

Evaluación de la cinética de crecimiento de las capas de Fe₂B formadas sobre la superficie del acero ASTM A307 a través de dos modelos de difusión

Evaluation of the growth kinetics of Fe₂B layers formed on the surface of ASTM A307 steel by using two diffusion models

Martín Ortiz-Domínguez^a, Arturo Cruz-Avilés^b, Eyleen B. González-Ortega^c, Yira Muñoz-Sánchez^d, Omar Damián-Mejía^e, Libia D. Fernández-De Dios^f

Abstract:

In this study, we implemented two simple models to simulate the growth of the Fe₂B layer on ASTM A307 steel through boriding. The first model considered steady-state boron diffusion, while the second model incorporated transient regime effects. In the steady-state model, the boron concentration profile within the Fe₂B layer exhibited linearity. By correlating the boron chemical potential with the inward mass flux at the (Fe₂B/substrate) interface, we confirmed the parabolic nature of layer growth. Both models were employed to determine the boron activation energies, yielding the same value of approximately 164 kJ·mol⁻¹. Experimental validation of the two models was conducted under two additional boriding conditions (1323 K for 1.5 and 2 h). Finally, the simulated layer thicknesses matched the experimental values.

Keywords:

Boriding, iron boride, kinetics, activation energies, diffusion models

Resumen:

En este estudio, implementamos dos modelos sencillos para simular el crecimiento de la capa de Fe₂B en el acero ASTM A307 mediante boruración. El primer modelo consideró la difusión de boro en estado estacionario, mientras que el segundo modelo incorporó efectos de régimen transitorio. En el modelo de estado estacionario, el perfil de concentración de boro dentro de la capa de Fe₂B mostró linealidad. Al correlacionar el potencial químico del boro con el flujo de masa hacia el interior en la interfaz (Fe₂B/sustrato), confirmamos la naturaleza parabólica del crecimiento de la capa. Ambos modelos se emplearon para determinar las energías de activación del boro, arrojando el mismo valor de aproximadamente 164 kJ·mol⁻¹. La validación experimental de los dos modelos se llevó a cabo bajo dos condiciones adicionales de boruración (1323 K durante 1.5 y 2 h). Finalmente, los espesores de capa simulados coincidieron con los valores experimentales.

Palabras Clave:

Boruración, boruro de hierro, cinética, energías de activación, modelos de difusión

^a Autor de Correspondencia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, <https://orcid.org/0000-0003-4475-9804>, Email: martin_ortiz@uaeh.edu.mx

^b Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, <https://orcid.org/0000-0003-0455-1646>, Email: arturo_cruz8085@uaeh.edu.mx

^c Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, <https://orcid.org/0009-0004-1967-6462>, Email: eyleen_gonzalez@uaeh.edu.mx

^d Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, <https://orcid.org/0000-0002-4876-2747>, Email: yira@uaeh.edu.mx

^e Escuela Preparatoria Oficial Núm. 53, San Juan Zitlaltepec, Zumpango, <https://orcid.org/0009-0004-3158-4034>, Email: damo831010hocmjm01@bggem.mx

^f Instituto Tecnológico de Gustavo A. Madero II, <https://orcid.org/0009-0002-8481-4492>, Email: libia.fd@gamadero2.tecn.mx

Introducción

En diversos sectores industriales, se requieren propiedades superficiales específicas de los aceros para garantizar una resistencia adecuada contra el desgaste y la corrosión (Kulka, 2019). En consecuencia, se han propuesto soluciones prácticas que implican tratamientos superficiales por termodifusión para garantizar la obtención de estas características superficiales. Estos métodos mejoran las propiedades de la capa superficial debido a la presencia de elementos intersticiales como el nitrógeno, carbono y boro, que son capaces de formar compuestos duros en la superficie del material (Koga et al., 2022; Belaid et al., 2022). Mediante difusión en estado sólido y reacciones químicas, estos elementos intersticiales reaccionan con los átomos de hierro, formando capas densas. Entre estos tratamientos termoquímicos, el proceso de borurización puede aplicarse para endurecer superficialmente cualquier tipo de acero. Implica la difusión de átomos de boro en la superficie del acero, lo que da lugar a la formación de capas boruradas con una morfología típica de fase-interfase (Kulka, 2019). El proceso de borurización suele producirse en un intervalo de temperaturas de 800-1050°C durante un tiempo de tratamiento de 0.5-10 h. El boro puede introducirse a partir de diversas fuentes en diferentes estados físicos, como sólido (Türkmen et al., 2021), líquido (Smol'nikov et al., 1982), gas (Kulka et al., 2017), plasma (Sikorski et al., 1998) y plasma-pasta (Gunes et al., 2013). El proceso de borurización en polvo-pasta es particularmente notable en la industria debido a sus ventajas, como la facilidad de manejo, la inversión mínima en equipos y la rentabilidad (Jain et al., 2002).

En el caso de las aleaciones con base de hierro, pueden formarse dos tipos de boruros de hierro (FeB y Fe₂B). Sin embargo, en las aplicaciones industriales se prefiere una capa única de Fe₂B (Ortiz-Domínguez et al., 2011) a la capa de doble fase (FeB + Fe₂B) (Campos-Silva et al., 2007) debido al riesgo de propagación de grietas a lo largo de la interfaz (FeB/Fe₂B). En la industria, el acero ASTM A307 se utiliza en aplicaciones como pernos, varillas roscadas y pernos doblados para usos generales. Estos pernos están diseñados para sujetar con seguridad estructuras y maquinaria industrial en entornos en los que la durabilidad y la estabilidad son de suma importancia. Para mejorar su capacidad de resistencia a la corrosión y a la fatiga por contacto con la rodadura, el tratamiento de borurización es adecuado para garantizar estas características superficiales mientras el material está en uso operativo.

En la literatura académica se han documentado numerosos modelos de difusión centrados en la cinética

de formación de la capa de Fe₂B sobre diversos sustratos (Ortiz-Domínguez et al., 2011; Arslan-Kaba et al., 2023; Morgado-González et al., 2022; Ramdan et al., 2010; Campos et al., 2006; Campos et al., 2003; Ortiz-Domínguez et al., 2019). La aplicación práctica de estas técnicas de simulación tiene como objetivo mejorar las propiedades superficiales de los aceros tratados optimizando el espesor de la capa de boruro. Por ejemplo, Ortiz-Domínguez et al., (2011) emplearon dos enfoques distintos para evaluar la cinética de crecimiento de las capas de Fe₂B en la superficie del acero AISI 1018. El primer enfoque utilizó un modelo de difusión basado en la ecuación de equilibrio de masas en la interfaz (Fe₂B/sustrato). El segundo enfoque implicaba un análisis dimensional para formular una ecuación que describiera el espesor de la capa de boruro en función de parámetros del proceso como el tiempo de tratamiento y la temperatura de borurización. Además, se llevó a cabo un conjunto adicional de experimentos de borurización a distintas temperaturas, con un tiempo de exposición de 5 h, para permitir una comparación entre los espesores experimentales de la capa y los valores predichos.

En otro estudio, Arslan-Kaba et al., (2023) emplearon el proceso de borurización basado en la reducción catódica integrada por corriente pulsada y difusión térmica (PC/CRTD-Bor) en aceros de bajo contenido en carbono para producir eficientemente capas de Fe₂B en un tiempo más corto. Los experimentos de borurización se llevaron a cabo utilizando un ciclo de trabajo constante de 1/4, con densidades de corriente variables (50, 200, y 700 mA·cm⁻²), a una temperatura de 950°C para duraciones de 5, 10, y 30 min. Para evaluar los valores de los coeficientes de difusión de boro en las capas de FeB y Fe₂B, se utilizó el modelo de coeficiente de difusión promedio (ADC). Además, los espesores de capa calculados se correspondían bien con los datos experimentales. El modelo del coeficiente medio de difusión también se empleó para describir el desarrollo de la capa de Fe₂B en el acero ASTM A1011, considerando la ocurrencia de tiempos de incubación de boruro (Morgado-González et al. 2022).

En este enfoque cinético, la distribución del contenido de boro dentro de la fase Fe₂B seguía una relación lineal. Ramdan et al., (2010) investigaron la evolución de la orientación de las agujas de boruro durante la formación de capas de Fe₂B sobre hierro Armco utilizando simulaciones 2D de campo multifásico (MPF). El principal hallazgo del estudio fue la observación del crecimiento de la textura en estos boruros, que se produce perpendicularmente a la superficie del sustrato. En particular, se observó que este comportamiento de crecimiento era independiente del tamaño inicial de la

aguja de boruro. Campos et al., (2006) implementaron dos técnicas matemáticas (Fuzzy logic Mamdani y Takagi-Sugeno) para simular el proceso de borurización en pasta del acero AISI 1045 (Campos et al., 2003). En su estudio, se formaron capas de Fe₂B en la superficie del acero modificando el espesor de la pasta de boro, que oscilaba entre 1 mm y 5 mm. Comparando los resultados de los cálculos con los datos experimentales (Campos et al., 2006), se determinaron errores medios del 2.61% para el enfoque Mamdani y del 3.62% para la técnica Takagi-Sugeno.

