

Influencia del potencial químico en el tratamiento de borurización en caja

Influence of chemical potential on powder pack boriding

Ángel J. Morales Robles ^a, Martín Ortiz Domínguez ^b, Edgar Cardoso Legorreta ^c, Arturo Cruz Avilés ^d

Abstract:

In this work, the influence of the boron chemical potential on the growth of the Fe₂B iron boride layer during the powder pack boriding treatment was studied. For this purpose, the treatment was applied on ASTM A36 steel samples using a commercial boriding agent which was reused in three cycles reducing its chemical potential; the exposure time and temperature treatment were also varied. The kinetics of the process was studied from the experimental results using a diffusion model and a statistical model. The parameters of the diffusion model revealed that the activation energy was not affected by the decrease of the chemical potential and an average value $Q=158.62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ was determined, this value was same to the literature data for this steel; on the other hand, the incubation time t_0 and the pre-exponential coefficient D_0 were affected. A 4x4x3 factorial experiment design was proposed and an ANOVA statistical analysis and a fit to a general regression model were performed; the results revealed that the variables cycle, temperature, and time had a contribution in the Fe₂B layer thickness of 39 %, 25.79 %, and 19.05 % respectively. Both methodologies contribute to the control of the process since they allow simulating the thickness of the layer as a function of its variables, these models can be optimized using tools such as contour diagrams and the results of the statistical analysis, and with this achieve a reduction in energy consumption and production supplies.

Keywords:

Chemical potential, powder pack boriding, diffusion model, statistical model.

Resumen:

En este trabajo se estudió la influencia del potencial químico de boro en el crecimiento de la capa de boruro de hierro Fe₂B durante el tratamiento termoquímico de borurización en caja, para esto se aplicó el tratamiento en muestras de acero ASTM A36 empleando un agente borurante comercial el cual se reutilizó en tres ciclos reduciendo su potencial; de igual forma se varió tiempo y la temperatura de tratamiento. Se estudió la cinética del proceso a partir de los resultados experimentales mediante un modelo de difusión y un modelo estadístico. Los parámetros del modelo de difusión revelaron que la energía de activación no se vio afectada por la disminución del potencial químico y se determinó un valor promedio $Q=158.62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ similar a los datos de la literatura para este acero; por otro lado, el tiempo de incubación t_0 y el coeficiente pre-exponencial D_0 si se vieron afectados. Se planteó un diseño de experimento factorial 4x4x3 y se realizó un análisis estadístico ANOVA y un ajuste a un modelo de regresión general; los resultados revelaron que las variables ciclo, temperatura y tiempo tuvieron una contribución en el espesor de la capa Fe₂B del 39 %, 25.79 %, y 19.05 % respectivamente. Ambas metodologías contribuyen al control del proceso ya que permiten simular el espesor de la capa en función de sus variables, dichos modelos se pueden optimizar empleando herramientas como los diagramas de contorno y los resultados del análisis estadístico, y con esto lograr una reducción en el consumo energético y los consumibles del proceso.

Palabras Clave:

Potencial químico, borurización en caja, modelo de difusión, modelo estadístico.

^a Autor de Correspondencia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo | Área Académica de Ciencias de la Tierra | Pachuca de Soto-Hidalgo | México, <https://orcid.org/0009-0003-6810-6565>, Email: mo298963@uaeh.edu.mx

^b Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo | Escuela Superior de Ciudad Sahagún | Ciudad Sahagún-Hidalgo | México, <https://orcid.org/0000-0003-4475-9804>, Email: martin_ortiz@uaeh.edu.mx

^c Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo | Área Académica de Ciencias de la Tierra | Pachuca de Soto-Hidalgo | México, <https://orcid.org/0000-0003-2893-2064>, Email: edgarc@uaeh.edu.mx

^d Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo | Escuela Superior de Ciudad Sahagún | Ciudad Sahagún-Hidalgo | México, <https://orcid.org/0000-0003-0455-1646>, Email: arturo_cruz8085@uaeh.edu.mx

Introducción

Las ciencias de los materiales tienen un papel vital en el desarrollo tecnológico, e incluso han marcado eras en la historia de la humanidad. La relevancia de los materiales trasciende en su implementación en componentes de maquinaria, instrumentos, herramientas, instrumentos científicos y de medición solo por mencionar algunos ejemplos. Los materiales cumplen funciones estructurales y funcionales y en su aplicación están expuestos a fenómenos físicos y químicos los cuales pueden llegar a degradarlos después de cierto tiempo, por otra parte, los materiales destinados a una aplicación específica son limitados y seleccionados en base a su funcionalidad, desempeño, duración y costo. En este sentido científicos e ingenieros buscan desarrollar nuevos materiales o a modificar materiales ya existentes para mejorar sus propiedades y con esto volverlos más eficientes y aumentar su tiempo de vida útil y reducir costos. En el presente trabajo se aborda el tratamiento termoquímico de borurización el cual es esta destinado a mejorar la resistencia de aleaciones metálicas frente a procesos de degradación como los mecanismos de desgaste y corrosión.

Actualmente los materiales juegan un rol importante en la economía, tecnología y en la conservación del medio ambiente. En esta época existe una preocupación mundial por el consumo de energía y emisiones de CO₂ a la atmósfera debido al cambio climático esto a su vez ha incentivado el desarrollo tecnológico con el desarrollo de nuevas tecnologías capaces de cumplir con los requerimientos de esta nueva generación la cual se preocupa por el medio ambiente.

