de las muestras del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro con la presencia superficial de la fase Fe_2B a una temperatura de 1173 K con diferentes tiempos de exposición: a) 1h, b) 3h y c) 5h.

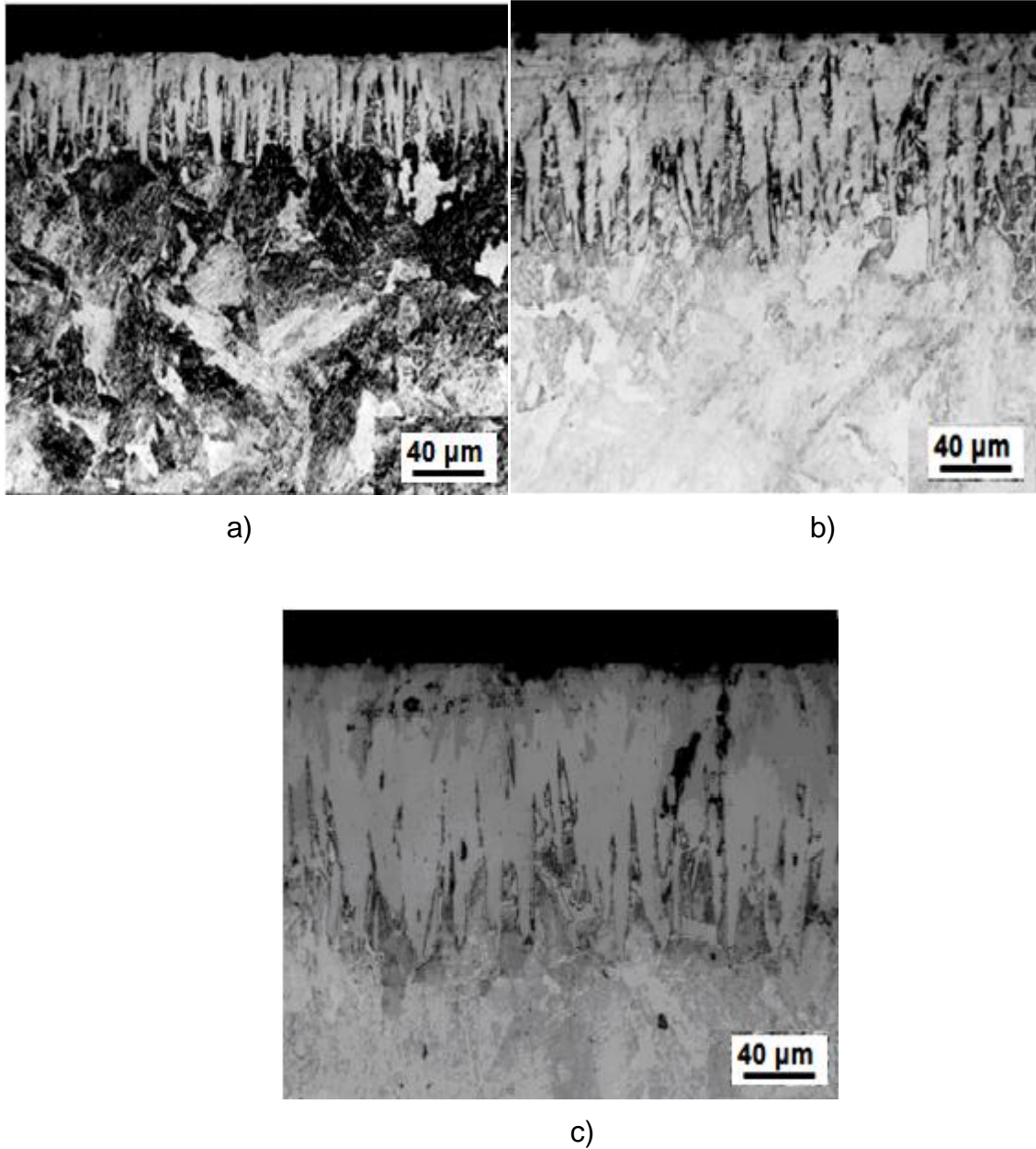
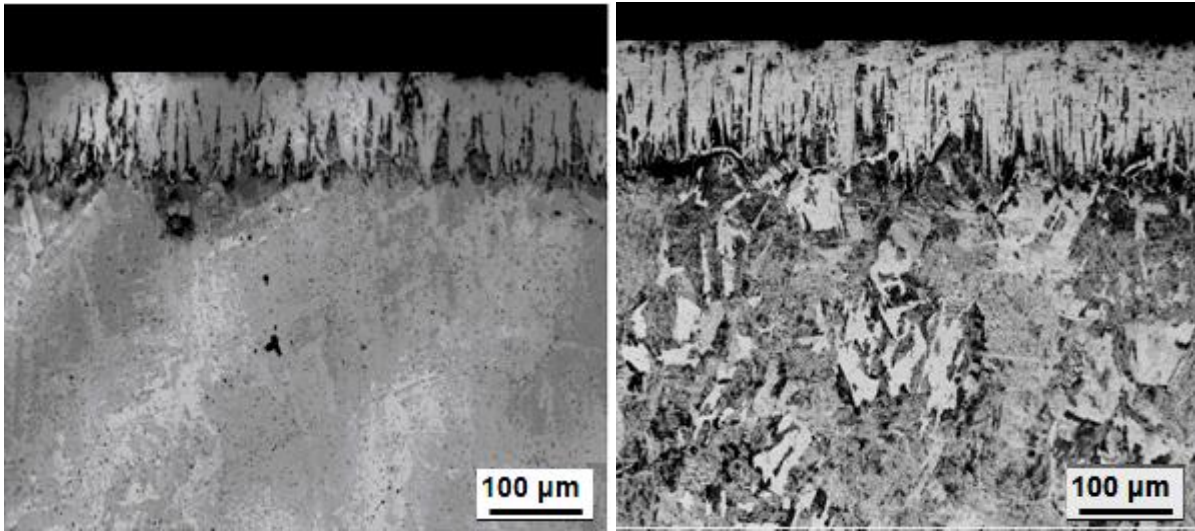
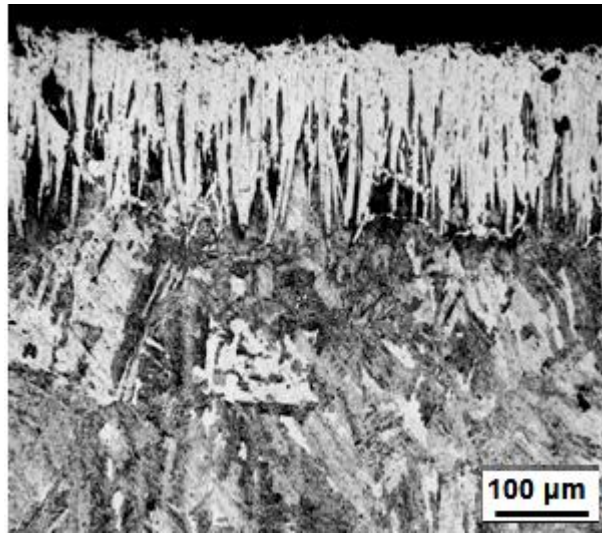


Figura 5.4 Micrografías típicas de la sección transversal de las muestras del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro con la presencia superficial de la fase Fe_2B a una temperatura de 1223 K con diferentes tiempos de exposición: a) 1h, b) 3h y c) 5h.



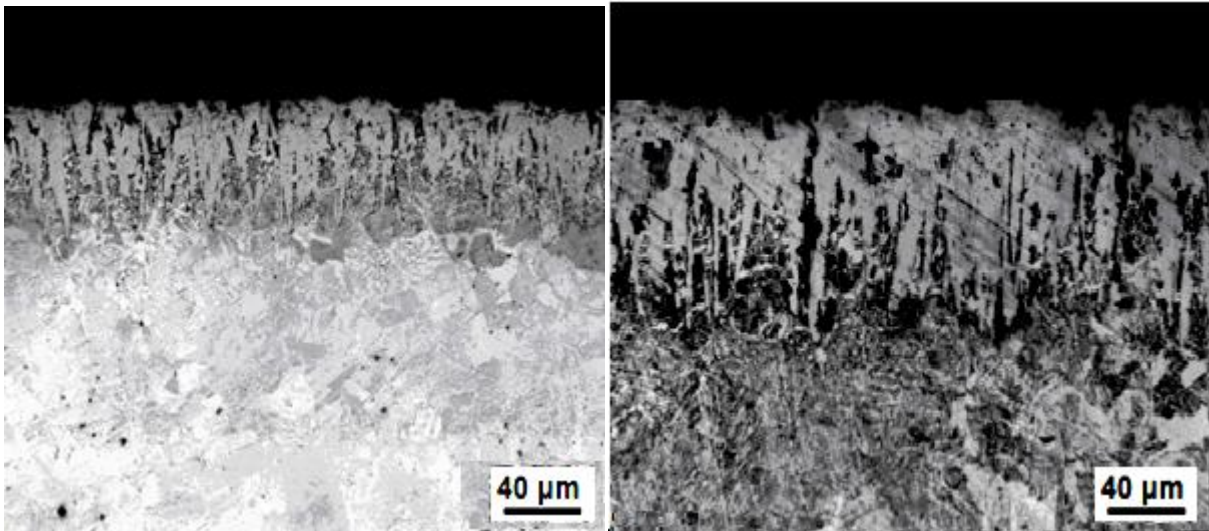
a)

b)



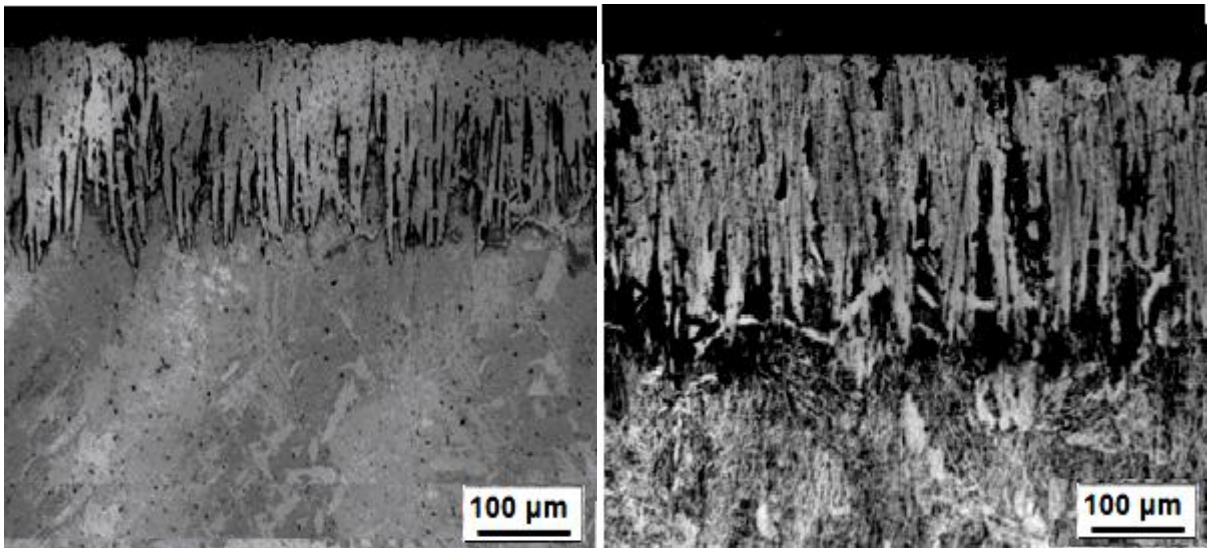
c)

Figura 5.5 Micrografías típicas de la sección transversal de las muestras del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro con la presencia superficial de la fase Fe_2B a una temperatura de 1273 K con diferentes tiempos de exposición: a) 1h, b) 3h y c) 5h.



a)

b)



c)

d)

Figura 5.6 Micrografías típicas de la sección transversal de las muestras del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro con la presencia superficial de la fase Fe_2B a las temperaturas de a) 1123 K, b) 1173 K, c) 1223 K y d) 1273 K con 7 h de exposición.