Se consideró la conservación de la masa en la interfaz (Fe₂B/sustrato), sin tener en cuenta los tiempos de incubación del boruro en el caso de la borurización en pasta del hierro Armco (Campos et al., 2006). Este modelo tuvo en cuenta la relación entre el volumen molar de la fase Fe₂B y el de la fase hierro. Ortiz-Dominguez et al., (2019) utilizaron dos modelos para simular el crecimiento de las capas de Fe₂B en el acero ASTM A36. El primer modelo consideró el estado estacionario durante la difusión de los átomos de boro, mientras que el segundo modelo tuvo en cuenta el régimen transitorio de difusión. Las energías de activación del boro calculadas fueron casi idénticas para ambos modelos (aproximadamente 161 kJ·mol⁻¹). Este resultado se obtuvo aproximando la ecuación no lineal resultante del segundo modelo con una expansión en serie de Taylor de primer orden.

El presente estudio utiliza datos originales de cinética de crecimiento de capas de Fe₂B en acero ASTM A307 con fines de simulación, empleando dos modelos de difusión (Ortiz-Domínguez et al., 2019). Hasta la fecha, no se ha realizado ningún estudio de simulación previo sobre este tipo concreto de acero borurado. La morfología de la interfaz de las capas de Fe₂B resultantes en el acero ASTM A307 se examinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), acompañada de un análisis EDS y mediciones del espesor de las capas. La naturaleza cristalográfica del boruro de hierro se analizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). Además, los dos modelos se emplearon para determinar los valores de energía de activación del boro en Fe₂B en el intervalo de temperaturas 1123-1273 K. Estos valores obtenidos se compararon posteriormente con los resultados existentes en la bibliografía. Además, ambos modelos se validaron experimentalmente para dos condiciones adicionales de borurización (1.5 y 2 h con 1323 K).

Modelos de difusión

Modelo de difusión en estado estacionario

La cinética de crecimiento de la capa de Fe₂B en el acero ASTM A307 se investigó utilizando el modelo de difusión en estado estacionario. La Figura 1 muestra una representación esquemática del perfil de concentración de boro en la capa de Fe₂B. La variable u se refiere al espesor de la capa de Fe₂B, $C_{up}^{Fe_2B}$ indica la concentración superior de boro dentro del Fe₂B (= 9 % en peso de B) y $C_{low}^{Fe_2B}$ corresponde a la concentración inferior de boro en el Fe₂B (= 8,83 % en peso de B). Los valores de concentración de boro correspondientes a ambos límites están asociados a un rango de concentración excesivamente estrecho (aproximadamente 1 at. % B) en la fase Fe₂B (Brakman et al., 1989).

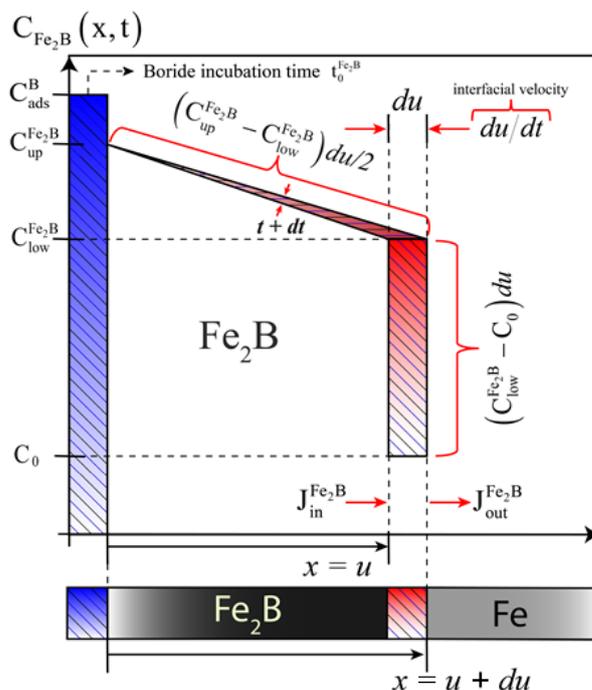


Figura 1. Representación esquemática del perfil de concentración de boro en la capa de Fe₂B. Fuente: Elaboración propia.

El valor C_0 ($= 35 \times 10^{-4}$ wt. %B) corresponde a la cantidad máxima de boro que puede disolverse en el sustrato y puede despreciarse (Okamoto, 2004). El símbolo C_B^{ads} denota la concentración de boro absorbida en la superficie del sustrato. Durante el desarrollo del modelo

de difusión en estado estacionario se consideraron los siguientes supuestos:

- Cuando la concentración de boro ($C_{up}^{Fe_2B}$) en la superficie alcanza un determinado nivel crítico, comienza el proceso de formación de capas con frentes planos.
- La difusividad de los átomos de boro depende únicamente de la temperatura del proceso.
- El flujo de átomos de boro es unidimensional.
- Las concentraciones de boro se mantienen constantes en la superficie y en la interfaz de fase durante el tratamiento.
- La capa de Fe_2B es relativamente fina en comparación con el espesor de la muestra.
- La temperatura es la misma en cada punto de la muestra durante el tratamiento.

El modelo de difusión en estado transitorio también está sujeto a los mismos supuestos. Basándonos en la Figura 1, las condiciones iniciales y de contorno de este problema de difusión pueden expresarse como:

Estado inicial:

$$\text{At } t = 0, x > 0, \text{ with: } C_{Fe_2B}(x) = C_0 = 35 \times 10^{-4} \text{ wt.}\% \quad (1)$$

Condiciones a la frontera:

$$C_{Fe_2B}(x = u_0 \approx 0) = C_{up}^{Fe_2B} = 9 \text{ wt.}\%, \text{ for } C_{ads}^B > 9 \text{ wt.}\% \quad (2)$$

$$C_{Fe_2B}(x = u) = C_{low}^{Fe_2B} = 8.83 \text{ wt.}\%, \quad (3) \\ \text{for } C_{ads}^B < 8.83 \text{ wt.}\%$$

En el proceso de borurización, es importante tener en cuenta el grosor de las capas de Fe_2B , ya que tiene un impacto significativo en el establecimiento de las características superficiales del recubrimiento de boro. Propiedades como la resistencia al desgaste, la fatiga, la dureza y las cargas dinámicas se ven afectadas por el grosor del revestimiento. Por lo tanto, es crucial estimar con precisión este espesor. Además, la fuerza de cohesión con el sustrato subyacente viene dictada principalmente por el grosor del revestimiento. Por lo tanto, disponer de una expresión que permita estimar el grosor de la capa durante la borurización puede ayudar a elegir los parámetros tecnológicos que garanticen la obtención de las propiedades deseadas. Es importante observar que el espesor de la capa muestra un comportamiento dependiente del tiempo que obedece a

la ley parabólica. El fenómeno de difusión en estado sólido se rige entonces por el crecimiento parabólico. Se trata de un proceso cinético en el que la ganancia de masa en una muestra es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Este fenómeno indica que la difusión de los átomos de boro a través de una capa en crecimiento está determinada por la velocidad. Por lo tanto, la comprensión de esta ley es crucial para los científicos que estudian la difusión en sólidos y quieren explorar sus aplicaciones potenciales. El flujo de masa de átomos de boro que se difunden con una cierta velocidad puede escribirse como:

$$J_{Fe_2B}(x, t) = C_{Fe_2B}(x, t) \left(\frac{dx}{dt} \right) \quad (4)$$

Donde $C_{Fe_2B}(x, t)$ es la concentración de boro expresada en masa m^{-3} , (dx/dt) es la velocidad de la capa de Fe_2B en $m \cdot s^{-1}$, y el flujo de masa correspondiente con una unidad física de masa $m^2 \cdot s^{-1}$. La velocidad de la capa de Fe_2B es proporcional a la fuerza, F y expresada por la Ecuación (5):

$$\frac{dx}{dt} = B_{Fe_2B} F \quad (5)$$

donde B_{Fe_2B} es la movilidad de los átomos de boro. Expresando el potencial químico como, la expresión de esta fuerza se escribe como:

$$F = - \frac{\partial \mu_{Fe_2B}(x, t)}{\partial x} \quad (6)$$

Combinando las ecuaciones (5) y (6) y sustituyéndolas en la ecuación (4), obtenemos la ecuación (7), que proporciona la siguiente expresión del flujo de masa