La Agencia Internacional de Energía (IEA por sus siglas en Inglés) está implementando políticas a nivel global para reducir las emisiones de CO₂ para limitar el calentamiento global a 2°C por encima de los niveles preindustriales para el año 2050 (IEA (International Energy Agency), 2010), como se acordó el 12 de diciembre de 2015 en el marco de la histórica Conferencia del Cambio Climático de la Naciones Unidas (COP 21) en la cual 196 partes aprobaron el Acuerdo de París mismo que entró en vigor el 4 de noviembre de 2016 a partir de la cual los países han implementado estrategias para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

Una de las principales razones por las cuales se busca desarrollar materiales capaces de reducir la fricción y el desgaste en elementos mecánicos aplicados en la

industria, el transporte, la producción de energía y el ámbito doméstico está asociada al gran impacto que tienen estos factores en el consumo energético, la economía y en las emisiones de CO₂ como lo reportaron Holmberg & Erdemir en 2017 a partir de algunos estudios y estimaciones a nivel mundial; en base a los cuales determinaron que la producción de energía fue de 575 EJ de los cuales 167 EJ fueron utilizados por la industria energética generadora y 12 EJ representaron pérdidas principalmente por transporte. El total de energía consumida en el mundo (396 EJ) fue utilizada en un 29% para actividades industriales, 28% para transporte y 34% para uso doméstico como se muestra en la Figura 1. Del total de energía consumida a nivel mundial (396 EJ) el 26% se relaciona a pérdidas por fricción y el 4% a pérdidas asociadas al desgaste, esto trasladado en términos económicos estima que producir 1 EJ de energía representa 18,000 MEuros y en cuanto a emisiones de CO₂ es equivalente a 68.3 MtCO₂ (Holmberg & Erdemir, 2017). En la Figura 2 se presenta un gráfico comparativo del impacto de la fricción y el desgaste en el consumo de energía, en los costos y en las emisiones de CO₂. En los costos asociados al desgaste se considera el costo energético y también los costos asociados al mantenimiento.

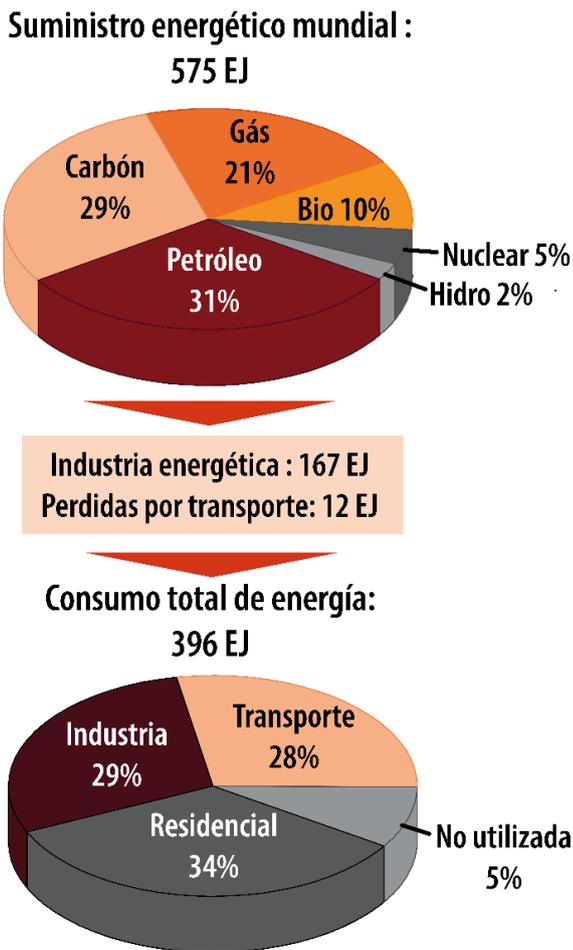


Figura 1. Consumo energético mundial. Fuente: Elaboración propia.

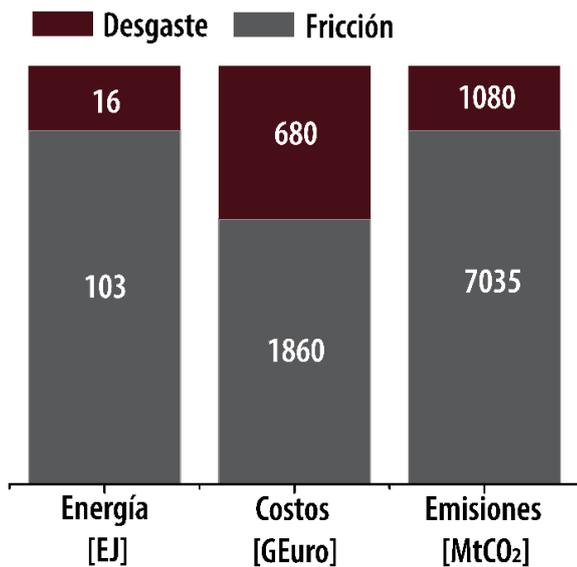


Figura 2. Pérdidas energéticas, económicas y emisiones de CO₂ relacionadas a fricción y desgaste a nivel mundial. Fuente: Elaboración propia.