El tamaño de la capa se estimó con el promedio de las longitudes de cada aserración de acuerdo con la ecuación 5.1.

$$\text{Tamaño de capa} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} \quad (5.1)$$

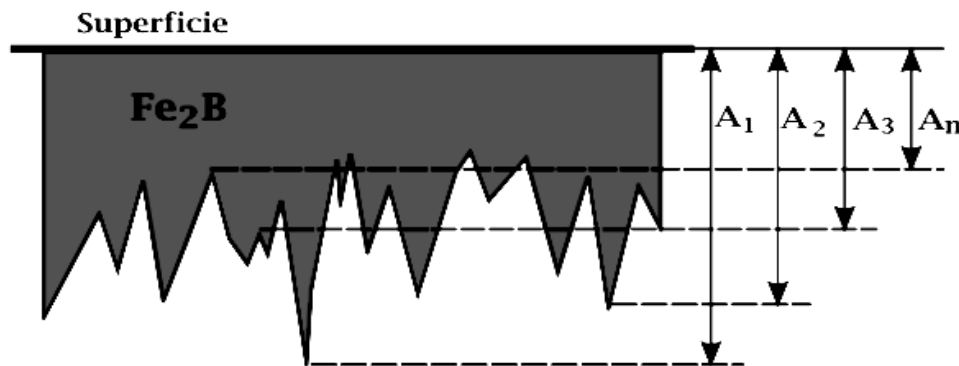


Figura 5.7 Criterio de medición para el espesor de la capa del boruro de hierro Fe₂B.
(Villa Velázquez Mendoza, 2009)

En la tabla 5.1, se muestran los resultados experimentales de los espesores de capa Fe₂B para las diferentes condiciones del proceso de borurización.

Tabla 5.1 Espesores promedio de la capa del boruro de hierro Fe₂B en función del tiempo y temperatura del proceso.

Temperatura (K)	Espesores de capa Fe ₂ B (µm)			
	1 hora	3 horas	5 horas	7 horas
1123	17.67 ± 3.28	30.13 ± 6.30	34.66 ± 7.90	38.44 ± 8.57
1173	28.45 ± 6.66	40.58 ± 9.35	61.69 ± 13.90	79.33 ± 16.48
1223	39.95 ± 9.78	80.78 ± 13.56	92.85 ± 15.05	108.22 ± 24.66
1273	55.63 ± 6.45	124.92 ± 28.84	153.11 ± 43.48	186.82 ± 28.73

La tabla 5.1 presenta los valores promedio y sus desviaciones estándar de los espesores de las capas del boruro de hierro Fe_2B . En la figura 5.8, se representa gráficamente el comportamiento de los espesores de capa Fe_2B en cada temperatura de tratamiento. La desviación estándar del espesor de capa aumenta conforme se incrementa el tiempo y la temperatura de tratamiento. Esto se atribuye a que conforme aumenta la temperatura, que es el parámetro de mayor influencia, el frente de crecimiento de la fase del boruro de hierro deja de ser plano, aumentado así; su crecimiento en regiones puntuales lo que produce un incremento en el tamaño de las aserraciones. De igual manera, el espesor de capa aumenta conforme se incrementa el tiempo de exposición. Además se aprecia que el crecimiento no es lineal sino que tiende a ser parabólico (figura 5.8).

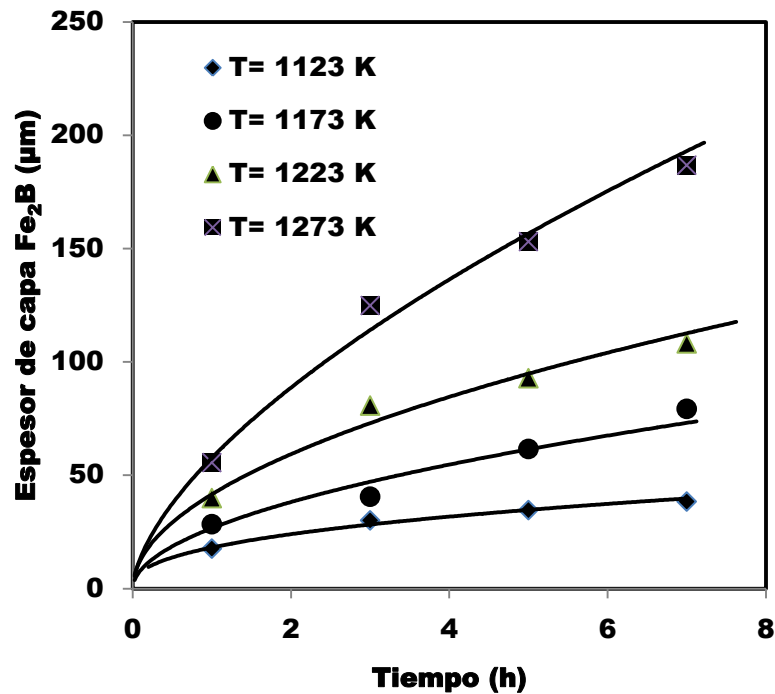


Figura 5.8 Representación gráfica de los espesores de capa Fe_2B para distintas temperaturas de tratamiento.

La figura 5.9 muestra gráficamente la evolución de los frentes de crecimiento del boruro de hierro Fe_2B en función de la raíz cuadrada del tiempo de exposición. El gráfico muestra un proceso de difusión controlado. De igual forma, se consideran los tiempos de incubación del boruro; que disminuyen conforme aumenta la temperatura de tratamiento.

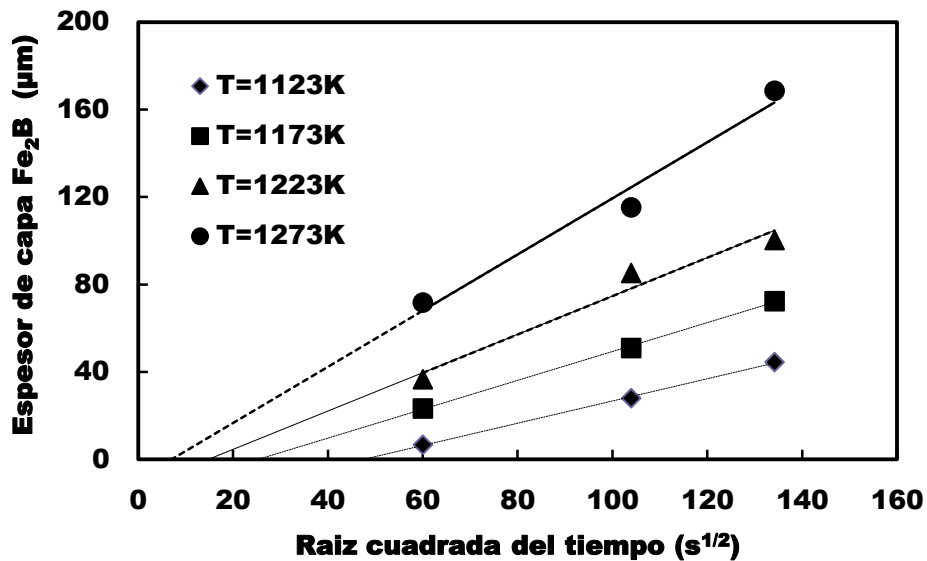


Figura 5.9 Evolución de los frentes de crecimiento del boruro de hierro Fe_2B en función de la raíz cuadrada del tiempo para las diferentes temperaturas de tratamiento.

5.2 Caracterización de las capas boruradas.

La caracterización físico-química de las capas boruradas Fe_2B , se realizó sobre la superficie de las piezas de un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro, mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). La caracterización mecánica de dichas capas se realizó por la técnica microindentación Vickers.

5.2.1 Difracción de rayos X.

Con el propósito de verificar la presencia de la fase Fe_2B sobre la superficie del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro, se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), haciendo uso de un equipo D8 Focus, aplicando una radiación $\text{Cu-K}\alpha$ con una longitud de onda de $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Los cristales de la fase Fe_2B se alinean preferencialmente a lo largo de la dirección cristalográfica (0, 0, 1) perpendicular a la superficie de las probetas.

Consecuentemente, los picos de la fase Fe_2B corresponden a los planos cristalográficos, con una desviación desde cero de los índices k . La mayor intensidad de los picos se registra aproximadamente en un ángulo de 45° . El espectro resultante (figura 5.10), comprueba la presencia de la fase Fe_2B en la capa borurada a una temperatura de 1223 K con 5 y 7 h de exposición.

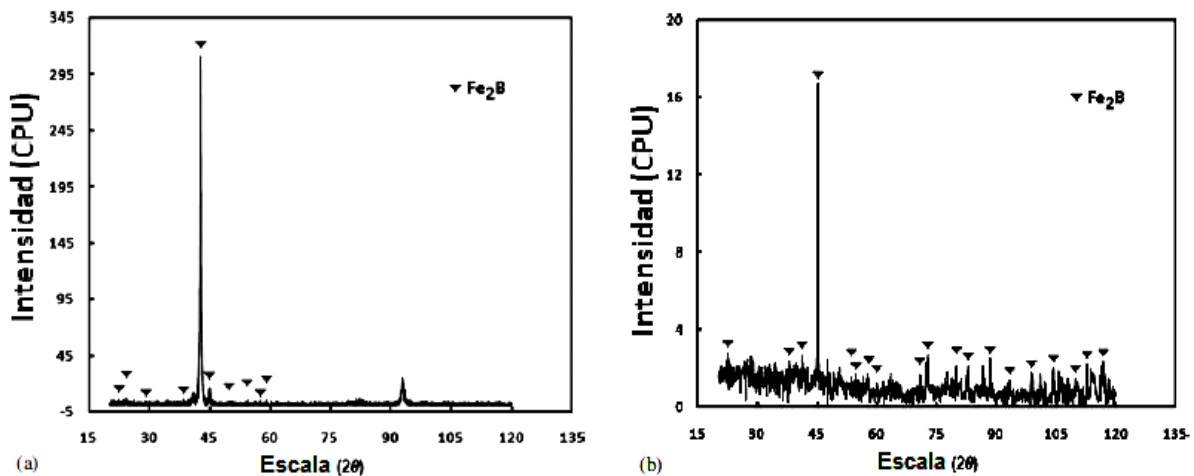


Figura 5.10 Resultados del ensayo de XRD sobre la superficie de un acero borurado AISI 1018 a la temperatura de 1223 K con tiempo de: (a) 5 h de exposición y (b) 7 h de exposición.

5.2.2 Técnica de microindentación Vickers en capas duras tipo Fe₂B.

Las pruebas de microdureza Vickers se realizaron con un microdurómetro digital (modelo 402 MVD) en las probetas endurecidas por difusión de boro a las temperaturas de 1173, 1223 y 1273 K, con tiempos de exposición de 1, 3, 5 y 7 h. Las microindentaciones se realizaron bajo una carga constante de 50 gramos, con una distancia entre las indentaciones de acuerdo su tamaño de huella de 10 µm (desde la superficie a la indentación y entre indentaciones). El procedimiento experimental consistió en determinar el perfil de microdurezas a lo largo de la capa Fe₂B de las doce probetas endurecidas por difusión de boro. El número de microindentaciones sobre la capa borurada se estableció en función del espesor de la capa borurada y el tamaño de la huella de indentación. Es decir, si se incrementa el tiempo de exposición y la temperatura de tratamiento, el espesor de la capa borurada aumenta, teniendo una mayor superficie de indentación sobre la fase borurada.

La figura 5.11 presenta el perfil de microdureza Vickers para el acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro a una temperatura de 1273 K con 5 h de exposición.