$J_{Fe_2B}(x, t)$:

$$J_{Fe_2B}(x, t) = - C_{Fe_2B}(x, t) B_{Fe_2B} \frac{\partial \mu_{Fe_2B}(x, t)}{\partial x} \quad (7)$$

La expresión del potencial químico viene dada por la Ecuación (8) a una temperatura dada T :

$$\mu_{Fe_2B}(x, t) = \mu_{Fe_2B}^0 + k_B T \ln a_{Fe_2B}(x, t) \quad (8)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann ($= 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$). Para una solución sólida ideal, la actividad $a_{\text{Fe}_2\text{B}}(x, t)$ es equivalente a la concentración de boro $C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x, t)$ en Fe_2B . Por lo tanto, el flujo de masa $J_{\text{Fe}_2\text{B}}(x, t)$ puede re-expresarse como sigue mediante la aplicación de la regla de la cadena a la derivación de la Ecuación (9).

$$J_{\text{Fe}_2\text{B}}(x, t) = -C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x, t) = -B_{\text{Fe}_2\text{B}}k_B T \frac{\partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x, t)}{\partial x} \quad (9)$$

Si hacemos la suposición de que el potencial permanece constante en cada límite de la capa de Fe_2B , podemos sustituir $\partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x, t) / \partial x$ por la pendiente ($= \Delta C_{\text{Fe}_2\text{B}} / x$) de un valor negativo en la Ecuación (9). La velocidad de la capa de Fe_2B también puede expresarse mediante la Ecuación (10):

$$\frac{dx}{dt} = -B_{\text{Fe}_2\text{B}} \frac{\partial \mu_{\text{Fe}_2\text{B}}(x, t)}{\partial x} \quad (10)$$

Una vez reordenada, la Ecuación (10) adopta la siguiente forma:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{B_{\text{Fe}_2\text{B}}k_B T}{C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x, t)} \frac{\Delta C_{\text{Fe}_2\text{B}}}{x} \quad (11)$$

Para el modelo de difusión en estado estacionario, la concentración de boro en las capas de Fe_2B varía linealmente según la Ecuación (12):

$$C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x) = \frac{C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}}}{u} x + C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} \quad (12)$$

Integrando la Ecuación (11) dentro de su dominio de validez (es decir, entre y , para la variable x y desde $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$ hasta t , para la variable t) y considerando la Ecuación (12), llegamos a la ley de crecimiento parabólico dada por la Ecuación (13):

$$u^2 = 4\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}} (t - t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}) \quad (13)$$

$$\text{Con } \frac{3B_{\text{Fe}_2\text{B}}k_B T \Delta C_{\text{Fe}_2\text{B}}}{(2C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} + C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}})} = -\varepsilon^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}}$$

Donde $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$ es el tiempo de incubación del boruro, t el tiempo de exposición, ε representa el parámetro adimensional que se define positivo y $D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ el coeficiente de difusión del boro en el Fe_2B .

La ecuación de balance de masas en la interfase (Fe_2B /sustrato) se define por:

$$\left(\frac{C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} + C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{dx}{dt} \right) \Big|_{x=u} = -D_{\text{Fe}_2\text{B}} \left(\frac{dC_{\text{Fe}_2\text{B}}(x)}{dx} \right) \Big|_{x=u} \quad (14)$$

Mediante la derivación de la Ecuación (12) con respecto a la variable x y la Ecuación (13) con respecto t a la distancia de difusión, se obtiene la expresión de la constante adimensional ε :

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}}}{C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} + C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - 2C_0}} \quad (15)$$

Por lo tanto, el espesor de la capa de Fe_2B para el régimen de difusión en estado estacionario puede expresarse mediante la Ecuación (16):

$$u = 2 \sqrt{\frac{(C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}}) D_{\text{Fe}_2\text{B}} (t - t_0^{\text{Fe}_2\text{B}})}{(C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} + C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} - 2C_0)}} \quad (16)$$

Modelo de difusión en estado transitorio

Para este caso, la concentración de boro a través de la capa de Fe_2B viene determinada por la segunda ley de Fick.

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial t} = D_{Fe_2B} \frac{\partial^2 C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x^2} \quad (17)$$

Resolviendo la Ecuación (17), podemos encontrar su solución exacta dada por la Ecuación (18) para un estado transitorio de régimen de difusión:

$$C_{Fe_2B}(x,t) = A + B \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}(t-t_0^{Fe_2B})}} \right) \quad (18)$$

Las constantes A y B deben determinarse a partir de las condiciones iniciales y de contorno. Considerando las Ecuaciones (17) y (18), la distribución de la concentración de boro a lo largo de la capa de Fe_2B para una temperatura dada puede estimarse como sigue:

$$C_{Fe_2B}(x,t) = C_{up}^{Fe_2B} + \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf} \left(\frac{u}{2\sqrt{D_{Fe_2B}(t-t_0^{Fe_2B})}} \right)} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}(t-t_0^{Fe_2B})}} \right) \quad (19)$$

Mediante la derivación temporal de la Ecuación (13) y la derivación de la Ecuación (19) con respecto a la distancia de difusión x , se obtiene la Ecuación (20):

$$\left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}}{2} \right) \varepsilon = \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\sqrt{\pi}} \right) \frac{\exp(-\varepsilon^2)}{\operatorname{erf}(\varepsilon)} \quad (20)$$

La Ecuación (20) no es lineal y debe resolverse numéricamente (Press, et al., 1989) para encontrar un valor positivo de la constante adimensional ε . Finalmente, la expresión del espesor de la capa de Fe_2B para el estado transitorio de difusión puede darse mediante la Ecuación (21):

$$u = \frac{4(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}) \exp(-\varepsilon^2)}{\sqrt{\pi}(C_{low}^{Fe_2B} + C_{up}^{Fe_2B} - 2C_0) \operatorname{erf}(\varepsilon)} \sqrt{D_{Fe_2B}(t-t_0^{Fe_2B})} \quad (21)$$

Técnicas experimentales

Material y tratamiento de borurización

El acero ASTM A307 a tratar tenía una composición química nominal (en porcentaje en peso) de 0.29% C, 1.20% Mn, 0.040 % P y 0.150% S. Las muestras a borurar tenían forma cúbica de 10 mm de lado. Antes de someterlas a este proceso termoquímico, las muestras se pulieron utilizando papeles de esmeril SiC hasta un grano de 2500. Posteriormente, se sumergieron en un baño ultrasónico que contenía n-heptano y etanol durante 20 minutos. Las muestras se colocaron dentro de un recipiente de acero inoxidable AISI 316 L y, a continuación, se embebieron en una mezcla de polvo, tal como se representa en la Figura 2. La composición química de esta mezcla, expresada en porcentaje en peso, es la siguiente 33.5% de carburo de boro, 5.4% de fluoroborato de potasio y 61.1% de carburo de silicio. Esta composición del polvo de boruro permite la formación de una única capa de boruro del tipo Fe_2B en la superficie tratada (Morgado-González et al., 2022).

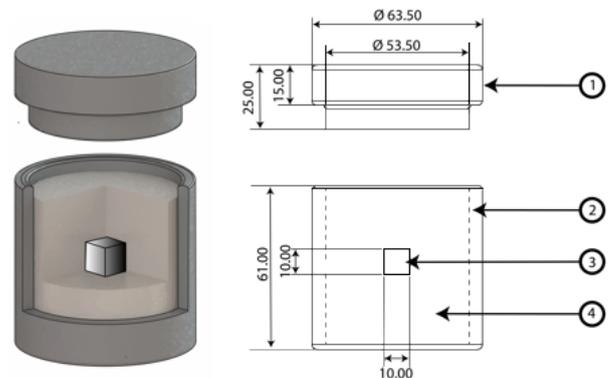


Figura 2. Representación esquemática y vista transversal del recipiente de acero inoxidable AISI 316L empleado para el tratamiento de borurización en caja. (1: tapa con orificio de descarga; 2: mezcla de polvos ($B_4C + KBF_4 + SiC$); 3: sustrato; 4: recipiente de acero) (la escala está en milímetros). Fuente: Elaboración propia.