En la actualidad hay avances importantes en las ciencias de los materiales para mejorar el desempeño de los elementos frente a fricción y desgaste. Uno de los retos más importantes en la actualidad es la creación de lubricantes que reduzcan el coeficiente de fricción entre elementos mecánicos, por muchos años se han utilizado lubricantes minerales sin embargo estos se han desplazado por lubricantes sintéticos. Por otra parte, los nanomateriales han surgido como posibles aditivos lubricantes respetuosos con el medio ambiente y con mejoras importantes en la reducción del desgaste por fricción. Existen algunos nanomateriales que ya se aplican en la industria como el disulfuro de tungsteno (WS₂) el cual utiliza capas múltiples (nano esferas y nano tubos) en forma de fullereno a partir de materiales inorgánicos. Otros lubricantes nano habilitados con aplicaciones industriales son el MoS₂, diamante, boro y cobre (Deepika, 2020).

Los materiales influyen bastante en la prevención del desgaste y la fricción. En décadas recientes se ha buscado aumentar la dureza, resistencia elástica, y la tenacidad a la fractura, ya que estas propiedades afectan en la durabilidad del material en condiciones de fricción y desgaste. En esta búsqueda se han desarrollado aleaciones con propiedades excepcionales como las aleaciones de alta entropía CrCoNi y CrMnFeCoNi (George et al., 2019), o aleaciones de titanio con super lubricidad y super bajo coeficiente de fricción (COF. < 0.01) como el Nitinol 60 el cual puede mantener un coeficiente de fricción bajo y estable durante largo tiempo bajo condiciones de lubricación en aceite (Zeng & Dong, 2013). Por otra parte, los cerámicos cuentan excelentes propiedades mecánicas para aplicaciones tribológicas debido a su baja densidad, su alta resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y estabilidad térmica; algunos cerámicos avanzados como el óxido de aluminio, el nitruro de silicio, y la zirconia tienen aplicaciones importantes en la industria y la medicina (Nakai et al., 2015).

Los procesos de endurecimiento superficial entre los cuales destacan los tratamientos termo-difusivos de nitruración (Nam et al., 2019), carburización (Vamshi et al., 2020), borurización (Keddani et al., 2018) y vanadización (Shang et al., 2023), llevan décadas siendo utilizados para mejorar la resistencia al desgaste, y a la corrosión de aleaciones ferrosas y no ferrosas. Estos procesos cambian la composición química en la superficie del material tratado al difundir átomos de nitrógeno, carbono, oxígeno o vanadio en la superficie para formar con una o varias fases duras las cuales mejoran la resistencia del material contra el desgaste por contacto y la corrosión.

Además de los procesos difusivos existen procesos en los que se agrega material a la superficie para formar recubrimientos con una alta dureza y alta resistencia a la corrosión, de estos destacan los procesos de deposición física y química de vapor utilizados para reducir el desgaste en herramientas con recubrimientos cerámicos de TiN, CrN, WC/Co, AlTiN, NiSiC (Zhai et al., 2021), este tipo de recubrimientos tiene aplicaciones importantes en la industria de mecanizado en las herramientas de corte e insertos (Soković et al., 2009). Otras tecnologías como la pulverización térmica (thermal spraying) (Vardelle et al., 2016), revestimiento duro (welded overlays) (Mendez et al., 2014), revestimiento laser (laser cladding) (Zhu et al., 2021), y galvanoplastia (electroplating) (Rajoria et al., 2022).

Tratamiento termoquímico de borurización

El tratamiento de borurización es un proceso de endurecimiento superficial que se aplica en aleaciones metálicas con el objetivo de mejorar su resistencia al desgaste y corrosión. El tratamiento se aplica principalmente en aleaciones ferrosas debido a que estas son las más utilizadas en condiciones de desgaste por contacto.

El proceso de borurización s puede llevar a cabo por diferentes técnicas sin embargo una de las que tienen mayor aplicación industrial es la técnica de empaquetamiento en caja debido a que no requiere de equipos de alta tecnología y el costo de los consumibles para la operación es bajo comparado con el de otros procesos. Por otra parte, los consumibles que se requieren en el proceso se pueden adquirir en el mercado ya que existen empresas especializadas las cuales producen y distribuyen estos. Empresas como Bortec y Durferrit comercializan consumibles para el proceso de borurización ofreciendo una buena reproducibilidad de los resultados.