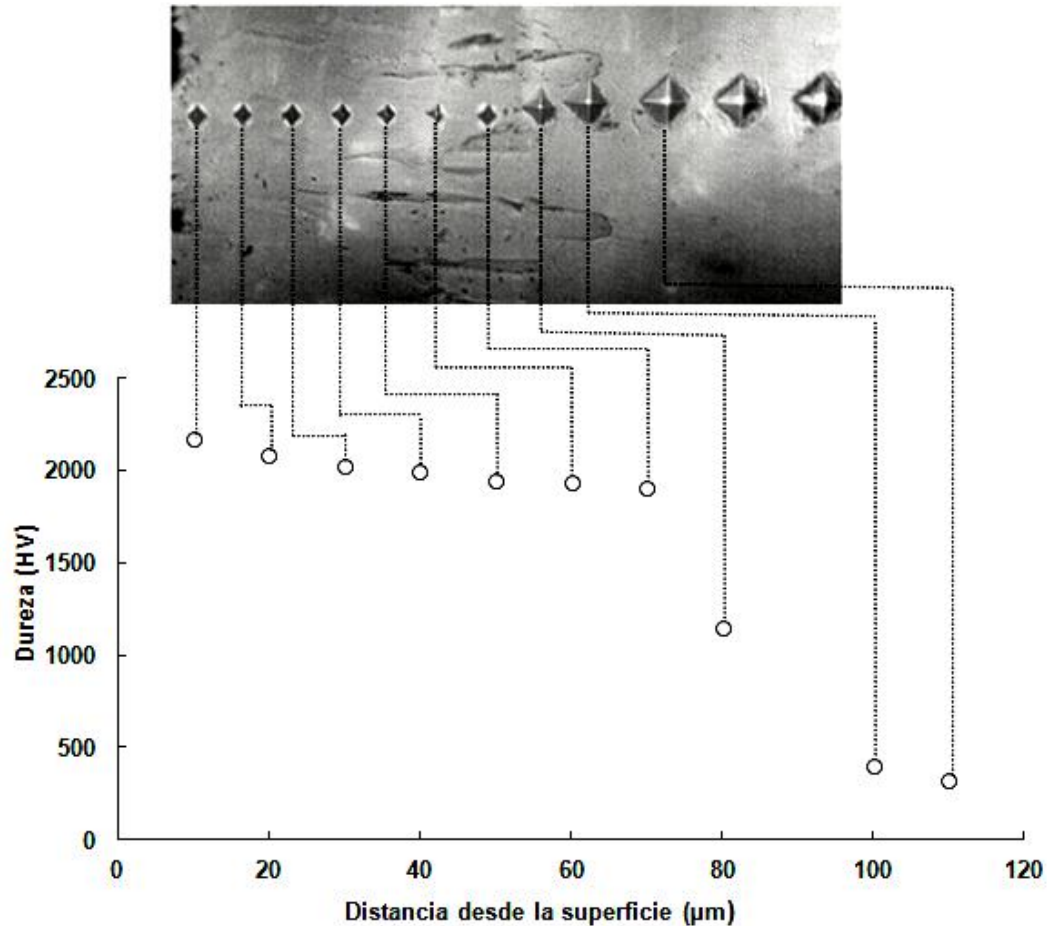


Figura 5.11 Microindentaciones Vickers realizadas en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro a una temperatura de 1273 K con 5 h de exposición.

Los valores de microdureza Vickers obtenidos en el acero AISI1018 endurecido por difusión de boro se encuentran en un intervalo de 1300-2447 HV., dependiendo de la temperatura de tratamiento y tiempo de exposición (ver figuras 5.12, 5.13 y 5.14) mientras que la dureza convencional en un acero AISI 1018 sin endurecer por difusión de boro se encuentra alrededor de los 300 HV. Comparando la dureza de las capas boruradas con respecto al núcleo del material, esta se incrementa aproximadamente seis veces en la superficie del material, debido a la formación de la fase Fe_2B .

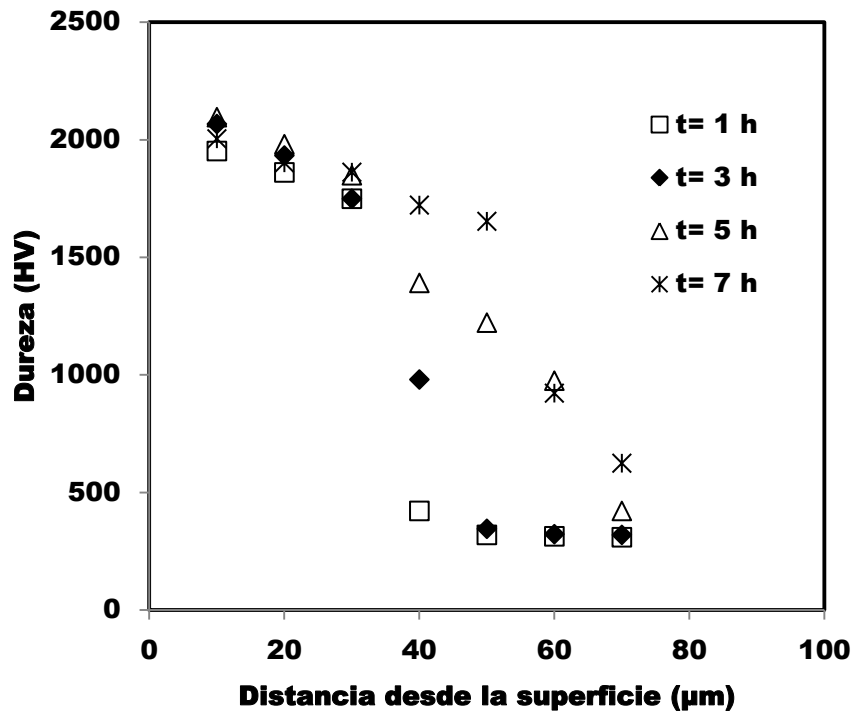


Figura 5.12 Valores de microdureza Vickers obtenidos desde la superficie del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro a la temperatura de 1173 K.

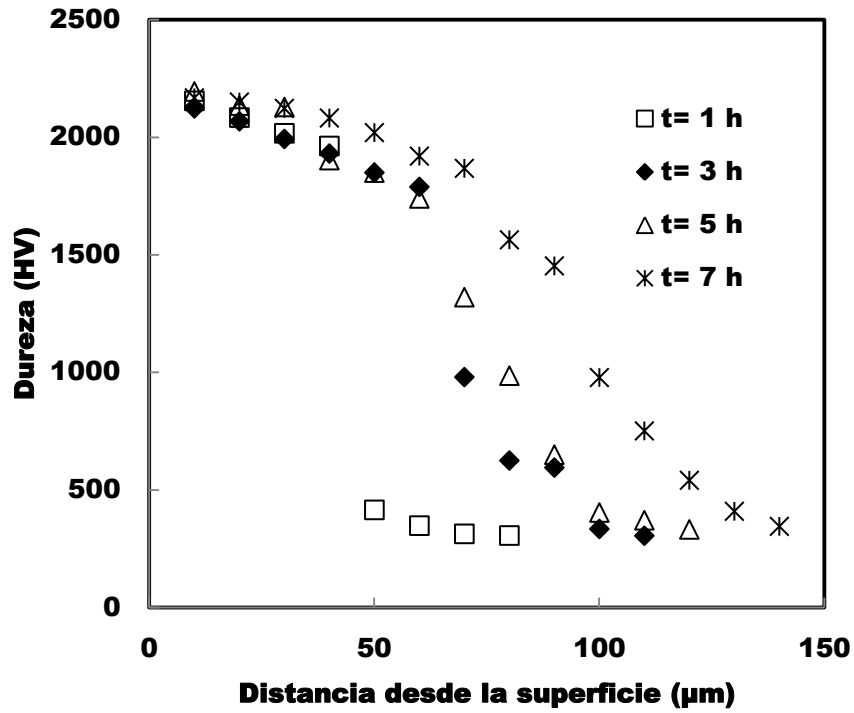


Figura 5.13 Valores de microdureza Vickers obtenidos desde la superficie del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro a la temperatura de 1223 K.

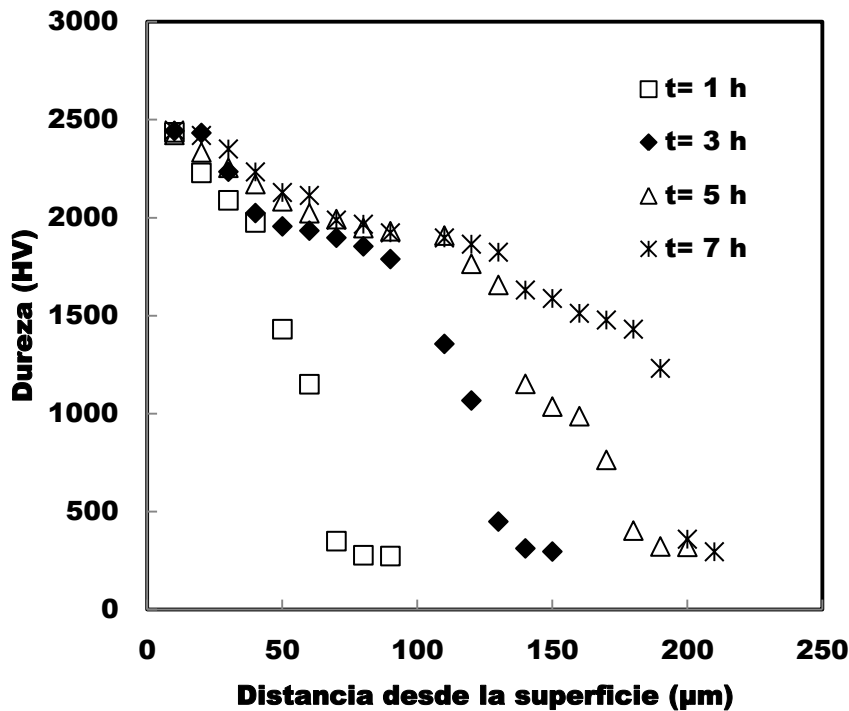


Figura 5.14 Valores de microdureza Vickers obtenidos desde la superficie del acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro a la temperatura de 1273 K.

De las figuras 5.12, 5.13 y 5.14, la dureza disminuye en función de la distancia desde la superficie. Puede notarse que a una distancia más cercana a la superficie, la microdureza presenta una tendencia a aumentar para tiempos de tratamiento más elevados, lo cual podría deberse a que la difusión y concentración de boro atómico es mayor en la superficie provocando una mayor generación de esfuerzos residuales de tipo térmico que a su vez incrementan la dureza superficial del componente. (Golanski y cols., 1995 citado por López Perrusquia, 2008)

Asimismo, conforme la temperatura de tratamiento se incrementa, los valores de microdureza aumentan. La conglomeración de nodos de cristales aciculares de la fase Fe_2B con diferentes orientaciones de crecimiento y mecánicamente inconsistentes, se presentan en la superficie de las capas boruradas, elevando el esfuerzo en esta zona y distorsionando la red cristalina (Ramírez Sandoval, 2006). Dicha conglomeración, está relacionada con la presencia de elevadas durezas a 10 μm de distancia de la superficie de las probetas boruradas, registrando valores promedio de 2000-2500 HV en las probetas boruradas a 1173, 1223 y 1273 K, respectivamente. Por otro lado, en las zonas del boruro más alejadas de la superficie del material se observan decrementos severos en los valores de dureza que son originados por la influencia del substrato en las aserraciones del boruro.

Capítulo 6

Resultados y Discusiones

Los resultados y discusiones comprendidos dentro de este Capítulo se dividen en las siguientes secciones:

- Se discute la morfología de la capa Fe_2B producida en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro.
- Se analiza la cantidad de boro aportado por la mezcla borurante y sobre la capa Fe_2B .
- Se analiza la cinética de crecimiento de la capa Fe_2B para un proceso de difusión controlado.
- Resultados experimentales del espesor de capa Fe_2B a las temperaturas de 1123, 1173, 1223 y 1273 K con siete horas de exposición, para la validación del espesor de capa Fe_2B , a partir de los modelos cinéticos propuestos.
- Estimación del espesor de la capa Fe_2B a partir de los modelos cinéticos Paraboloides, Gaussiano y Lorentziano.
- Estimación del espesor de la capa Fe_2B a partir de los modelos cinéticos de mínimos cuadrados y del modelo cinético tradicional.
- Estimación del espesor de la capa Fe_2B a partir del modelo que utiliza la ecuación de balance de masa.
- Comparativo de las estimaciones del espesor de capa Fe_2B , a partir de los seis modelos cinéticos propuestos con respecto a los datos experimentales.

6.1 Morfología de la capa Fe₂B producida en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro.

La morfología de la capa Fe₂B formada en la superficie de un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro, presentada en el Capítulo 5, es de característica aserrada en la interface de crecimiento Fe₂B/substrato. La aserración es producida por la alta anisotropía de crecimiento de las capas, donde el crecimiento preferencial se desarrolla sobre la dirección cristalográfica [0, 0, 1]. Así mismo, la presencia de defectos en el acero tales como microgrietas, porosidad, las fronteras de grano entre los cristales del boruro, debe considerarse para la explicación de esta morfología aserrada.