Se utilizó el horno convencional Nabertherm N 250/85 HA para calentar las muestras tratadas a varias temperaturas durante diferentes duraciones, empleando gas argón como atmósfera protectora. Las temperaturas elegidas para el tratamiento de borurización fueron 1123 K, 1173 K, 1223 K y 1273 K, y la duración del tratamiento osciló entre 2 y 8 h. Una vez finalizado el proceso de borurización, las muestras se sacaron del horno y se dejaron enfriar de forma natural en aire ambiente. Las secciones transversales de las muestras boruradas se pulieron siguiendo el procedimiento metalográfico estándar para exámenes SEM utilizando el Quanta 3D FEG-FEI JSM7800-JOEL. El grabador químico empleado para examinar las secciones transversales de las capas boruradas fue una solución de Nital al 4 % vol. Se utilizó un procedimiento automatizado para medir los espesores

de las capas utilizando el software MSQ PLUS, sugerido inicialmente por Kunst y Schaaber, (1967). Los promedios de estos espesores se determinaron mediante cincuenta mediciones en secciones transversales seleccionadas de muestras boruradas (ver Figura 3).



Figura 3. Preparación metalográfica y tratamiento de las muestras de boruro de hierro. Fuente: Elaboración propia.

Se empleó el aparato de difracción de rayos X (DRX) (Equinox 2000) empleando radiación $\text{CoK}\alpha$ a una longitud de onda de 0.179 nm para identificar la naturaleza cristalina de la fase de boruro en la superficie de la muestra sometida a tratamiento termoquímico.

Resultados y discusión

Exámenes SEM de las vistas transversales de las capas boruradas

La Figura 4 muestra vistas de secciones transversales grabadas de capas boruradas formadas en acero ASTM A307 a 1273 K durante periodos de tiempo variables (de 2 a 8 h). La morfología de los boruros muestra una forma acicular, lo que demuestra un crecimiento texturizado a lo largo de la vía de difusión más fácil, que es perpendicular a la superficie del material.

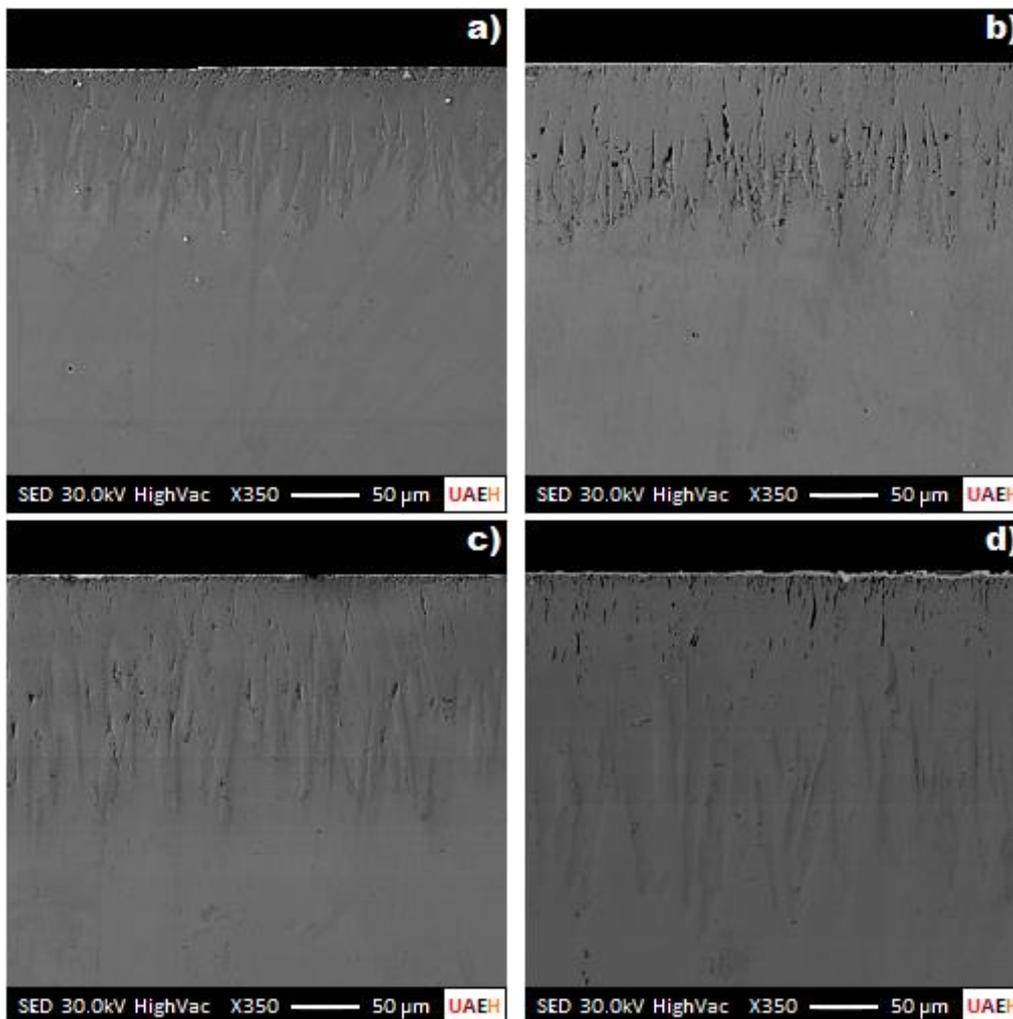


Figura 4. Imágenes SEM de vistas transversales de capas boruradas formadas en el acero ASTM A307 tratado a la temperatura de 1273 K durante duraciones crecientes: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. Fuente: Elaboración propia.

La morfología observada de la interfaz entre la capa de boruro y el sustrato es típica de la observada en materiales borurados como el hierro Armco y los aceros de bajo y medio carbono (Türkmen et al, 2021; Campos et al., 2003; Türkmen et al, 2019; Morgado-González et al., 2022). Además, el espesor de la capa de boruro resultante osciló entre $97.49 \pm 16.1 \mu\text{m}$ después de 2 h y $218.97 \pm 24.2 \mu\text{m}$ después de 8 h a la temperatura de borurización constante de 1273 K. La variación en el espesor de la capa se atribuye a la prolongada duración del tiempo a una temperatura de borurización determinada.

En particular, un estudio realizado por VillaVelázquez-Mendoza et al., (2014) reveló que la temperatura del proceso tenía un impacto sustancial (aproximadamente el 67%) en comparación con el tiempo de tratamiento (aproximadamente el 16%) en la cinética de las capas boruradas en el acero AISI 1018, según el análisis ANOVA. La Figura 5 muestra los análisis EDS realizados en las secciones transversales de las capas boruradas producidas a 1273 K durante 2 h en dos lugares diferentes.

Cerca de la superficie (como se ve en la Figura 5a), el análisis EDS revela la presencia de boro, carbono, manganeso, azufre y hierro. Para formar la fase Fe_2B en las condiciones de borurización dadas, el elemento boro reacciona químicamente con el elemento base, el hierro. Además, el elemento boro presenta un pico característico de baja intensidad y no puede identificarse de forma fiable mediante análisis EDS. En las proximidades de la interfase (como se muestra en la Figura 5b), el pico característico del boro no es visible, mientras que otros elementos como el carbono y el fósforo, que son insolubles en el boruro de hierro, se desplazan hacia el sustrato.

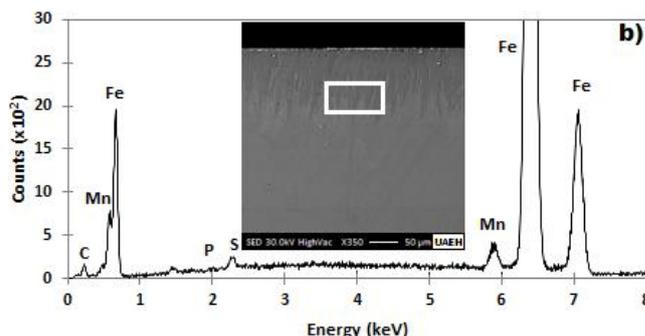
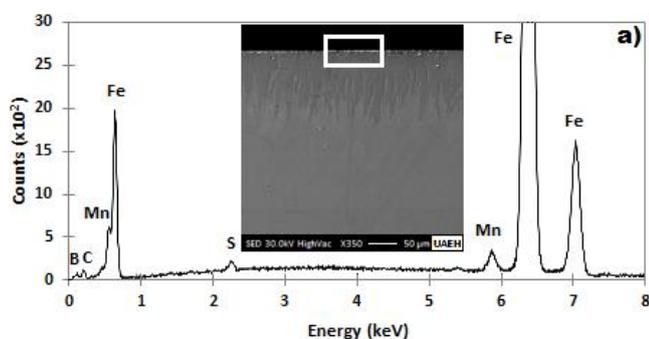


Figura 5. Análisis EDS realizados en la vista transversal del acero ASTM A307 borurado a 1123 K durante 8 h: (a) cerca de la superficie de la muestra y (b) en las proximidades de la interfaz. Fuente: Elaboración propia.