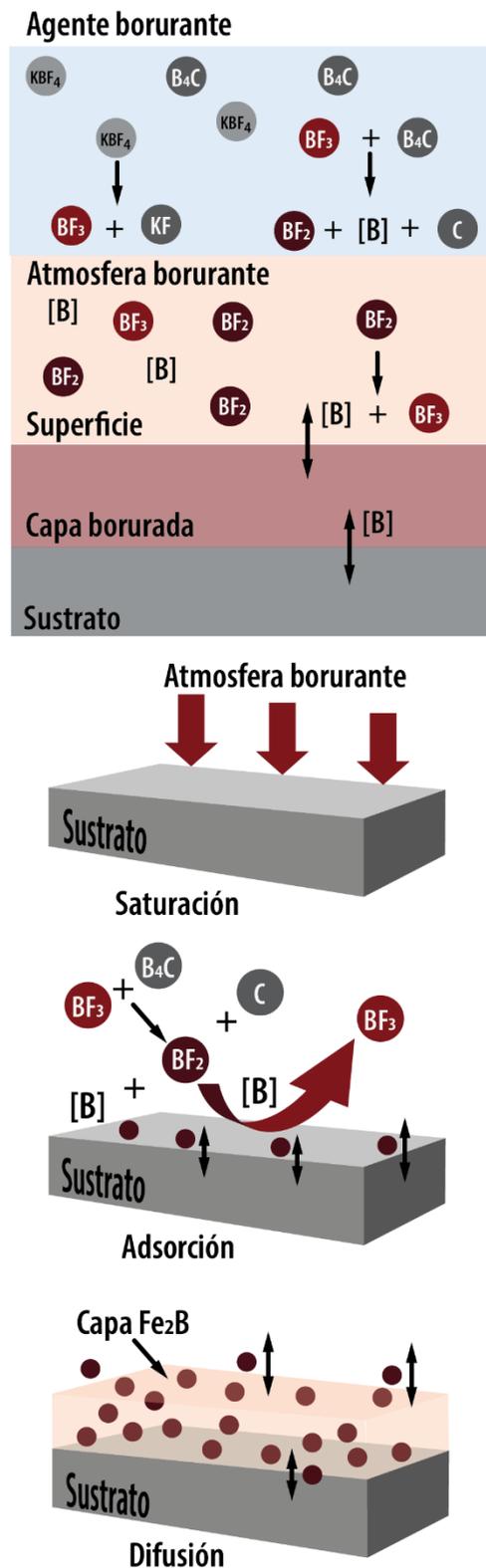


Figura 3. Mecanismo de activación y formación durante el tratamiento termoquímico de borurización. Fuente: Elaboración propia

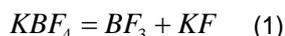
El proceso de borurado por empaquetamiento consiste en embeber las piezas a borurar en una mezcla de agentes borurantes en polvo dentro de un contenedor el

cual será calentado en un horno a temperaturas de 1123-1173 por tiempos de exposición de 2-10 h para formar capas de boruro de hierro las cuales crecen en la superficie del material. Algunas de las problemáticas que han obstaculizado el uso de este tratamiento han sido el alto consumo energético por las altas temperaturas y los largos tiempos de exposición además del consumo alto del borurante en polvo.

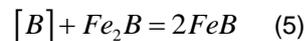
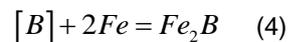
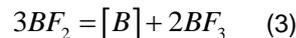
Existen alternativas para reducir el consumo energético y el gasto de borurante en polvo, como la automatización y control del proceso a partir de modelos de difusión los cuales modelan matemáticamente la cinética de crecimiento de las capas boruradas en los cuales se puede hacer un proceso más eficiente controlando los factores tiempo y temperatura de tratamiento. En cuanto al consumo del agente borurante existen alternativas como su reutilización se ha reportado que las mezclas basadas en B₄C se pueden reutilizar (Kulka, 2019). En 2020 Ortiz-Domínguez aplicó el tratamiento de borurización en muestras de acero ASTM A36 para posteriormente recolectar el borurante (B₄C + Na₃AlF₆+ SiC) y reutilizarlo bajo las mismas condiciones de tiempo y temperatura; de esta forma demostró que después de 6 ciclos de reutilización del polvo se seguían formando capas de boruro de hierro Fe₂B sin embargo el espesor de estas disminuía con cada ciclo debido a la disminución del potencial químico (Ortiz-Domínguez et al., 2020).

Las mezclas borurantes están compuestas por tres partes una fuente de boro, un activador y un diluyente, las mezclas comerciales generalmente utilizan B₄C como fuente de boro y como activadores KBF₄ y NaFe₃B; como diluyente SiC. El porcentaje de cada compuesto puede variar con el fin de controlar el potencial químico de boro. Durante el tratamiento ocurren una serie de reacciones entre los compuestos y la superficie del material para formar una atmosfera de boro ionizado B²⁺, el cual es adsorbido por la superficie del sustrato debido a los electrones libres del enlace metálico. La diferencia de potencial o concentración en la superficie es la fuerza impulsora del fenómeno de difusión de los átomos de boro al interior del sustrato y a su vez la temperatura está relacionada a la velocidad del flujo.

La formación de capas boruradas se produce a partir de las siguientes reacciones (Campos-Silva et al., 2019):



En la superficie del sustrato el BF₂ es ionizado en B²⁺ y [BF]⁺ y la reacción química continua con la difusión del boro en el sustrato (ver Figura 3).



De acuerdo con lo anterior queda claro que el potencial de boro en la mezcla y posteriormente en la atmosfera borurante es un factor importante en la formación de las capas de boruro de hierro FeB y Fe₂B.

El proceso de difusión durante el tratamiento de borurización es posible debido a la relación que existe entre los radios atómicos del hierro (R_a = 1.558 Å) y el boro (R_a = 0.87 Å) (Ortiz-Domínguez et al., 2022a) ; este último se considera pequeño comparado con el átomo del hierro y por esta razón se puede alojar en los espacios intersticiales en la estructura cristalina del hierro. esta relación permite que el boro ocupe los espacios intersticiales en la estructura cristalina del hierro. La concentración del boro dentro del sustrato determina las fases que se forman. La estructura cristalina del sustrato desempeña una parte vital del tratamiento de borurización ya que el coeficiente de difusión el cual determina la velocidad del flujo del boro dentro del sustrato es hasta 10 veces mayor en Fe-γ que en Fe-α (Busby et al., 1953), ya que el boro forma una solución intersticial sólida en la red Fe-γ y una solución sustitucional sólida solución en la red Fe-α (Krukovich et al., 2016), es por esta razón que el tratamiento de borurización de realiza en un rango de temperatura (850 - 1123 K) en el la que el sustrato tiene una estructura austenítica.