Martini *y cols.*, (2004), explica que el crecimiento aserrado de las capas boruradas, es consecuencia de un campo de esfuerzos muy localizado y elevado frente las puntas de los núcleos del boruro, cuyo crecimiento es acicular, provocando; igualmente altas distorsiones de la red cristalina del boruro. Asimismo, conforme el potencial de boro se incrementa sobre la superficie del material expuesto al proceso de borurización, la aserración es mucho más pronunciada en la interface de crecimiento Fe₂B/substrato. El aumento del potencial del boro, permite la presencia de compuestos intersticiales ricos en boro, que puede producir la presencia de la capa FeB. Sin embargo, para aplicaciones industriales la presencia de un sistema FeB/Fe₂B no es deseable, por el incremento de esfuerzos residuales en la interface entre estos dos compuestos, provocando que la capa reduzca su adhesión con el substrato por contacto mecánico. (Martini *y cols.*, 2004)

6.2 Cantidad de boro aportado por la mezcla borurante y en la capa Fe₂B.

La cantidad de boro disponible en la mezcla borurante $W(B)_{mezcla}$, de acuerdo a la ecuación (3.3), es de 0.584 kg/m², este valor representa la cantidad de boro susceptible de incorporarse a la capa Fe₂B.

En la tabla 6.1 se muestran los valores de la cantidad de boro que se encuentra en la capa Fe₂B (ecuación 3.4), en función del tiempo y la temperatura de tratamiento.

Tabla 6.1 Contenido de boro en la capa Fe₂B $W(B)_{Fe_2B}$ (kg/m²) en función del tiempo y la temperatura de tratamiento.

Temperatura (K)	1 h	3 h	5 h
1123	0.011	0.019	0.022
1173	0.018	0.026	0.040
1223	0.026	0.052	0.060
1273	0.036	0.081	0.100

Los resultados presentados en la tabla 6.1, indican que la cantidad de boro disponible en la mezcla borurante $W(B)_{mezcla}$ es suficiente para la formación de la capa Fe₂B. Esto es, la cantidad de boro disponible en la mezcla borurante del contenedor con las muestras a endurecer por difusión de boro, es aproximadamente diez veces mayor a la que se necesita para formar la fase Fe₂B.

6.3 Cinética de crecimiento de la capa Fe₂B para un proceso de difusión controlado.

Las constantes de crecimiento parabólico k , son obtenidas a partir de las pendientes de la grafica de la evolución de los frentes de crecimiento del boruro de hierro Fe₂B en función del tiempo de tratamiento (ver figura 5.9). Los valores de estas constantes son representados en la tabla 6.2. Los resultados muestran un proceso de difusión controlado, debido a que los valores de las constantes de crecimiento parabólico aumentan conforma a la temperatura de borurización. El concepto de un proceso de difusión controlado se establece, en función, de que el medio borurante sea constantemente restablecido por cada tiempo y temperatura de tratamiento. Por otro lado, y en función de la figura 5.9, los tiempos de incubación del boruro Fe₂B, son interpretados por la extrapolación de las líneas rectas hacia la abscisa del gráfico para un espesor igual a cero.

En la tabla 6.2 es visible, que el tiempo de incubación del boruro Fe₂B disminuye conforme se aumenta la temperatura del proceso.

Tabla 6.2 Comportamiento de la constante de crecimiento parabólico k y los tiempos de incubación del boruro de hierro Fe₂B en función de las temperaturas de tratamiento.

Temperatura (K)	Constantes de crecimiento parabólico k ($\mu\text{m s}^{-1/2}$)	Tiempos de incubación ($\text{s}^{-1/2}$)
1123	0.5082	47.34
1173	0.6593	25.19
1223	0.8766	14.80
1273	1.2834	6.96

Con la ecuación (4.17) y las constantes de crecimiento parabólico k , se obtienen los valores de los coeficientes de cada temperatura de tratamiento (ver tabla 6.3).

Tabla 6.3 Coeficientes de difusión del boro en el boruro de hierro Fe_2B para cada temperatura de tratamiento.

Tiempo (K)	$D_{Fe_2B} \left(\frac{m^2}{s} \right)$
1123	7.60×10^{-12}
1173	1.96×10^{-11}
1223	4.04×10^{-11}
1273	9.57×10^{-11}

El fenómeno de difusión está regido por un comportamiento del tipo Arrhenius, donde los valores de los coeficientes de difusión D_{Fe_2B} obtenidos de la tabla 6.3, son expresados como:

$$D_{Fe_2B} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad \ln D_{Fe_2B} = \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad (6.1)$$

Q es la energía de activación del proceso de difusión, R es la constante universal de los gases $R = 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ y T (K) es la temperatura de tratamiento.

En la figura 6.1 se gráficán los valores de $\ln D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ vs $1/T$ obtenidos de la tabla 6.3, asumiendo que la ecuación de tipo Arrhenius en su forma logarítmica se asemeja a la ecuación lineal $y = mx + b$, donde la pendiente es $m = \frac{Q}{R}$, la variable independiente es $x = 1/T$, y la ordenada en el origen es $b = \ln D_0$. De esta forma, es posible obtener el valor de la energía de activación del sistema (Q).

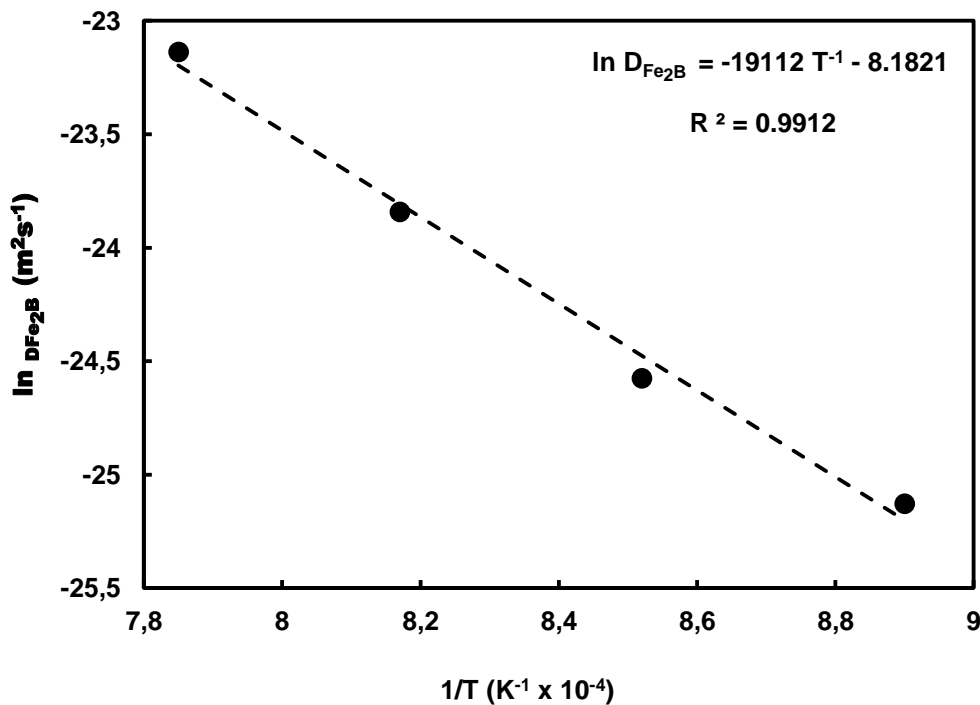


Figura 6.1 Comportamiento del coeficiente de difusión del boro en la fase Fe_2B en función de las temperaturas de tratamiento.

El valor de la pendiente de la figura 6.1, muestra un excelente ajuste en su línea de tendencia, obteniendo una energía de activación $Q_{\text{Fe}_2\text{B}} = 159 \text{KJ mol}^{-1}$. El significado físico de la energía de activación Q del proceso representa la energía mínima necesaria para formar el boruro de hierro Fe_2B . Por lo tanto, el coeficiente de difusión del boro en la capa Fe_2B formada en la superficie del acero AISI 1018, en el intervalo de temperaturas de 1123 a 1273 K se establece como:

$$D_{\text{Fe}_2\text{B}} = 2.8 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{159 \text{KJmol}^{-1}}{RT}\right) (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) \quad (6.2)$$

donde: R es al constante universal de los gases $R = 8.314 \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $Q = 159 \text{KJ mol}^{-1}$, 2.8×10^{-4} es el factor pre-exponencial (D_0) y $T(\text{K})$ es la temperatura de tratamiento.

El valor estimado para la energía de activación necesaria para la formación de la capa Fe_2B sobre la superficie del acero AISI 1018 se compara para diferentes aceros sometidos al tratamiento de borurización, considerando que la difusión del boro es unidireccional sobre las capas boruradas (tabla 6.4). La energía de activación es una función de la composición química del sustrato sometido al tratamiento termoquímico de borurización, éste se incrementa conforme al aumento de los elementos de aleación presentes en el sustrato.

Tabla 6.4 Comparativo de los valores de la energía de activación propuestos por diferentes autores para aceros endurecidos por difusión de boro.

Tipo de acero endurecido por difusión de boro	Proceso de borurización	Morfología de las capas endurecidas por difusión de boro	Q (KJ mol ⁻¹)	Referencia
AISI 1045	Pasta	Aserrada	226.7	Campos y cols. (2005)
AISI P20	Caja	Aserrada	200	Uslu y cols. (2007)
AISI 1018	Pasta	Aserrada	167	Campos y cols. (2010)
AISI 1018	Electroquímico	Aserrada	172.75	Kartal y cols. (2011)
AISI 1018	Polvo	Aserrada	159	Presente trabajo

Para la validación de la estimación de capa Fe₂B a partir de los modelos cinéticos Paraboloide, Gaussiano, Lorentziano, mínimos cuadrados, modelo cinético tradicional y del modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa, se realizó el tratamiento termoquímico de borurización a las temperaturas de 1123, 1173, 1223 y 1273 K con 7 h de exposición. Las micrografías que se obtuvieron después del proceso de borurización (figura 5.6) y las mediciones de la capa Fe₂B, a las condiciones de tratamiento mencionadas anteriormente se presentan en la tabla 5.1. En base al porcentaje de error promedio y el porcentaje de la suma de errores al cuadrado, las estimaciones de los modelos cinéticos se confrontan con los datos experimentales del espesor de capa Fe₂B a las temperaturas de 1123, 1173, 1223 y 1273 K con 7 h de exposición.

6.4 Estimación del espesor de la capa Fe₂B a partir de los modelos cinéticos (Paraboloide, Gaussiano y Lorentziano) que utilizan la metodología de superficies de respuesta.

Estos modelos cinéticos utilizan la metodología de superficies de respuesta, que son una colección de técnicas matemáticas y estadísticas; útiles en el modelado y análisis de experimentos o procesos.

Los valores de las variables x_0, y_0, a, b, c y d mostrados en las ecuaciones 4.4, 4.5 y 4.6 (Capítulo 4), fueron estimados por medio de un software estadístico llamado SigmaPlot V10, a partir de los tiempos de exposición, la temperatura de tratamiento y los espesores de la capa Fe₂B obtenidos experimentalmente. En la tabla 6.5 se muestran los valores estimados de las variables mencionadas anteriormente en función de las ecuaciones que representan a los modelos cinéticos Paraboloide, Gaussiano y Lorentziano y los coeficientes de correlación (R^2), para cada uno de estos modelos cinéticos.

Tabla 6.5 Ecuaciones numéricas de los modelos cinéticos Paraboloides, Gaussiano y Lorentziano, en función de las temperaturas de borurización y el tiempo de exposición.