Análisis XRD

La Figura 6 presenta los patrones de difracción de rayos X de los picos difractantes obtenidos de la superficie analizada del acero ASTM A307 borurado después de 8 h a 1273 K. Los picos distintivos de la fase Fe_2B son evidentes, señalando variaciones en las intensidades difractadas.

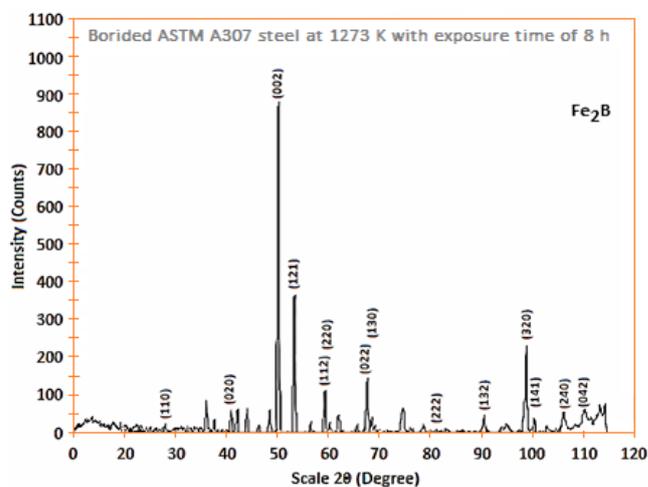


Figura 6. Patrones de DRX obtenidos en la superficie del acero ASTM A307 borurado a 1273 K durante 8 h de tratamiento. Fuente: Elaboración propia.

El pico más prominente corresponde al plano cristalográfico (002). Además, la variación observada en las intensidades difractadas puede atribuirse al crecimiento textural a lo largo de la dirección cristalográfica más favorable, [001], que sirve para minimizar la tensión inducida por el crecimiento

(Palombarini y Carbuicchio, 1987). Por lo tanto, este difractograma de rayos X de la Figura 6 confirmó la presencia de capas Fe₂B en el acero ASTM A307. De acuerdo con la bibliografía existente (Türkmen, 2021; Kulkca et al., 2017; Gunez et al., 2013; Morgado-González et al., 2022; Campos et al., 2022; Campos et al., 2003; Türkmen et al., 2019; VillaVelázquez-Mendoza et al., 2019), la composición de fases de las capas boruradas sobre hierro y aceros Armco dependía tanto de la cantidad de boro presente en la mezcla de polvo para borurización sólida como del tipo de agente borurante utilizado en otros métodos de borurización.

Resultados obtenidos mediante los cálculos de ambos modelos

Estimación de las energías de activación del boro en Fe₂B

El modelo de difusión en estado estacionario y el modelo de difusión en estado transitorio se han empleado para evaluar en primer lugar los valores de los coeficientes de difusión del boro en las capas de Fe₂B aparecidas en la superficie del acero ASTM A307. La Figura 7 ilustra cómo el espesor de las capas de Fe₂B cambia con el tiempo a medida que aumenta la temperatura de borurización.

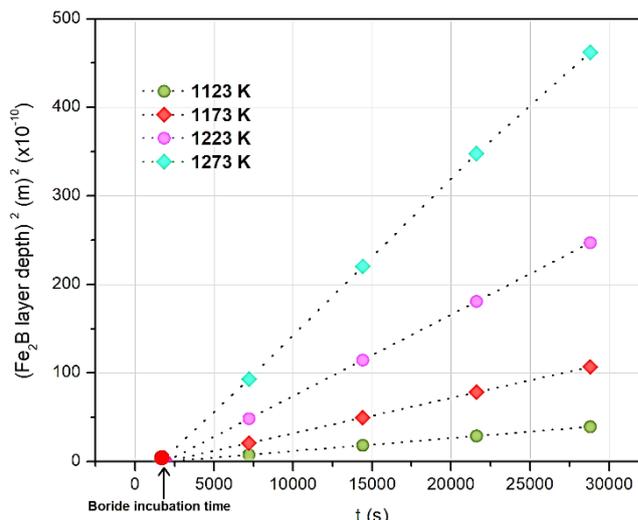


Figura 7. Variación del cuadrado del espesor de la capa de Fe₂B a lo largo del tiempo con el aumento de la temperatura. Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 1 se presentan las constantes de crecimiento parabólico experimentales con sus tiempos de incubación asociados tomados de los datos de la Figura 7. Se observa que los periodos de incubación son casi idénticos e iguales aproximadamente a 1860 s. Los datos presentados en la Tabla 1 se obtuvieron aplicando la Ecuación (13) para ajustar los resultados experimentales de los espesores de las capas.

Tabla 1. Valores obtenidos empíricamente de $4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$ junto con los tiempos de boruro de incubación basados en nuestros datos cinéticos.

Temperatura de borurización T (K)	Constantes de crecimiento parabólico experimentales $4\varepsilon^2 D_{Fe_2B} \times 10^{-13}$ (m ² /s)	Tiempo de incubación $t_0^{Fe_2B}$ (s)
1123	2.25	1861.0
1173	4.77	1861.6
1223	9.46	1860.7
1273	17.79	1860.2

La Figura 8 muestra cómo el logaritmo natural de las difusividades de boro calculadas en las capas Fe₂B cambia con la temperatura de borurización, utilizando ambos modelos. Las energías de activación del boro

pueden determinarse fácilmente considerando las pendientes de las correspondientes líneas rectas mostradas en la Figura 8.

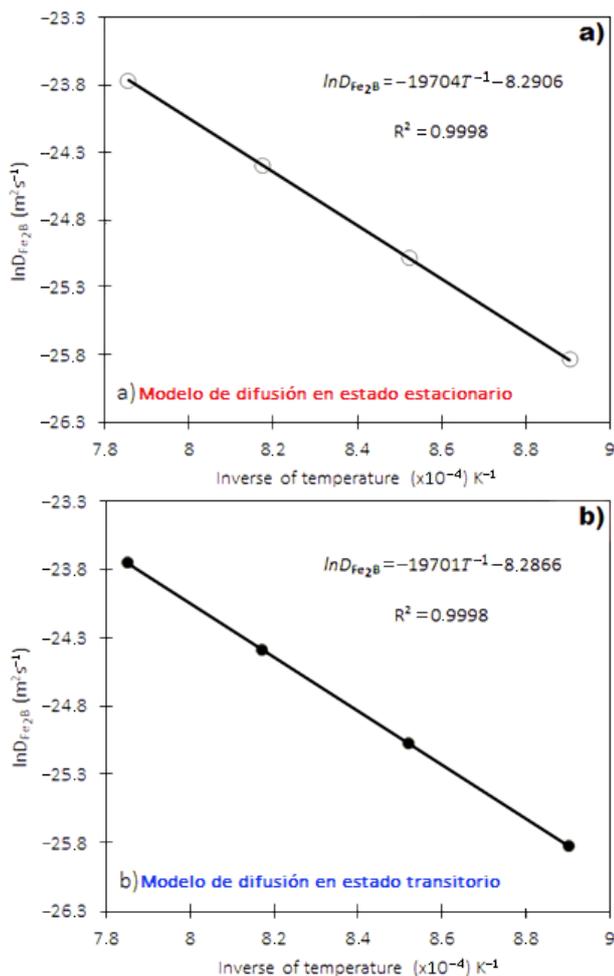


Figura 8. Coeficientes de difusión calculados del boro en Fe₂B en función de la temperatura utilizando los dos modelos: a) el modelo de difusión en estado estacionario,

b) el modelo de difusión en estado transitorio. Fuente: Elaboración propia.

En consecuencia, la Ecuación (22) describe el comportamiento dependiente de la temperatura de la difusividad del boro en el Fe₂B dentro del intervalo de temperaturas de 1123 a 1273 K, según el modelo de difusión en estado estacionario.

$$D_{Fe_2B} = 2.50 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-163.81 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (22)$$

Para el modelo de difusión que tiene en cuenta un régimen de difusión en estado transitorio, la Ecuación (23) proporciona la expresión resultante para el comportamiento dependiente de la temperatura del coeficiente de difusión del boro.

$$D_{Fe_2B} = 2.52 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-163.79 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (23)$$

con $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Las energías de activación del boro estimadas para el acero ASTM A307 son casi idénticas, con factores preexponenciales en torno a $2.50 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Estos resultados similares se atribuyen a la muy baja solubilidad del boro en la matriz (siendo el hierro el elemento base del acero). Además, los valores deducidos pueden considerarse como las barreras energéticas necesarias para que el sistema sea cinéticamente viable.