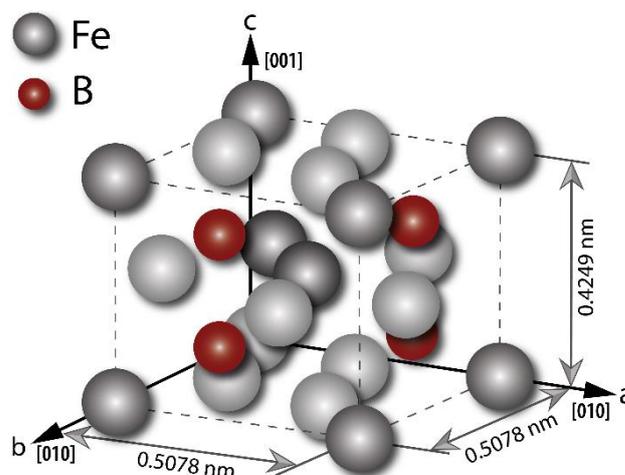


Figura 4 Estructura tetragonal centrada en el cuerpo del boruro de hierro Fe₂B. Fuente: Elaboración propia.

Durante el proceso de difusión existe un gradiente de concentración, la concentración mayor se presenta en la superficie que está directamente en contacto con la atmosfera borurante y se conoce como C_{ads} . La energía térmica y al gradiente de potencial (fuerza impulsora) provocan la difusión del boro dentro del sustrato y de esta forma aumenta gradualmente la concentración al interior de este, obteniendo un perfil de concentración que decrece en función de la distancia de penetración. El aumento de concentración provoca primero la formación de una solución sólida intersticial Fe- γ con un bajo límite de solubilidad ($C_0=3.5 \times 10^{-4}$ wt. %B) y posteriormente la formación de la fase Fe₂B la cual existe en un rango estrecho de concentración ($C_{low}=8.83$ wt. %B y $C_{up}=9$ wt. %B). El boruro de hierro Fe₂B tiene estructura cristalina Tetragonal centrada en el cuerpo se muestra en la Figura 4, como puede observar está formada por 8 átomos de hierro y 4 átomos de boro con parámetros de red a , $b = 0.5078$ nm y $c = 0.4249$ nm (Krukovich et al., 2016) .La formación de la fase Fe₂B facilita la difusión del boro en la dirección [001] ya que es la distancia más corta posible para que el átomo salte de un espacio intersticial a otro en la estructura tetragonal centrada en el cuerpo es de $1/2c$.

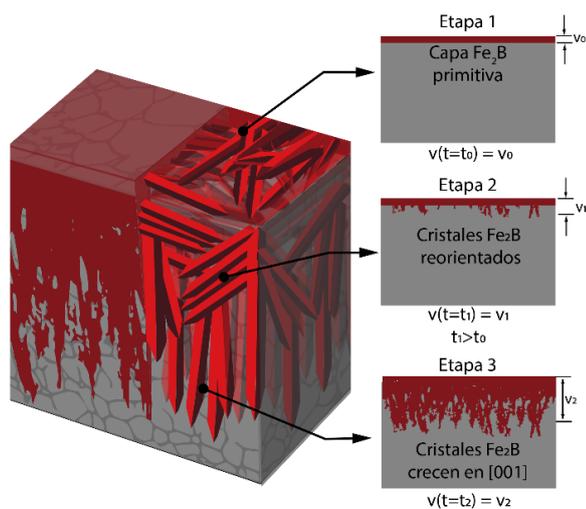


Figura 5. Etapas de crecimiento de las capas de boruro de hierro Fe₂B. Fuente: Elaboración propia.

Las capas de boruro de hierro Fe₂B presentan una textura con cristales fuertemente orientados al plano (002) (Zhong et al., 2019). Este fenómeno lo explico Martini al proponer un mecanismo de crecimiento de boruro en tres etapas, en la primera ocurre la formación de una capa primitiva de boruro de hierro Fe₂B la cual se forma durante el tiempo de incubación, esta capa se caracteriza por el crecimiento de cristales de Fe₂B en la superficie orientados en todas las direcciones. Una vez formada esta capa inicia el crecimiento de la capa borrada al interior del sustrato. La segunda etapa ocurre cuando los cristales comienzan a

crecer y a interferir entre ellos forzándolos a crecer hacia el interior del sustrato de forma perpendicular. La tercera etapa se caracteriza por el crecimiento de cristales de Fe₂B de forma perpendicular a la superficie con una textura orientada al plano (002) esto se puede observar en la Figura 5 (Martini et al., 2004). Algunos autores se han apoyado de técnicas de caracterización más avanzadas para proponer mecanismos que explique la presencia de la textura en las capas Fe₂B reportando que es causada por la presencia de esfuerzos residuales entre los cristales (Zhong et al., 2019).