Modelo cinético	Ecuaciones
Paraboloides	$d = 3973.13 + 10.24t - 7.35T - 0.4192t^2 + 0.0034T^2 \quad (R^2 = 0.9155)$
Gaussiano	$d = 2241.10 \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{t-7.91}{4.72} \right)^2 + \left(\frac{T-1863.81}{266.21} \right)^2 \right] \right\} \quad (R^2 = 0.9847)$
Lorentziano	$d = \frac{209.53}{\left[1 + \left(\frac{t-7.10}{4.73} \right)^2 \right] \left[1 + \left(\frac{T-1306.69}{99.33} \right)^2 \right]} \quad (R^2 = 0.9766)$

La importancia del modelo cinético Paraboloides radica, junto a la utilidad que tiene para el estudio de otras curvas más complicadas, en su aplicación directa a problemas de física, ingeniería y otras ciencias. De igual forma, este modelo cinético tiene la propiedad, de que los caminos que parten del foco y se reflejan en el paraboloides, llegan a una superficie con recorridos de igual longitud.

Por otro lado, el modelo cinético Lorentziano es un modelo multivariable no lineal, que se basa en una distribución de probabilidad continua, es decir, que no tiene un valor esperado, varianza o momentos definidos, su moda y su mediana están bien definidas y son ambas iguales a la variable x_0 .

Del mismo modo, el modelo cinético Gaussiano es flexible y capaz de modelar funciones complejas, como la oposición a la forma restrictiva de los modelos polinomiales. Estos últimos, son usados tradicionalmente en la metodología de superficies de respuestas. Asimismo, este modelo logra una alta precisión de aproximación de la superficie de respuesta, proporcionando así, una gran oportunidad para identificar el grado óptimo del proceso.

Conforme, a las ecuaciones numéricas de la tabla 6.5, se validan los modelos cinéticos Paraboloides, Gaussiano y Lorentziano, para estimar el espesor de capa Fe_2B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro, en función de las temperaturas de tratamiento de 1123 ,1173, 1223 y 1273 K con 7 h de exposición (ver tabla 6.6).

Tabla 6.6 Comparativo del espesor de capa Fe₂B utilizando los modelos cinéticos Paraboloides, Gaussiano y Lorentziano contra los datos obtenidos experimentalmente.

Modelo cinético	Temperatura(K)				Suma de errores al cuadrado(SEC) (%)
	1123	1173	1223	1273	
	Estimación de la capa Fe ₂ B (µm) con 7 h de exposición				
Paraboloides	58.05	80.87	120.69	177.51	-
Gaussiano	45.79	75.89	121.39	187.44	-
Lorentziano	47.38	74.49	122.48	187.82	-
Datos experimentales del espesor de capa Fe ₂ B	47.01 ± 8.57	79.33 ± 16.48	108.64 ± 24.66	186.82 ± 28.73	-
% error Paraboloides	23.48	1.94	11.09	4.98	26.51
% error Gaussiano	2.59	4.33	11.73	0.33	12.77
% error Lorentziano	0.787	6.10	12.73	0.53	14.14

A partir, de los resultados obtenidos de la tabla 6.6, se observa que el modelo cinético Paraboloides presenta un 10.37 % de error promedio, el modelo cinético Gaussiano presenta un 4.74 % de error promedio, y el modelo Lorentziano presenta un 5.03 % de error promedio, en comparación con los datos obtenidos experimentalmente del espesor de capa Fe₂B. Por ende, se concluye que el mejor modelo cinético que utiliza la metodología de superficies de respuesta, es el modelo cinético Gaussiano. Este modelo logra una alta precisión de estimación del espesor de capa Fe₂B de acuerdo a los valores mencionados anteriormente, y a la sumatoria

de errores al cuadrado, ya que presenta un porcentaje menor en comparación a los otros dos modelos cinéticos presentados en la tabla anterior. Del mismo modo, se generan diagramas de contorno de los modelos cinéticos que utilizan la metodología de superficies de respuesta, ya que estas herramientas proporcionan, una gran oportunidad para encontrar el mejor modelo cinético para la estimación del espesor de la capa Fe_2B , en función de las temperaturas de y tiempos de tratamiento. En la figuras 6.2, 6.3 y 6.4 se muestran los diagramas de contorno de los modelos cinéticos Paraboloides, Gaussiano y Lorentziano.

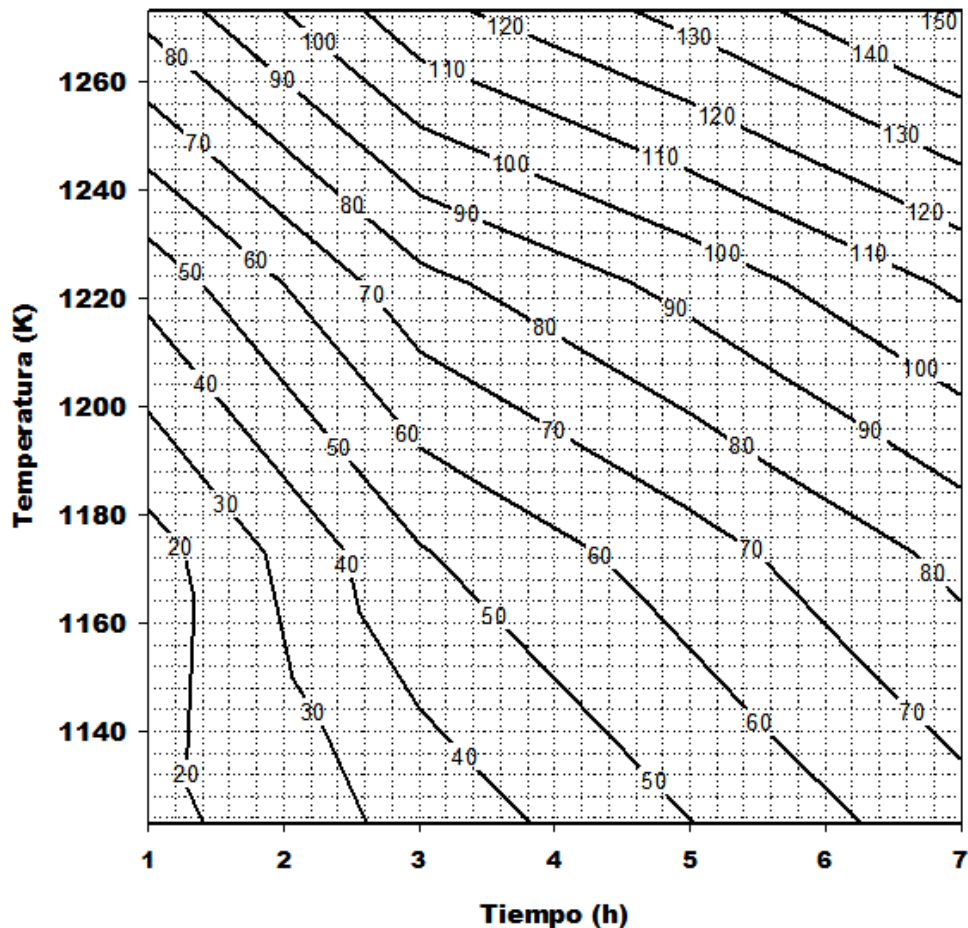


Figura 6.2 Diagrama de contorno del modelo cinético Paraboloides para estimar el espesor de capa Fe_2B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro.

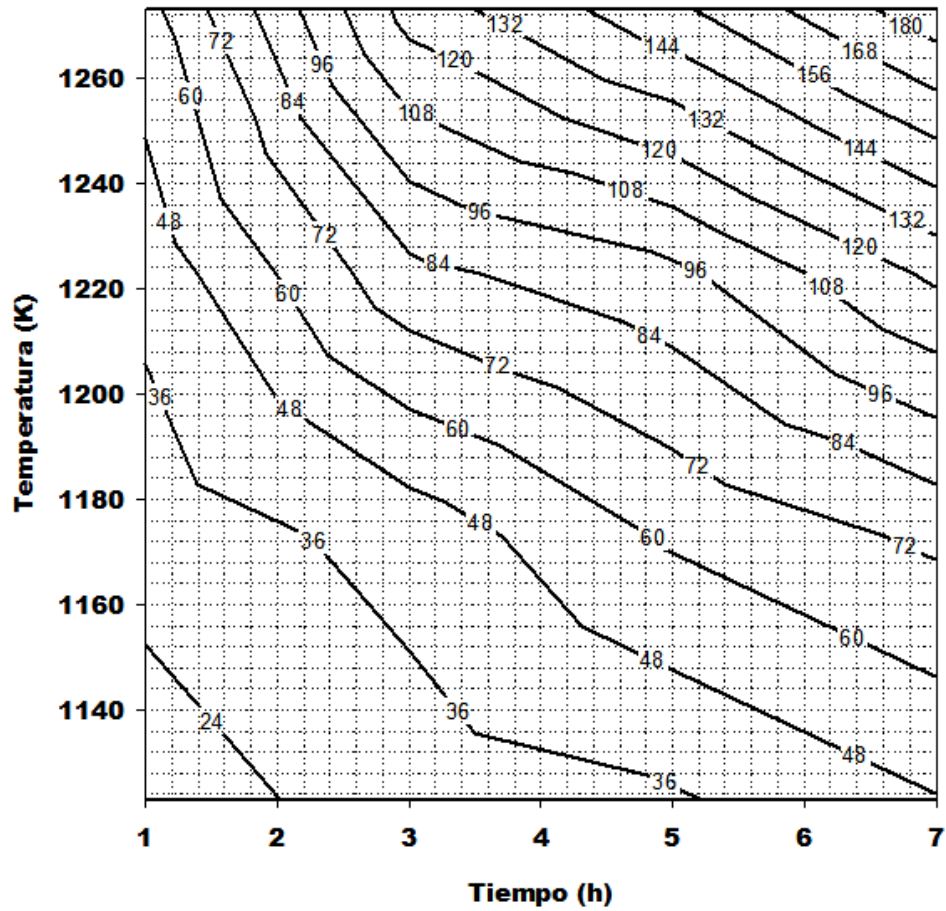


Figura 6.3 Diagrama de contorno del modelo cinético Lorentziano para estimar el espesor de capa Fe_2B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro.

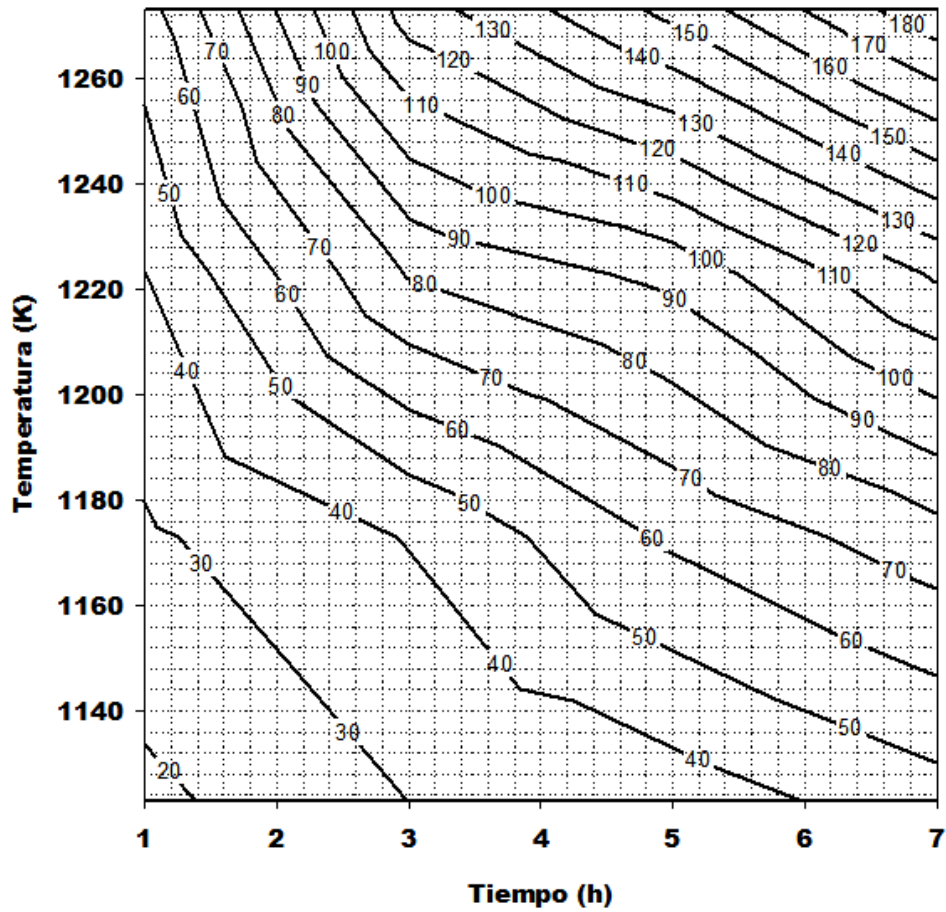


Figura 6.4 Diagrama de contorno del modelo cinético Gaussiano para estimar el espesor de capa Fe₂B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro.