Tabla 2. Algunos resultados relativos a las energías de activación del boro estimadas para los aceros al carbono y hierro puro Armco con la técnica de empaquetamiento en caja. Fuente: Elaboración propia.

Tipo de acero	Proceso de borurización	Energía de activación (kJ mol ⁻¹)	Rango de temperatura (K)	Método de cálculo	Referencias
Q235	Borurización electrolítica por plasma (PEB)	(FeB + Fe ₂ B) 186.17	973–1073	Ley de crecimiento parabólico	(Jiang et al., 2017)
AISI 8620	Borurización con pasta de plasma	(FeB + Fe ₂ B) 99.7–108.8	973–1073	Ley de crecimiento parabólico	(Gunes et al., 2013)

AISI 1018	Borurización electroquímica	(FeB + Fe ₂ B) 172.75 ± 8.6	1123–1273	Ley de crecimiento parabólico	(Kartal et al., 2011)
AISI 5140	Baño en sales	(FeB + Fe ₂ B) 223.0	1123–1273	Ley de crecimiento parabólico	(Sen, et al., 2005)
Low carbon steel	Corriente de impulsos integrada CRTD– Bor	Dominant Fe ₂ B 38.8	1223–1323	Ley de crecimiento parabólico	(Arslan et al., 2022)
Mild steel	Polvo	76.51–244.36 varying with the shape of groove	1123–1223	Ley de crecimiento parabólico	(Hasan et al., 2019)
AISI 1045	Polvo	(FeB + Fe ₂ B) 198 (without RE) And 137 With RE	1053–1213	Ley de crecimiento parabólico	(Su et al., 2012)
AISI 1018 steel	Polvo	61.37 (Fe ₂ B)	1173–1273	Modelo de difusión monocapa	(Hernández-Sánchez y Velázquez, 2018)
AISI 1018 steel	Polvo	91.20–155.22 (FeB + Fe ₂ B) Varying with the diameter of cylindrical sample	1173–1273	Ley empírica	(Ruiz–Trabolsi et al., 2021)
ASTM A1011 steel	Polvo	159.36	1123–1273	Método del coeficiente medio de difusión	(Morgado–González et al., 2022)
ASTM A307 steel	Polvo	Fe ₂ B 163.81	1123–1273	Modelo de difusión en estado estacionario	Presente trabajo

ASTM A307 steel	Polvo	Fe ₂ B 163.79	1123–1273	Modelo de difusión en estado transitorio	Presente trabajo
--------------------	-------	-----------------------------	-----------	---	---------------------

La Tabla 2 recopila los datos relativos a las energías de activación del boro para algunos aceros borurados (Gunes et al., 2013; Morgado-González et al., 2022; Jiang et al., 2017; Kartal et al., 2011; Sen et al., 2005; Arslan et al., 2022; Hasan et al., 2019; Su et al., 2012; Hernández-Sánchez y Velázquez, 2018; Ruiz-Trabolsi et al., 2021), incluyendo los valores de las energías de activación determinados en este estudio utilizando los dos modelos. Las diferencias observadas en los valores de las energías de activación están relacionadas con varios factores, incluyendo las composiciones químicas de los aceros, la naturaleza del proceso de borurización, los parámetros de borurización seleccionados, el enfoque utilizado para el cálculo, la naturaleza de la fuente de boro, las reacciones químicas o electroquímicas gobernantes durante el paso de difusión de los átomos de boro.

El valor de la energía de activación también puede verse influido por otros factores, como la presencia de ranuras mecanizadas con diversas formas en las superficies del acero tratado (Jiang et al., 2017). En la fuente citada (Gunes et al., 2013), el acero AISI 8620 se sometió a borurización con pasta de plasma como método de tratamiento (Gunes et al., 2013). Se informó de que los valores de energía de activación calculados mostraban una correlación directa con la composición química de las mezclas de pasta de boro, oscilando entre 99.7 y 108.8 kJ·mol⁻¹. Para conseguirlo, fue necesario mantener las temperaturas del proceso por debajo de 800°C, lo que dio lugar a valores de energía de activación más bajos, atribuidos a la alta movilidad de las especies radicales y neutras presentes en el plasma activado.

El acero ASTM A1011 se sometió a un proceso de borurización de empaquetamiento en caja utilizando una mezcla de polvo con la siguiente composición química expresada en porcentaje en peso (es decir, 33.5% de carburo de boro, 5.4% de fluoroborato de potasio y 61.1% de carburo de silicio) (Morgado-González et al., 2022). El valor de la energía de activación determinado para el acero ASTM A1011 (= 159.36 kJ·mol⁻¹) utilizando el modelo del coeficiente de difusión media [13] (Morgado-González et al., 2022) coincide estrechamente con los valores de la energía de activación obtenidos en el presente estudio.

En otra investigación, Jiang et al. (2017) llevaron a cabo un tratamiento de borurización mediante el denominado proceso de borurización electrolítica por plasma (PEB) en acero Q235. De hecho, este proceso combina los efectos de fortalecimiento de la superficie mediante la difusión del boro y la modificación de la textura de las superficies tratadas. Durante los experimentos de borurización, se utilizó un electrolito líquido que contenía bórax como fuente de boro, aplicando tensiones que oscilaban entre 150 y 250 V con una densidad de corriente media de 0.6 A/cm² durante duraciones de hasta 15 minutos. Sin embargo, el valor de energía de activación comunicado de 186.17 kJ·mol⁻¹ suscitó dudas, ya que los autores (Jiang et al., 2017) no especificaron el intervalo de temperatura empleado en sus experimentos.

De forma similar, la borurización electroquímica del acero AISI 1018 se llevó a cabo en un electrolito que contenía un 90 % en peso de bórax y un 10 % en peso de carbonato sódico a una densidad de corriente de 200 mAcm⁻² durante periodos que oscilaron entre 5 minutos y 2 horas (Kartal et al., 2011). Posteriormente se determinó una energía de activación de 172.75 ± 8.6 kJ·mol⁻¹ para el acero AISI 1018. El acero AISI 5140 se trató empleando un baño salino de lechada constituido por bórax y ferrosilicio para producir capas de boruro de hierro (Sen et al., 2005). El valor determinado de la energía de activación del boro (= 223 kJ·mol⁻¹), calculado mediante la ley de crecimiento parabólico, resultó ser superior a los valores comunicados anteriormente (Gunes et al., 2013; Morgado-González et al., 2022; Jiang et al., 2017; Kartal et al., 2011; Arslan et al., 2022; Su et al., 2012; Ruiz-Trabolsi et al., 2021).

Recientemente se ha desarrollado una novedosa técnica de borurización denominada CRTD-Bor integrado por corriente pulsada en una electrólisis de sales fundidas (Arslan et al., 2022). Este método permite ajustar el ciclo de trabajo a una densidad de corriente constante para generar una capa de Fe₂B en lugar de una capa de boruro de doble fase (FeB + Fe₂B). La energía de activación del boro obtenida (= 38.8 kJ·mol⁻¹) para el acero de bajo contenido en carbono fue la más baja entre los valores enumerados en la Tabla 2 para este proceso. En otro trabajo, Hasan et al. (2019) trataron con boro en paquete un acero dulce al carbono que contenía 0.25 % en peso

de C en un intervalo de temperaturas de 1123 a 1223 K. Cada muestra que se iba a tratar se grabó en una probeta de acero dulce al carbono. Cada muestra a tratar se grabó con cuatro tipos distintos de ranuras: En forma de C con una sección circular de 2 o 4 mm de diámetro, en forma de U con una sección cuadrada de 2 mm de lado, y en forma de V con una sección triangular de 2 mm de altura. Se informó de que los valores de energía de activación del boro dependían de las formas geométricas de las ranuras mecanizadas y oscilaban entre 76.51 kJ·mol⁻¹ para la forma de C y 241.33 kJ·mol⁻¹ para la forma de V.

Estos resultados están relacionados con las diferencias en los niveles de concentración de tensiones en las superficies de las ranuras mecanizadas que podrían afectar a la velocidad de difusión de los átomos de boro y, en consecuencia, a los valores obtenidos de las energías de activación del boro. Una forma de reducir la energía de activación para la borurización en aceros es mediante la incorporación de elementos de tierras raras en la mezcla de polvo. Por ejemplo, Su et al. (2012) investigaron el impacto de añadir óxido de tierras raras al agente borurante para mejorar la velocidad de difusión de los átomos de boro en el acero AISI 1045.