El estudio de la cinética de crecimiento de las capas de boruro de hierro Fe₂B formadas en aceros de bajo contenido de elementos de aleación (Ortiz-Domínguez et al., 2017) y las capas bifásicas FeB+Fe₂B (Ortiz-Domínguez et al., 2023) formadas en aceros de alto contenido de elementos de aleación son temas interés que en los que se han enfocado investigaciones con diferentes enfoques. En el presente trabajo solo se abordan modelos cinéticos para capas monofásicas compuestas por la fase Fe₂B formada en diferentes sustratos. Entre los diferentes modelos de difusión reportados en la literatura destacan aquellos que se basan en la ecuación de balance de masa en la interfase Fe₂B/sustrato; se han planteado diferentes soluciones por el caso estacionario y el caso transitorio (Ortiz-Domínguez et al., 2024a), (Dominguez, 2019); estos métodos de solución requieren del cálculo de un perfil de concentración a partir de la segunda ley de Fick , sin embargo se han propuesto modelos en los que la ecuación de balance de masa se puede resolver sin un perfil de concentración (Domínguez, 2015). Una alternativa para la solución de la ecuación de balance de masa es el método integral (Ortiz-Domínguez et al., 2022b). El objetivo de desarrollar modelos de difusión que describen el crecimiento del espesor de la capa Fe₂B en función de las variables del proceso es el de mejorar las propiedades del recubrimiento en diferentes aplicaciones de ingeniería, así como contribuir al control y automatización del proceso.

Además de los modelos cinéticos se han realizado investigaciones basadas en otros enfoques como los modelos estadísticos con los cuales se ha estudiado el efecto de las variables tiempo y temperatura en el crecimiento de las capas boruradas, estos modelos tienen la ventaja de poder analizar otros factores como la rugosidad de la superficie del sustrato (VillaVelázquez-Mendoza et al., 2014), y el contenido de carbono (Milinović et al., 2022a).

En el presente trabajo se realizará un estudio cinético y análisis estadístico para determinar de manera cualitativa

el efecto que tiene la disminución potencial químico del agente borurante al ser reutilizado, en el crecimiento de las capas de boruro de hierro Fe_2B formadas en un acero ASTM A36. Los resultados obtenidos contribuyen al control y automatización del proceso, así como a la optimización de este para reducir el consumo energético, y los consumibles.

Materiales y métodos

Para estudiar la influencia del potencial químico de boro en la cinética de crecimiento de las capas de boruro de hierro se diseñó un experimento en el que se aplicó el tratamiento en muestras de acero de baja aleación en tres ciclos bajo las mismas condiciones. En el primer ciclo se utilizó un agente borurante en polvo compuesto por 5% B_4C , 5% KBF_4 y 90% SiC a temperaturas y tiempos de exposición controlados. En el segundo ciclo se recolectó el polvo borurante utilizado en el primer ciclo y se reutilizó para aplicar el tratamiento a nuevas muestras bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo de exposición, este proceso se repitió para un tercer ciclo, en la Figura 6 se ilustra la secuencia de cada ciclo. Se ha reportado en la literatura que las mezclas borurante compuestas por B_4C como fuente activa de boro pueden reutilizarse hasta en 6 ciclos sin embargo durante cada uno el potencial de boro se consume, provocando que las capas de boruro de hierro disminuyan su espesor (Ortiz-Domínguez et al., 2020).

Para llevar a cabo el tratamiento se seleccionó un acero estructural ASTM A36 con bajo contenido de carbono y bajo contenido de elementos de aleación como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química del acero ASTM A36. Fuente: Elaboración propia.

C	Cu	Mn	P	Si	Si
0.25	0.15	0.15	0.035	0.20	
0.29	0.29	0.20	0.040	0.28	0.050



Figura 6. Ciclo de reutilización del agente borurante. Fuente: Elaboración propia.

Se cortaron muestras cúbicas de acero ASTM A36 de $10 \times 10 \times 10$ mm empleando una cortadora metalográfica de disco. Posteriormente se pulió una de las caras de cada cubo hasta obtener un acabado tipo espejo (el proceso de pulido describe a continuación). El tratamiento se llevó a cabo en un contenedor cilíndrico con tapa fabricado con acero inoxidable AISI 316L, las dimensiones del contenedor se muestran en la Figura 7 en la que se puede observar cómo se introdujeron las muestras y se embobieron en el agente borurante en polvo.

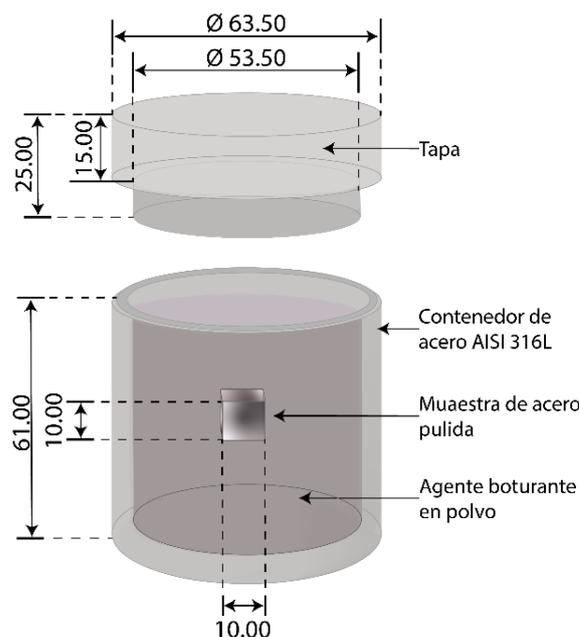


Figura 7. Contenedor cilíndrico con tapa de acero AISI 316L para realizar el tratamiento de borurización. Fuente: Elaboración propia.