6.5 Estimación del espesor de la capa Fe₂B a partir de los modelos cinéticos de mínimos cuadrados y del modelo cinético tradicional que se fundamenta en la ley de crecimiento parabólico.

El modelo cinético tradicional, se basa en los resultados obtenidos del espesor de capa Fe₂B en función de la temperatura de tratamiento y el tiempo de exposición, donde su crecimiento es establecido por la función de crecimiento parabólico (ver ecuación 6.3). Las pendientes obtenidas de la gráfica de la figura 6.5 representan la constante de crecimiento parabólico K que indica un proceso de difusión controlado. Los tiempos de incubación (t_0) del boruro de hierro Fe₂B, son interpretados por la extrapolación de las líneas rectas hacia la abscisa (ver figura 6.5) para un espesor igual a cero. La ecuación de este modelo se define como:

$$d^2 = K(t - t_0) \quad (6.3)$$

d es el espesor de capa [μm], K es la constante de crecimiento parabólico, [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], que depende del coeficiente de difusión del boro en la capa Fe₂B y los gradientes de concentración de boro a lo largo del espesor de la capa Fe₂B, t es el tiempo de exposición [s], y t_0 es el tiempo de incubación del boruro [s].

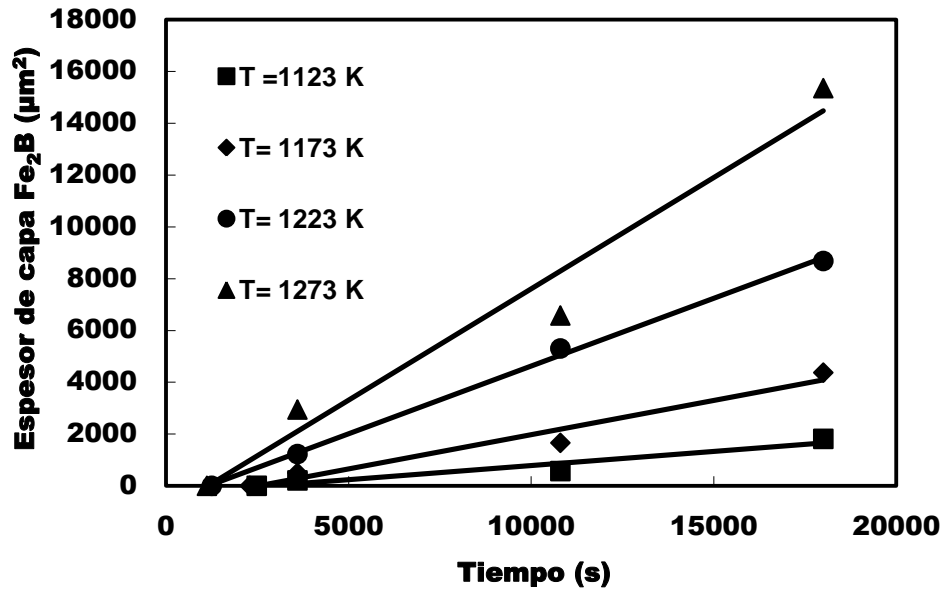


Figura 6.5 Evolución de los frentes de crecimiento del boruro de hierro Fe₂B en función del tiempo, para las diferentes temperaturas de tratamiento.

Se considera que para las condiciones de tratamiento (tiempo y temperatura), el cuadrado del espesor de capa cambia en forma lineal con respecto al tiempo de exposición. La relación entre la constante de crecimiento parabólico, la energía de activación y la temperatura del proceso, pueden ser expresados mediante la ecuación de Arrhenius:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (6.4)$$

K_0 es un factor pre-exponencial que depende del potencial de boro del agente borurante que rodea al substrato durante el tratamiento termoquímico [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], Q es la energía de activación, R es la constante universal de los gases ideales [$R = 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$] y T es la temperatura de tratamiento (K).

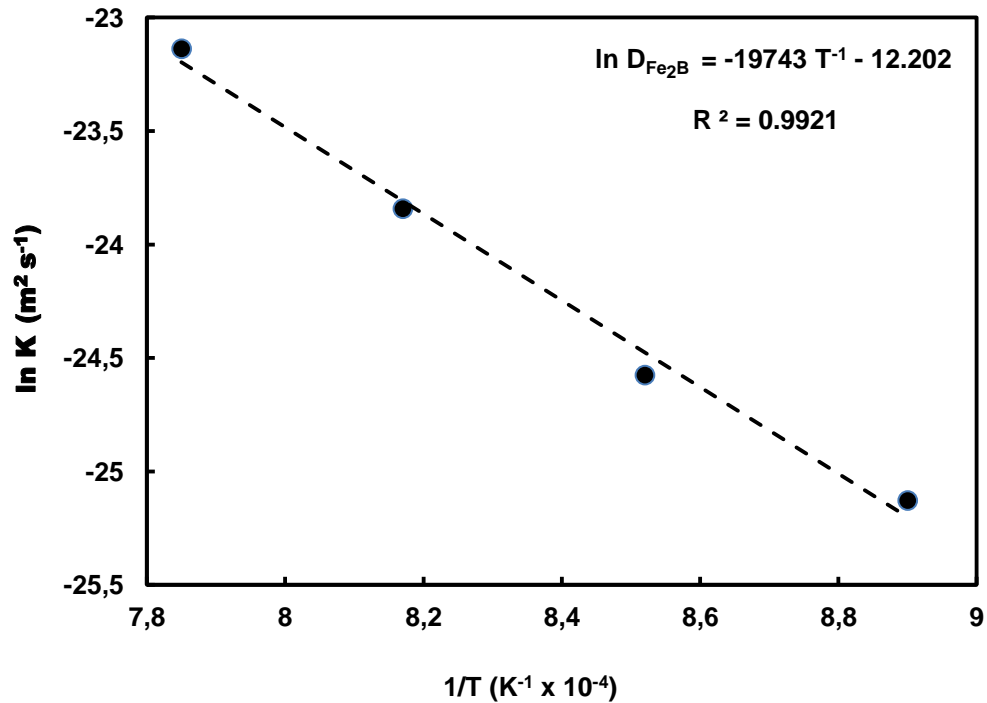


Figura 6.6 Comportamiento del $\ln K$ en función de las temperaturas de tratamiento.

Por otro lado, al sustituir el valor de la constante de crecimiento parabólico K propuesto en la ecuación (6.4), es posible obtener una ecuación práctica que permita estimar el espesor de la capa (d) en función del tiempo de exposición y la temperatura de tratamiento:

$$d^2 = K_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)(t-t_0) \quad (6.5)$$

$$d = \sqrt{K_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)(t-t_0)} \quad (6.6)$$

La tabla 6.7 muestra los valores experimentales de los espesores de capa y los valores estimados a través de la ecuación (6.6), conociendo la energía de activación $Q = 164 \text{ KJ mol}^{-1}$, la constante universal de los gases $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y la constante pre exponencial $K_0 = 5.020 \times 10^{-6}$ (obtenidas de la figura 6.6) para las condiciones de tiempo de exposición y temperatura de tratamiento preestablecidas.

Tabla 6.7 Comparativo de los espesores de la capa Fe_2B obtenidos experimentalmente contra los estimados por la ecuación (6.6).

Ecuación	Temperatura (K)				Suma de errores al cuadrado (SEC) (%)
	1123	1173	1223	1273	
	Estimación de la capa Fe_2B (μm) con 7 h de exposición				
6.6	52.44	77.74	110.57	155.07	-
Datos experimentales del espesor de capa Fe_2B	47.01 ± 8.57	79.33 ± 16.48	108.22 ± 24.66	158.09 ± 28.73	-
% error	9.99	3.15	1.46	27.09	29.08

Conforme, a los valores presentados en la tabla 6.7, se valida el modelo cinético tradicional, para estimar el espesor de capa Fe_2B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro, en función de las temperaturas de tratamiento de 1123, 1173, 1223 y 1273 K con 7 h de exposición.

A partir de los resultados obtenidos de la tabla 6.8, se observa que el modelo cinético tradicional presenta un 4.40 % de error promedio y un error de 29.08 % con la suma de errores al cuadrado, en comparación con los datos obtenidos experimentalmente del espesor de capa Fe_2B . Del mismo modo, se genera un diagrama de contorno del modelo cinético tradicional (ver figura 6.7).

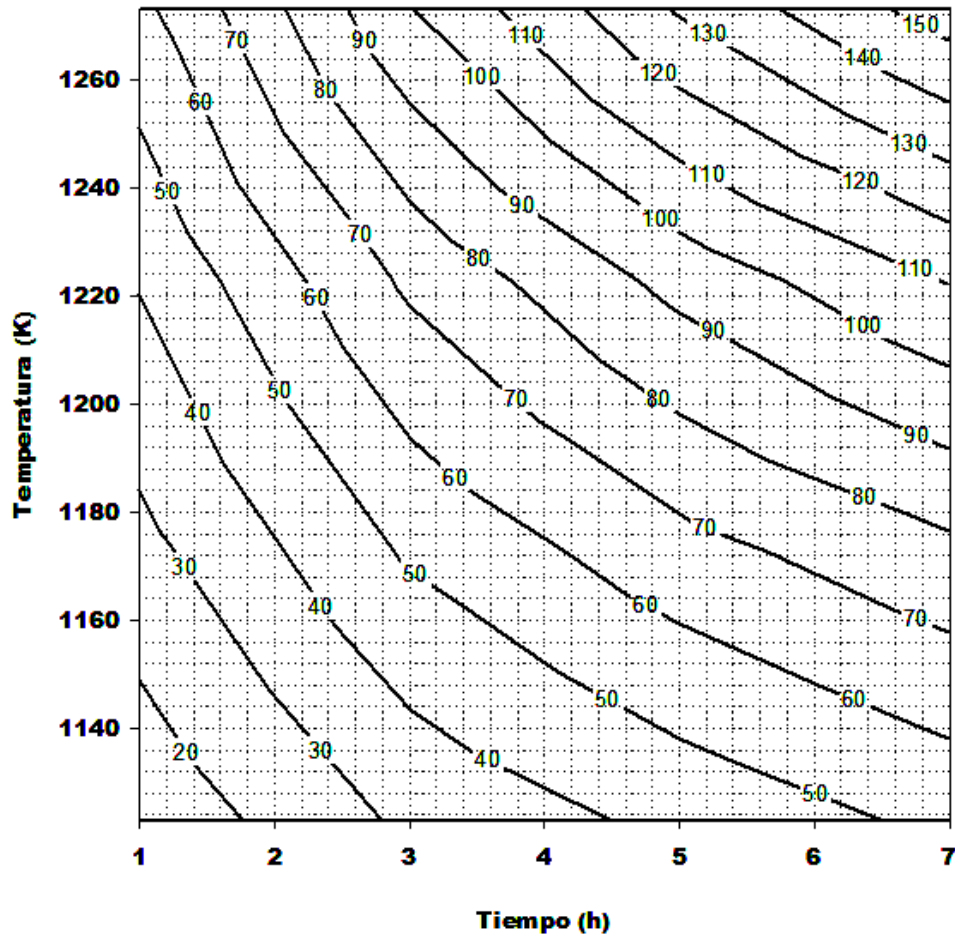


Figura 6.7 Diagrama de contorno del modelo cinético tradicional para estimar el espesor de capa Fe_2B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro.

El modelo cinético de mínimos cuadrados se basa en los resultados obtenidos del espesor de capa Fe₂B en función de la temperatura de tratamiento y el tiempo de exposición. El crecimiento de la capa es establecido en función de los valores obtenidos de la pendiente y de la ordenada al origen de la figura 5.9. A partir de estos valores, se estima el espesor de capa Fe₂B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro, en función de las temperaturas de tratamiento de 1123, 1173, 1223 y 1273 K con 7 h de exposición (ver tabla 6.8).