Su estudio demostró que la adición de un 5 % en peso de óxido de neodimio de tierras raras a la mezcla de polvo aceleraba la cinética de borurización del acero AISI 1045 (Su et al., 2012). De hecho, la existencia de dicho óxido sirve como catalizador químico, mejorando eficazmente la velocidad de difusión de los átomos de boro al disminuir la energía de activación necesaria para el proceso en aproximadamente un 70%. Hernández-Sánchez y Velázquez (2018) obtuvieron un valor de medida de la energía de activación igual a 61.37 kJ·mol⁻¹ mediante la aplicación de un modelo de difusión para la formación de las capas Fe₂B sobre el acero AISI 1018.

Sin embargo, este valor calculado de energía de activación no se correspondía con los valores típicamente observados en procesos de empaquetamiento en caja de aceros (Morgado-González et al., 2022; Su et al., 2012; Hernández-Sánchez y Velázquez, 2018). En otro estudio,

Ruiz-Trabolsi et al. (2021) sometieron muestras cilíndricas a un proceso de "empaquetamiento en caja" con varios diámetros (entre 1.85 y 12.7 mm) y una altura fija de 7 mm, realizado a temperaturas entre 1173 K y 1273 K.

Los resultados indicaron una clara correlación entre el cambio de diámetro de las muestras cilíndricas y la energía de activación del boro, que osciló entre 91.20 y 155.22 kJ·mol⁻¹. Este cambio en la energía de activación está directamente asociado a la velocidad de boro en el proceso de "empaquetamiento en caja". Este cambio en la energía de activación está directamente asociado con la velocidad de difusión del boro durante la transferencia de masa desde la superficie de la muestra al sustrato del material. En conclusión, las energías de activación del boro calculadas a partir de ambos modelos para el acero ASTM A307 se alinean con los valores reportados en la Tabla 2 de estudios previos (Morgado-González et al., 2022; Jiang et al., 2017; Kartal et al., 2011; Su et al., 2012; Ruiz-Trabolsi et al., 2021).

Validación experimental de los dos modelos de difusión

Los espesores de las capas experimentales de Fe₂B obtenidos a 1323 K para dos tiempos de tratamiento diferentes (1.5 y 2 h) se utilizaron para validar la aplicabilidad de ambos modelos para un tiempo de incubación de boruro casi constante sea cual sea la temperatura de proceso (= 1860 segundos). La Figura 9 muestra las vistas transversales SEM de las muestras sometidas a tratamiento de borurización a 1323 K para duraciones de 1.5 y 2 h.

La Tabla 3, de hecho, presenta una comparación entre los espesores de capa de Fe₂B determinados experimentalmente y los valores predichos basados en las Ecuaciones (16) y (21). Los resultados de los cálculos mostraron una concordancia aceptable con los datos experimentales.

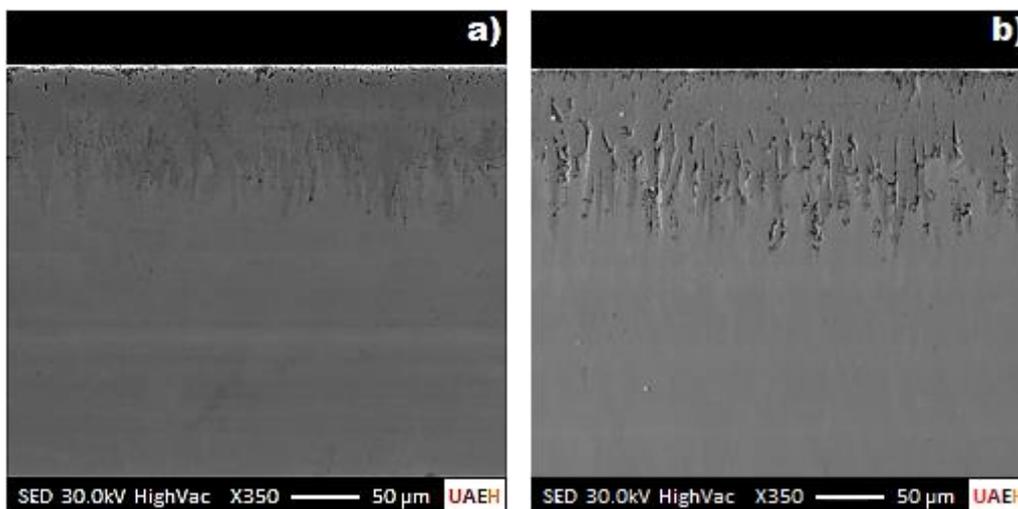


Figura 9. Imágenes SEM de las vistas transversales de las capas de boruro correspondientes a dos duraciones a 1323 K: a) 1.5 h, b) 2 h. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 3. Comparación entre los espesores experimentales de la capa de Fe₂B y los espesores predichos utilizando ambos modelos (el modelo de difusión en estado estacionario y el modelo de difusión en estado transitorio) para las siguientes condiciones de borurización (1323 K durante 1.5 y 2 h). Fuente: Elaboración propia.

Parámetros de tratamiento	Espesor experimental de la capa de Fe ₂ B (μm)	Espesor estimado de la capa Fe ₂ B (μm) con la Ecuación (16)	Espesor estimado de la capa Fe ₂ B (μm) con la Ecuación (21)
1323 K para 1.5 h	102.94 ± 11.3	106.20	106.44
1323 K para 2 h	126.89 ± 14.8	130.39	130.68

Los dos modelos estimaron con éxito el espesor de las capas de Fe₂B en las condiciones de boruración especificadas. Sin embargo, estos dos enfoques cinéticos no tuvieron en cuenta la influencia del carbono en la difusión del boro. De hecho, el elemento carbono puede competir con el boro ocupando ciertos sitios octaédricos disponibles dentro de la red de hierro a nivel microscópico. En consecuencia, la velocidad de difusión de los átomos de boro puede reducirse en comparación con el hierro puro. Hasta la fecha, no existe ningún modelo cinético que incorpore el efecto del carbono en la cinética de borurización de los aceros. Además, las similitudes observadas en las energías de activación del

boro obtenidas para el Fe₂B en el acero ASTM A307 pueden relacionarse directamente con la capacidad extremadamente limitada del boro para disolverse dentro de la fase de hierro. En consecuencia, aplicando una expansión de Taylor de primer orden en la Ecuación (20), podemos obtener la Ecuación (15) realizando las siguientes aproximaciones: $exp(-\epsilon^2) \approx 1$ y $erf(\epsilon) \approx 2\epsilon/\sqrt{\pi}$.

Conclusión

En el presente estudio, el acero ASTM A307 fue borurado empleando la técnica de empaquetamiento en caja, donde la mezcla estuvo compuesta por un 33.5% en peso de B_4C , un 5.4% en peso de KBF_4 y un 61.1% en peso de SiC a temperaturas comprendidas entre 1123 K y 1273 K durante periodos de 2-8 h. Los principales resultados pueden resumirse como sigue:

- Las observaciones SEM confirmaron la morfología de diente de sierra de las interfaces entre las capas boruradas y el sustrato.
- Las capas boruradas generadas sobre ASTM A307 consistían en una única fase. Los análisis XRD corroboraron la presencia de la fase Fe_2B para todos los parámetros de procesado.
- Los estudios cinéticos revelaron un régimen de crecimiento parabólico para las capas boruradas, con la aparición de periodos de incubación de boruro que eran independientes de la temperatura de borurización.
- Se emplearon dos modelos de difusión, uno para estados estacionarios y otro para estados transitorios, para calcular las energías de activación del boro en las capas Fe_2B del acero ASTM A307.
- Los resultados de los cálculos arrojaron una energía de activación del boro similar de aproximadamente $164 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el acero ASTM A307. Este resultado se atribuye a la baja solubilidad del boro en el sustrato.
- Ambos modelos se validaron experimentalmente para dos condiciones adicionales de borurización (a 1323 K durante 1.5 y 2 h). Los espesores experimentales de las capas de Fe_2B coincidieron con los valores predichos.
- Estos dos modelos de difusión pueden extenderse a una configuración de bicapa ($FeB + Fe_2B$) para investigar la cinética de borurización de varios tipos de acero.
- En futuras investigaciones, ambos modelos pueden aplicarse para estudiar la cinética de difusión de cualquier elemento intersticial que dé lugar a la formación de capas compactas en aleaciones ferrosas o no ferrosas.

Financiamiento de la investigación: El trabajo descrito en este artículo fue apoyado por una beca de PRODEP y CONAHCyT México (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología).