Posteriormente el contenedor con la muestra y el borurante se introdujeron en la cámara de un horno de resistencia eléctrica tipo mufla. Se llevaron a cabo tratamientos a temperaturas de 950, 1000, 1050 y 1100 C (1123, 1173, 1223, 1273 K) en tiempos de exposición de 2, 4, 6 y 8 horas (7200, 14400, 21600, 28800 s).

Después del tratamiento se realizó la preparación metalográfica de las muestras boruradas en una de las caras perpendiculares a la cara de referencia. El pulido se realizó en dos etapas; en la primera se realizó un desbaste de para eliminar por completo la capa Fe_2B y así poder observar la sección transversal o frente de crecimiento de la capa de boruro Fe_2B . Este proceso se llevó a cabo en una caja de desbaste Buehler y con lijas de papel de SiC con granulometría de 80, 120, 180, 220, 280, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000, desbastando la capa con lijas en orden ascendente para reducir la rugosidad y obtener una superficie completamente lisa. La segunda etapa consistió en dar un acabado tipo espejo, para esto se utilizó una pulidora metalográfica rotatoria en la que se montó un paño de pelo de camello y como abrasivo se utilizó alúmina con granulometría de 0.5 μm .



Figura 8. Proceso de preparación metalográfica de las muestras boruradas. Fuente: Elaboración propia.

El tratamiento comenzó calentando el contenedor desde la temperatura ambiente hasta la temperatura determinada, al momento de alcanzarla comienza el tiempo de exposición y cuando este terminó el horno se apagó y el contenedor se dejó enfriar en la cámara del horno. Se trataron 16 muestras para cada ciclo de tratamiento siendo un total de 48 muestras boruradas para los tres ciclos.

Las muestras atacadas químicamente se analizaron en un micro durómetro DuraScan 20 G5 equipado con un microscopio óptico con diferentes lentes y con una cámara digital de 10 Mpix pudiendo observar la morfología de los frentes de crecimiento de las capas de boruro de hierro, identificar las fases formadas y el espesor de estas. En la Figura 8 se observa la secuencia del proceso de preparación metalográfica. Las micrografías obtenidas para cada una de las muestras permitieron realizar la medición del espesor de capa con el software Image Pro-Plus 2.0 en el cual se calculó la distancia promedio desde la superficie a las crestas de los picos de la morfología aserrada. En la Figura 9 se muestra cómo se realiza la medición del espesor de capa promedio donde se realizaron 50 mediciones para cada micrografía obtenida experimentalmente y se determina una desviación.

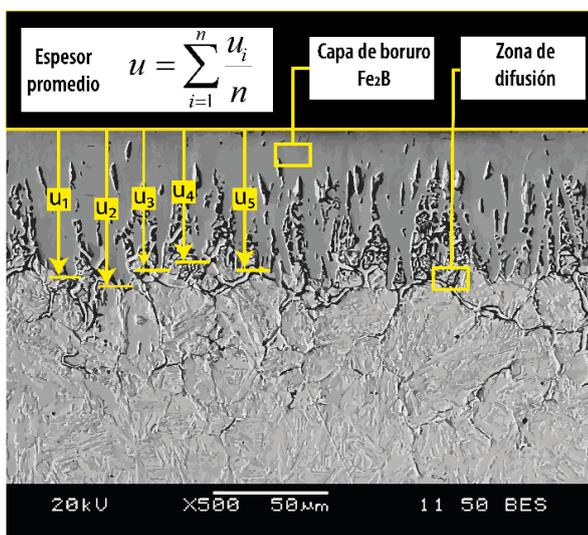


Figura 9. Medición del espesor promedio de la capa Fe₂B. Fuente: Elaboración propia.

Estudio cinético del crecimiento de la capa borurada

Las capas de boruro de hierro Fe₂B formadas en aceros de baja aleación y bajo contenido de carbono como el acero ASTM A36 generalmente tienen una morfología tipo dientes de sierra, con cristales de Fe₂B que crecen de forma perpendicular a la superficie. El espesor de la capa borurada depende de factores como el tiempo de exposición, la temperatura de tratamiento y el potencial químico de la fuente de boro. Al variar el tiempo de tratamiento se puede observar que el cuadrado del espesor de la capa u^2 es directamente proporcional al tiempo efectivo de tratamiento t_e .

$$u^2 \propto K_{Fe_2B}^2 t_e \quad (6)$$

Donde la constante de crecimiento parabólico K_{Fe_2B} es un parámetro que depende de los límites de concentración de la fase Fe₂B, de la temperatura de tratamiento y del potencial químico. El tiempo efectivo de tratamiento t_e , representa el tiempo durante el que ocurre el fenómeno de difusión, el cual es igual a la diferencia entre el tiempo total de tratamiento y el tiempo de incubación t_0 , este último representa el lapso previo a que inicie la difusión y crecimiento de la capa Fe₂B. De esta forma la ecuación 7 que describe el espesor de capa es la siguiente.

$$u^2(t) = K_{Fe_2B}^2 (t - t_0^{Fe_2B}) \quad (7)$$

A continuación, se estudia la cinética de crecimiento de la capa de boruro de hierro Fe₂B a partir de un modelo de difusión en estado estacionario el cual explica el fenómeno de formación de la capa Fe₂B con algunas consideraciones:

- La formación de capas con frentes planos inicia una vez que en la superficie se alcanza un nivel de concentración crítico.
- La velocidad de difusión (difusividad) depende de la temperatura de tratamiento.
- El flujo de átomos ocurre solo en una dirección (001)
- Las concentraciones de boro en la superficie y en la interfase Fe₂B/sustrato se mantiene constante durante el proceso.
- El espesor de la capa Fe₂B es muy delgado comparado con el espesor total de la muestra
- La temperatura de tratamiento es uniforme en toda la muestra durante el proceso.