Tabla 6.8 Comparativo de la estimación del espesor de capa Fe₂B utilizando el modelo cinético de mínimos cuadrados contra los espesores de capa experimentales.

Modelo cinético	Temperatura (K)				Suma de errores al cuadrado (SEC) (%)
	1123	1173	1223	1273	
	Estimación de la capa Fe ₂ B (µm) con 7 h de exposición				
Mínimos cuadrados	56.60	88.04	126.17	194.78	-
Datos experimentales del espesor de capa Fe ₂ B	47.01 ± 8.57	79.33 ± 16.48	132.88 ± 24.66	186.82 ± 28.73	-
% error	20.39	10.97	5.04	4.26	24.07

Conforme a los valores presentados en la tabla 6.8, se valida el modelo cinético tradicional, para estimar el espesor de capa Fe₂B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro, en función de las temperaturas de tratamiento de 1123, 1173, 1223 y 1273 K con 7 h de exposición.

A partir de los resultados obtenidos de la tabla 4.9, se observa que el modelo cinético de mínimos cuadrados presenta un 10.16 % de error promedio y un error de 24.07 % con la suma de errores al cuadrado, en comparación con los datos obtenidos experimentalmente del espesor de capa Fe_2B . Del mismo modo, se genera un diagrama de contorno del modelo cinético de mínimos cuadrados (ver figura 6.8).

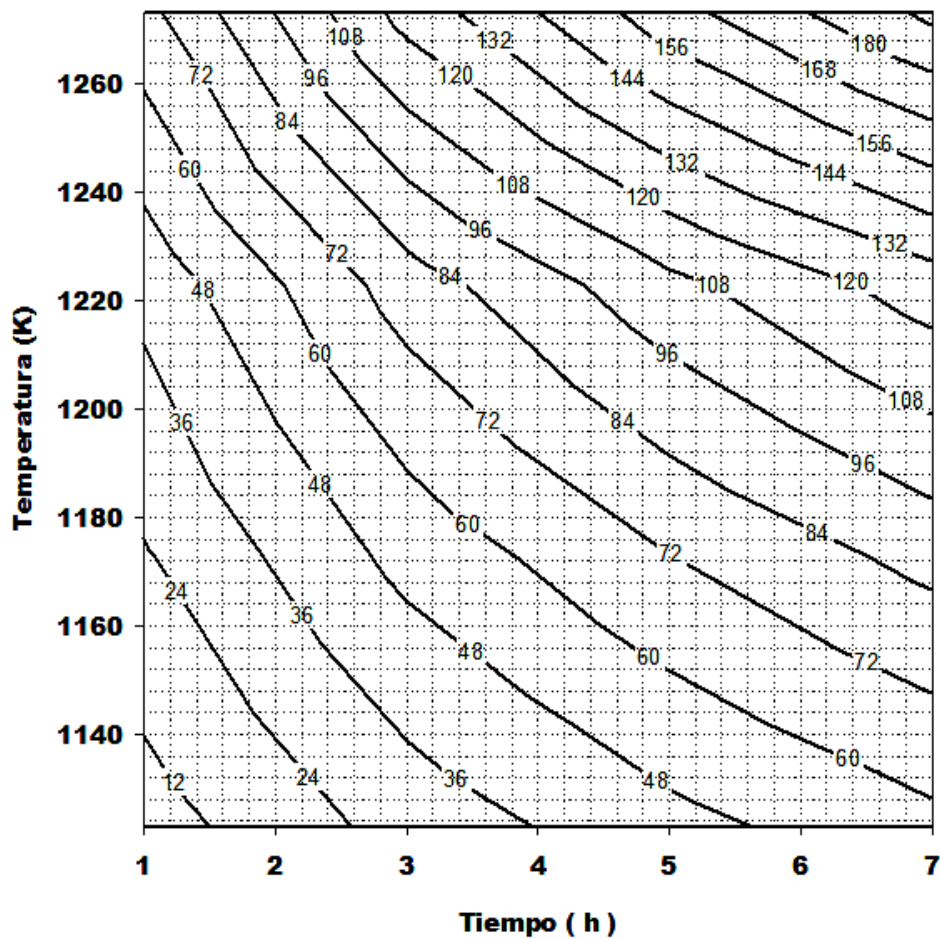


Figura 6.8 Diagrama de contorno del modelo cinético de mínimos cuadrados para estimar el espesor de capa Fe_2B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro.

Entre las ventajas de utilizar el modelo cinético tradicional, es que la variable K involucra las concentraciones de boro involucradas en el proceso de borurización, es relativamente sencillo poder aplicarlo, ya que solamente depende de las condiciones experimentales del proceso.

De la misma forma, el modelo cinético de mínimos cuadrados es reproducible, proporcionando la misma ecuación no importa quién realice el análisis. La estimación probabilística de la ecuación que representa los datos experimentales refleja intervalos pequeños de error. Aunado a esto, entre las desventajas de utilizar este modelo cinético es que solo sirve para ajustar modelos lineales, requiriendo tener, al menos, diez mediciones bajo las mismas condiciones experimentales.

6.6 Estimación del espesor de la capa Fe_2B a partir del modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa.

El modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa, se basa en los resultados obtenidos del espesor de capa Fe_2B en función de la temperatura de tratamiento, el tiempo de exposición y los valores de los coeficientes de difusión del boro en la fase Fe_2B (ver tabla 6.3). Asimismo, se contemplan los valores del comportamiento de la constante de crecimiento parabólico en función de la temperatura $\varepsilon(T) = 1 \times 10^{-29} T^{7.4414}$ y la variable $\eta(T) = 5 \times 10^{22} T^{-7.819}$ que depende de la razón entre $t_0(T)/t$. El crecimiento de la capa Fe_2B es establecido a partir de la siguiente ecuación numérica:

$$u(t, T) = 2 \sqrt{\frac{D_{Fe_2B}}{\pi}} \left(\frac{8.90 - 8.83}{8.83 - (0.2151)(35 \times 10^{-4})} \right) \frac{t^{1/2} \{1 - [\eta(T)]^{1/2}\}}{\text{erf} \left\{ \frac{\varepsilon(T) \{1 - [\eta(T)]^{1/2}\}}{\sqrt{4D_{Fe_2B}}} \right\}} \exp \left(- \frac{[\varepsilon(T)]^2 \{1 - [\eta(T)]^{1/2}\}^2}{4D_{Fe_2B}} \right) \quad (6.7)$$

A partir de la ecuación 6.7, se estima el espesor de capa Fe₂B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro, en función de las temperaturas de tratamiento de 1123, 1173, 1223 y 1273 K con 7 h de exposición (ver tabla 6.9).

Tabla 6.9 Comparativo de la estimación del espesor de capa Fe₂B utilizando el modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa contra los espesores de capa experimentales.

Ecuación	Temperatura (K)				
	1123	1173	1223	1273	Suma de errores al cuadrado(SEC) (%)
	Estimación de la capa Fe ₂ B (µm) con 7 h de exposición				
4.7	38.47	71.68	108.30	190.23	-
Datos experimentales del espesor de capa Fe ₂ B	38.44 ± 8.57	79.33 ± 16.48	108.22 ± 24.66	186.82 ± 28.73	-
% error	0.078	9.64	0.073	1.82	9.81

Este modelo se fundamenta en la ecuación de balance de masa, las constantes de crecimiento parabólico en función de la temperatura de tratamiento y los tiempos de exposición, los perfiles de concentración de boro en la fase Fe₂B, y en los coeficientes de difusión en la fase Fe₂B en función de las temperaturas de tratamiento. Las desventajas de este modelo son: a) se requiere de un software matemático para poder realizar el análisis de las ecuaciones propuestas por este modelo cinético, b) es necesario entender los parámetros que se involucran en el proceso de borurización, para establecer un perfil de concentración de boro en la

fase Fe_2B , estableciendo las ecuaciones que se involucran en la interface de crecimiento Fe_2B /substrato. A partir de los resultados obtenidos de la tabla 6.9, se observa que el modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa presenta un 2.89% de error promedio y un error de 9.81 % con la suma de errores al cuadrado, en comparación con los datos obtenidos experimentalmente del espesor de capa Fe_2B . Del mismo modo, se genera un diagrama de contorno del modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa presentado en la figura 6.9.

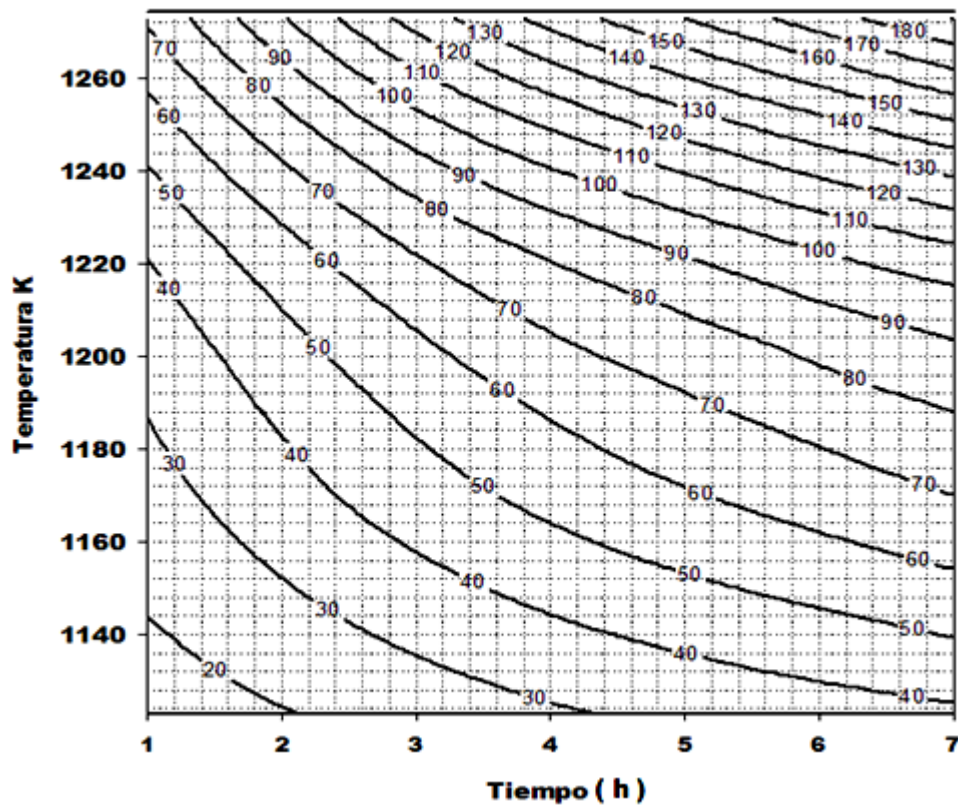


Figura 6.9 Diagrama de contorno del modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa para estimar el espesor de capa Fe_2B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro.

6.7 Comparativo de las estimaciones del espesor de capa Fe₂B a partir de los seis modelos cinéticos propuestos con respecto a los datos experimentales.

A partir, de los resultados obtenidos de la tabla 6.10, se puede observar que el mejor modelo de difusión para estimar el espesor de capa Fe₂B, es el modelo cinético que considera la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento Fe₂B/substrato. Este modelo es flexible, que proviene de la solución fundamental de la segunda ley de Fick con reflexión en la frontera, y considera la función error, siendo ésta una distribución de probabilidad de variable continua, que permite minimizar el error experimental. Asimismo, una solución particular al modelo de balance de masa, es la ley de crecimiento parabólico, que describe la evolución de crecimiento de la capa borurada. Finalmente, se debe recalcar, que todos los modelos son susceptibles a la medición experimental del espesor de la capa Fe₂B, y ninguno de ellos, considera la influencia de los elementos de aleación en el crecimiento de la capa superficial.

Tabla 6.10 Estimación del espesor de capa Fe₂B utilizando los modelos cinéticos Paraboloide, Gaussiano, Lorentziano, tradicional, de mínimos cuadrados y del modelo que utiliza la ecuación de balance de masa contra los espesores de capa experimentales.