Referencias

- Arslan, M., Kagan Coskun, O., Karimzadehkhoei, M., Kartal Sireli, G., Timur, S., (2022). Evaluation of pulse current integrated CRTD-Bor for boron diffusion in low carbon steel, *Mater. Lett.*, 3081, 131299. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131299>
- Arslan-Kaba, M., Karimzadehkhoei, M., Keddad, M., Timur, S., Kartal Sireli, G., (2023). An Experimental and Modelling Study on Pulse Current Integrated CRTD-Bor Process, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.302, 127735. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127735>
- Belaid, M., Fares, M.L., Assalla, O., Boukari, F., (2022). Surface characterization of a modified cold work tool steel treated by powder-pack boronizing, *Materwiss Werksttech*, 53, 15–38, <https://doi.org/10.1002/mawe.202100117>
- Brakman, C., Gommers, A., & Mittemeijer, E. (1989). Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics. *Journal of Materials Research*, 4(6). <https://doi.org/10.1557/JMR.1989.1354>
- Campos-Silva, I., Ortiz-Domínguez, M., VillaVelázquez, C., Escobar, R., López, N., (2007). Growth kinetics of boride layers: a modified approach, *Defect Diffus. Forum*, 272, 79–86. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.272.79>
- Campos, I., Islas, M., González, E., Ponce, P., Ramírez, G., (2006). Use of fuzzy logic for modeling the growth of Fe_2B boride layers during boronizing, *Surf. Coat. Technol.*, 201, 2717–2723. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.05.016>
- Campos, I., Oseguera, J., Figueroa, U., García, J. A., Bautista, O., Kelemenis, G., (2003). Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process, *Mater. Sci. Eng. A*, 352, 261–265. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00910-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00910-3)
- Gunes, I., Ulker, S., Taktak, S., (2013). Kinetics of plasma paste boronized AISI 8620 steel in borax paste mixtures, *Prot. Met. Phys. Chem. S.*, 49, 567–573. <https://doi.org/10.1134/S2070205113050122>
- Hasan, R., Zhong Li Liew, J., Ab Halim, N., (2019). The effect of groove shape on activation energy of powder pack boronizing in mild steel, *Jurnal Tribologi*, 22, 123–137. <https://jurnaltribologi.mytribos.org/v22/JT-22-123-137.pdf>
- Hernández-Sánchez E. y Velázquez, J. C., (2018). *Kinetics of growth of iron boride layers on a low-carbon steel surface*. Laboratory Unit Operations and Experimental Methods in Chemical Engineering, <https://doi.org/10.5772/intechopen.73592>
- Jain, V., Sundararajan, G., (2002). Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel, *Surf. Coat. Technol.*, 149, 21–26. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01385-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01385-8)
- Jiang Y, Bao Y, Wang M., (2017). Kinetic Analysis of Additive on Plasma Electrolytic Boriding, *Coatings*; 7(5):61. <https://doi.org/10.3390/coatings7050061>
- Kartal, G., Eryilmaz, O. L., Krumdick, G., Erdemir, A., Timur, S., (2011). Kinetics of electrochemical boriding of low carbon steel, *Appl. Surf. Sci.*, 257, 6928–6934. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.034>
- Koga, N., Tanahara, K., Umezawa, O., (2022). Deformation Structure Around a Crack in γ' - Fe_4N Layer of Nitrided Extra-Low-Carbon Steel Subjected to Cyclic Tensile Test, *Metall Mater Trans A*, 53, 1150–1155. <https://doi.org/10.1007/s11661-022-06607-3>

- Kulka, M., (2019). Trends in thermochemical techniques of boriding, in: Current Trends in Boriding, *Engineering Materials*, Springer, Cham, Switzerland, 1 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-06782-3>
- Kulka, M., Makuch, N., Piasecki, A., (2017). Nanomechanical characterization and fracture toughness of FeB and Fe₂B iron borides produced by gas boriding of Armco iron, *Surf. Coat. Technol.*, 325, 2017, 515–532. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.020>
- Kunst, H. and Schaaber, O., (1967), Beobachtungen beim oberflächenborieren von Stahl, *HTM Haerterei Technische Mitteilungen*, vol. 22, no. 1, pp. 1–25, https://doi.org/10.1007/978-3-642-52224-6_7
- Morgado–González, I., Ortiz–Domínguez, M., Keddám, M., (2022). Characterization of Fe₂B layers on ASTM A1011 steel and modeling of boron diffusion, *Mater. Testing*, 64, 55. <https://doi.org/10.1515/mt-2021-2007>
- Okamoto H., (2004). B-Fe (boron-iron), *J. Ph. Equilibria Diffus.*, 25, 297–298. <https://doi.org/10.1007/s11669-004-0128-3>
- Ortiz–Domínguez, M., Campos–Silva, I., Hernández–Sánchez, E., Nava–Sánchez, J., Martínez–Trinidad, L., Jiménez–Reyes, M.Y., Damián–Mejía, O., (2011). Estimation of Fe₂B growth on low-carbon steel based on two diffusion models, *Int. J. Mater. Res.*, 102, 429–434. <https://doi.org/10.3139/146.110491>
- Ortiz–Domínguez, M., Gomez–Vargas, O. A., Ares de Parga, G., Torres–Santiago, G., Velázquez–Mancilla, R., Castellanos–Escamilla, V. A., Mendoza–Camargo, J. and Trujillo–Sanchez, R., (2019). Modeling of the Growth Kinetics of Boride Layers in Powder-Pack Borided ASTM A36 Steel Based on Two Different Approaches, *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 5985617, 12 pages. <https://doi.org/10.1155/2019/5985617>
- Palombarini G., Carbuicchio M., (1987). Growth of boride coatings on iron, *Journal of Materials Science Letters*, 6(4): 415–416. <https://doi.org/10.1007/BF01756781>
- Press, W.H.; Flannery, B.P.; Teukolsky, S.A. (1989). *Numerical Recipes in Pascal: The Art of Scientific Computing*; Cambridge University Press: Cambridge, UK <https://dl.acm.org/doi/10.5555/73925>
- Ramdan, R. D., Takaki, T., Yashiro, K., Tomita, Y., (2010). The Effects of Structure Orientation on the Growth of Fe₂B Boride by Multi-Phase-Field Simulation, *Mater. Trans.*, 51, 62–67. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009227>
- Ruiz–Trabolsi, P. A., Velázquez, J. C., Orozco–Álvarez, C., Carrera–Espinoza, R., Yescas–Hernández, J. A., González–Arévalo, N. E., Hernández–Sánchez, E., (2021). Kinetics of the boride layers obtained on AISI 1018 steel by considering the amount of matter involved, *Coatings*, vol. 11, no. 259, pp. 1–17. <https://doi.org/10.3390/coatings11020259>
- Sen S., Sen, U., Bindal, C., (2005). An approach to kinetic study of borided steels, *Surf. Coat. Technol.*, 191, 274–285. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.03.040>
- Sikorski, K., Wierchoń, T., Bieliński, P., (1998). X-ray microanalysis and properties of multicomponent plasma-borided layers on steels, *J. Mater. Sci.*, 33, 811–815, <https://doi.org/10.1023/A:1004322719560>
- Smol'nikov, E. A. y Sarmanova, L. M., (1982). Study of the possibility of liquid boriding of high-speed steels, *Met. Sci. Heat Treat.*, 24, 785–788. <https://doi.org/10.1007/BF00774735>
- Su Z. G., Lv, X. X., An, J., Yang, Y., Sun, S., (2012). Role of RE Element Nd on Boronizing Kinetics of Steels, *J. Mater. Eng. Perform.* 21, 1337–1345. <https://doi.org/10.1007/s11665-011-0053-7>
- Türkmen, I. y Yalamaç E., (2021). Effect of Alternative Boronizing Mixtures on Boride Layer and Tribological Behaviour of Boronized SAE 1020 Steel, *Met. Mater. Int.*, <https://doi.org/10.1007/s12540-021-00987-8>
- Türkmen, İ., Yalamaç, E., Keddám, M., (2019). Investigation of tribological behaviour and diffusion model of Fe₂B layer formed by pack-boriding on SAE 1020 steel, *Surf. Coat. Technol.*, 377, 124888. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.08.017>
- VillaVelázquez–Mendoza, C.I., Rodríguez–Mendoza, J.L., Ibarra–Galván, V., Hodgkins, R.P., López–Valdivieso, A., Serrato–Palacios, L.L., Leal–Cruz, A.L. and Ibarra–Junquera, V., (2014). Effect of substrate roughness, time and temperature on the processing of iron boride coatings: experimental and statistical approaches, *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, 8, 71–91. <https://doi.org/10.1504/IJSURFSE.2014.059315>