Modelo cinético	Temperatura (K)				% Suma de errores al cuadrado (SEC) con respecto a los datos experimentales del espesor de capa Fe ₂ B
	1123	1173	1223	1273	
	Estimación de la capa Fe ₂ B (µm) con 7 h de exposición				
Paraboloide	58.05	80.87	120.69	177.51	26.51
Gaussiano	45.79	75.89	121.39	187.44	12.77
Lorentziano	47.38	74.49	122.48	187.82	14.14
mínimos cuadrados	56.60	88.04	126.17	194.78	24.07
tradicional	52.44	77.74	110.57	155.07	29.08
Modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa	38.47	71.68	108.30	190.23	9.81
Datos experimentales del espesor de capa Fe ₂ B	38.44 ± 8.57	79.33 ± 16.48	108.22 ± 24.66	186.82 ± 28.73	—

Capítulo 7

Conclusiones y Perspectivas de trabajo.

7.1 Conclusiones.

La funcionalidad de un acero sometido al proceso de borurización depende del espesor de capa obtenida superficialmente. Por ejemplo, en aplicaciones de desgaste adhesivo se emplean capas delgadas entre 10 y 20 μm , de igual forma, para el desgaste por erosión, son necesarias capas mayores a 75 μm . Por ende, con el fin de optimizar el proceso de borurización, se implementaron seis modelos cinéticos (Paraboloide, Gaussiano, Lorentziano, mínimos cuadrados, modelo cinético tradicional y un modelo cinético que utiliza la ecuación de balance de masa), para estimar el espesor de capa Fe_2B en un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro. Los modelos son validados a partir de las estimaciones del espesor de capa Fe_2B obtenidos por los modelos cinéticos mencionados anteriormente contra los valores obtenidos experimentalmente a las temperaturas de 1123, 1173, 1223 y 1273 K con un tiempo constante de 7 h de exposición. Los resultados indicaron que el modelo cinético que emplea la ecuación de balance de masa, es el mejor de los seis modelos propuestos, presentando una buena estimación de los espesores de la capa con un error promedio del 2.89 %.

Aunado a esto, los espesores de capa son propuestos a partir de diagramas de contorno, que consideran la temperatura de tratamiento y el tiempo de exposición. Se ha verificado que los diagramas de contorno son herramientas útiles que permiten obtener en forma confiable los espesores de capa en rangos amplios de temperaturas y tiempos de tratamiento, permitiendo optimizar el proceso de borurización en aceros de bajo carbono y su implementación a nivel industrial.

7.2 Perspectivas de trabajo

- Implementación industrial del modelo cinético que considera la ecuación de balance de masa y el diagrama de contorno obtenido a partir de este modelo, para establecer un espesor de capa en base a las temperaturas de tratamiento y los tiempos de exposición.
- Obtener experimentalmente los valores del tiempo de incubación del boruro de hierro Fe_2B sobre un acero AISI 1018 endurecido por difusión de boro, a las condiciones de tratamiento de 1123, 1173, 1223 y 1273 K con 1, 3 y 5 h exposición, para su confrontación contra los valores teóricos determinados en el presente trabajo.
- Implementar un plan de negocios asociado al proceso de borurización en aceros de bajo carbono, considerando variables tales como: el consumo de energía necesario para la formación de capas duras sobre la superficie de aceros comerciales utilizados industrialmente, tiempos y temperaturas óptimas del proceso, y espesores óptimos de capa considerando el funcionamiento de un componente en particular.

Referencias

Box G E P and Wilson K G (1951), "On the experimental attainment of optimum conditions", J Roy Stat Soc, B13, 1-45.

Brakman C M, Gommers A W J and Mittemeijer E J (1989), "Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys: boride layer growth kinetics", J Mater Res, 4, 1354-1370.

Campos I, Bautista O, Ramirez G, Islas M, De La Parra J and Zúñiga L (2005), "Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe₂B boride layers during the boriding process", Appl Surf Sci, 243, 429-436.

Campos Silva I and Ortiz Dominguez M (2010), "Modelling the growth of Fe₂B layers obtained by the paste boriding process in AISI 1018 steel", Int J Microstruct Mater, Prop, 5, 26-38.

Genel K, Ozbek I, Kurt A and Bindal C (2002), "Boriding response of AISI W1 steel and use of artificial neural network for prediction of borided layer properties", Surf Coat Tech, 160, 38-43.

Hernández Sánchez E (2011), "Propiedades mecánicas de aceros borurados AISI 1018 evaluados por indentación a escala micro y nanométrica", Tesis de Doctorado, SEPI ESIME Zacatenco.

Kartal G, Eryilmaz O L, Krumdick G, Erdemir A and Timur S (2011), "Kinetics of electrochemical boriding of low carbon steel", Appl Surf Sci, 257, 6928-6934.

Kirkaldy J S (1973), "Prediction of alloy hardenability from thermodynamic and kinetic data", Metall Trans, 4, 2327-2333.

Kong Y and Li F (1997), "Cohesive energy, local magnetic properties, and curie temperature of Fe_3B studied using the self-consistent LMTO method", *Phys Rev B*, 56, 3153-3158.

López Perrusquia N (2008), "Evaluación a la tenacidad a la fractura por microindentación en aceros borurizados AISI 4140", Tesis de Maestría, SEPI ESIME Azcapotzalco.

Martini C, Carbucicchio M and Palombarini G (2004), "Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron", *J Mater Sci*, 39, 933-937.

Meléndez E, Campos I, Rocha E and Barrón M A (1997), "Structural and strength characterization of steels subjected to boriding thermochemical process", *Mater Sci Eng, A* 234-238, 900-903.

Montgomery D C (2008), "Diseño y análisis de experimentos" 2ª Ed., Limusa Wiley, México.

Ortiz-Domínguez M, Campos-Silva I, Hernández-Sánchez E, Nava-Sánchez J L, Martínez-Trinidad J, Jimenez –Reyes M Y and Damián Mejía O (2011), "Estimation of Fe_2B growth on low-carbon steel based on two diffusion models", *Int J Mater Res*, 102, 429-434.

Pomel'nikova A S, Shipko M N and Stepovich M (2011), "Features of structural changes due to the formation of the boride crystal structure in steels", *J Surf Invest*, 5, 298-304.

Ramírez Sandoval G (2006), "Caracterización de grietas auto-afines en capas borurizadas para aceros estructurales AISI 1045", Tesis de Maestría, SEPI ESIME Zacatenco.

Sen S, Sen U and Bindal C (2005),” An approach to kinetic study of borided steels”, Surf Coat Tech, 191, 274– 285.

Sinha A K (1991),” Boronizing ASM Handbook “, Ohio, USA, J Heat Treatment, 4, 437.

Uslu I, Comert H, Ipek M, Ozdemir O and Bindal C (2007),” Evaluation of borides formed on AISI P20 steel”, Mater Des, 28, 55-61.

Villa Velázquez Mendoza C I (2009), “Estudio del agrietamiento tipo Palmqvist y evaluación de esfuerzos residuales en aceros borurados AISI 1018”, Tesis de Doctorado, SEPI ESIME Zacatenco.

Von Matuschka A G (1980), “Boronizing”, Carl Henser Verlag, Munich.

PUBLICACIONES Y PREMIOS

M. Ortiz-Domínguez^a, I. Campos-Silva^a, E. Hernández-Sánchez^a, J. L. Nava-Sánchez^a,
J. Martínez-Trinidad^a, M. Y. Jiménez-Reyes^a, O. Damián-Mejía^b

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

^bUniversidad Marista (UMA), Campus Ciudad de México, Av. Gral. Leandro Valle 928, México D.F., México

Estimation of Fe₂B growth on low-carbon steel based on two diffusion models

Two different approaches are used in the evaluation of Fe₂B growth and its kinetics over the surface of AISI 1018 steel. The first approach considers a diffusion model based on the mass balance at the growing Fe₂B/substrate interface. In the second approach, the method of dimensional analysis was applied to obtain an expression for the boride layer thickness as a function of dependence parameters involved in the boriding process. The Fe₂B layers were formed by the paste boriding process at temperatures of 1123 to 1273 K with 2, 4, 6, and 8 h of exposure using a boron carbide paste thickness of 4 mm over the surface of the steel. Another set of boriding temperatures with 5 h of exposure were used on the surface of the steel to compare the experimental values of Fe₂B layer thicknesses with the results obtained by both diffusion models. The predicted values showed good agreement with the experimental boride layer thicknesses achieved in this work.

Keywords: Boriding; Diffusion models; Kinetics; Boride layer thickness; Dimensional analysis

1. Introduction

The term boriding means the enrichment of the surface of a work piece with boron by thermochemical treatment. By means of thermal energy, the boron atoms are transferred into the lattice of the parent material and, together with the atoms in that material, form the respective borides. Iron borides are mainly formed on steel, and there are two kinds of iron borides: FeB, which is rich in boron, and Fe₂B, which is poor in boron [1]. Depending on the composition of the boriding medium, the boriding temperature, the treating time, and the chemical composition of the steel, mono-phase (only Fe₂B) or two-phase layers (FeB exterior and Fe₂B interior) can occur. The Fe₂B layer is more ductile and tougher than the very hard and brittle FeB. The FeB layer should be avoided in a closed layer if the parts have to withstand wear other than the abrasive kind [2].

Several attempts have been proposed to estimate the growth kinetics of boride layers in different borided steels [3–8]. By the application of Fick's First Law and the proper accounting of material balance at the growing interfaces, simple but comprehensive expressions are obtained for boron diffusion and the growth rate of the interfaces. Furthermore, alternative methods like dimensional analysis were applied to understand the kinetics of borided layers in

AISI 1045 and AISI M2 borided steels [9]. Based on experimental results, the kinetics of the FeB and Fe₂B surface layers follow a dimensional growth, $y = \alpha x^\beta$, where the constants α and β depend on the chemical composition of the substrate and the evolution of the surface layers as a function of exposure time.

The aims of this work are as follows:

- Based on the measurement of the boride layer thickness formed at the surface of AISI 1018 borided steel, the kinetics of the Fe₂B surface layer can be described by two diffusion models.
- First, the growth kinetics of Fe₂B layers and boron diffusion in the layer are estimated using the mass balance equation at the Fe₂B/substrate interface.
- Second, a dimensional analysis, using the *Pi* Buckingham theorem, is employed to determine the power value of the Fe₂B growth for a group of experimental parameters.
- Finally, the boride layer thicknesses are estimated by both diffusion models and compared with experimental data achieved at the temperatures of 1123 to 1273 K with 5 h of exposure.

2. Diffusion models

2.1. The mass balance equation

The boron concentration profile at the Fe₂B layer is assumed to be linear as depicted in Fig. 1. $C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}}$ represents the upper limit of boron content in the Fe₂B phase (9 wt.% B), and $C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}}$ is the lower limit of boron content in the Fe₂B phase (8.83 wt.% B). In this context, T. B. Massalski [10] reported that the Fe₂B iron boride has a narrow composition range of about 1 at.%.

The term $C_{\text{ads}}^{\text{B}}$ denotes the absorbed boron concentration in the boride layer [11]. The boride incubation time is also included in the growth of the boride layer.

From Fig. 1, $a_1 = C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}}$ defines the homogeneity range of the Fe₂B layer, $a_2 = C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_0$ is the miscibility gap and C_0 is the terminal solubility of the interstitial solute. The boron solubility in the γ phase is $35 \cdot 10^{-4}$ wt.% B [12].

The change in the interface position in small intervals of time dt caused by the displacement of lines defining the homogeneity range and the miscibility gap is [13]:

$$\Delta_{\text{Fe}_2\text{B}} = J_{\text{Fe}_2\text{B}} dt \quad (1)$$



El Gobierno del Distrito Federal

OTORGA EL PREMIO DE INGENIERÍA
DE LA CIUDAD DE MÉXICO 2011.

A:

José Luis Nava Sánchez

SEGUNDO LUGAR EN LA CATEGORÍA DE:

Trabajo de tesis o proyecto terminal cuya contribución a la Ingeniería sea en beneficio de la población de la Ciudad de México o del País en general de Nivel Posgrado, en el área de Ingeniería Industrial en la modalidad de equipo

**“POR UNA CIUDAD TECNOLÓGICA
Y DEL CONOCIMIENTO”**


Lic. Marcelo Ebrard Casaubon
Jefe de Gobierno del Distrito Federal



afp