La Figura 10 representa el perfil de concentración $C_{Fe_2B}(x, t)$ de la capa de boruro de hierro Fe₂B la cual existe en el rango $8.83 < C_{Fe_2B} < 9$. Durante el fenómeno de borurización la cara superficial del acero está directamente en contacto con el potencial de boro el cual es adsorbido teniendo la mayor concentración de Boro justo en la superficie C_{ads} . La energía térmica acelera el movimiento de los átomos de Boro y la diferencia de potencial actúa como una fuerza impulsora que permite la difusión, una vez que se alcanza la concentración necesaria se forma la capa Fe₂B la concentración de boro decrece desde la superficie hasta el punto en el que no alcanza la concentración necesaria para formar la fase Fe₂B quedando el boro la solución sólida Fe- γ . El límite de solubilidad del boro en el hierro corresponde a la concentración $C_0 = 35 \times 10^{-4}$.

Las condiciones de frontera en quedan de la siguiente manera.

En $t=0$,

$$C_{Fe_2B}(x) = C_0 \text{ donde } x = 0 \quad (8)$$

en $t=t_0^{Fe_2B}$

$$C_{Fe_2B}(x(t=t_0^{Fe_2B})) = C_{up}^{Fe_2B} \text{ con } x \approx 0 \quad (9)$$

en $t=t$ con $t > t_0^{Fe_2B}$

$$C_{Fe_2B}(x(t=t)) = C_{low}^{Fe_2B} \text{ con } x = u \quad (10)$$

Se define la ecuación de balance de masa en la interfase ($Fe_2B/Sustrato$), haciendo la equivalencia entre el área bajo la curva del perfil de concentración de lado izquierdo y de lado derecho aparece la diferencia entre el flujo entrante.

$$J_{Fe_2B}(x)_{x=u} \hat{i} = -D_{Fe_2B} \left[\frac{dC(x)}{dx} \right]_{x=u} \quad (11)$$

definido por la primera ley de Fick evaluada en $x=u$, por otro lado, el flujo saliente se expresa como:

$$J_{Fe_2B}(x)_{x=u+du} \hat{i} = -D_{Fe_2B} \left[\frac{dC(x)}{dx} \right]_{x=u+du} \quad (12)$$

sin embargo, debido a la baja solubilidad del boro en el hierro este último tiene un valor muy cercano a cero por lo tanto no se considera en la ecuación 13 la cual queda como:

$$\left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \frac{dx}{dt} \Big|_{t=t} = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=u} \quad (13)$$

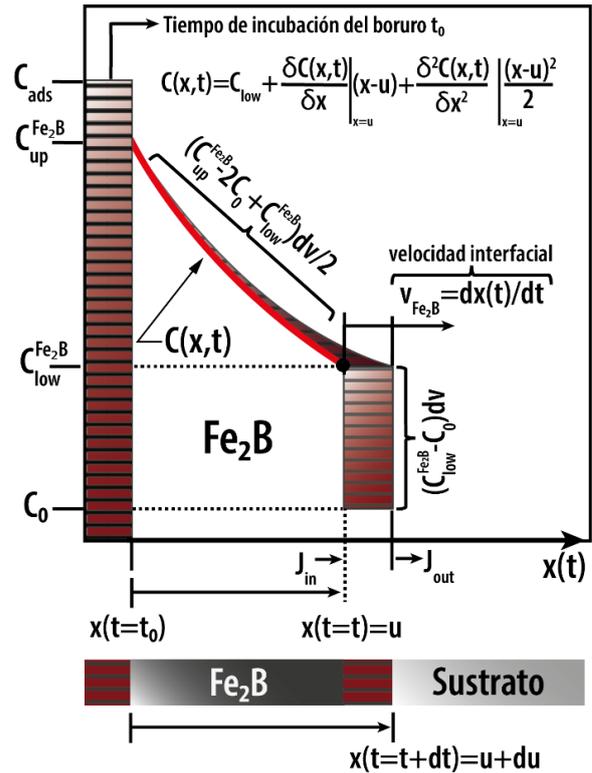


Figura 10. Perfil de concentración. Fuente: Elaboración propia.

Donde D_{Fe_2B} representa el coeficiente de difusión de la fase Fe_2B cuyo crecimiento con respecto al tiempo se determina por la ley de crecimiento parabólico.

$$u(t) = 2 \cdot \varepsilon \cdot D_{Fe_2B}^{1/2} \cdot (t - t_0^{Fe_2B})^{1/2} \quad (14)$$

Donde $u(t)$ representa el espesor de la capa Fe_2B , t_0 es igual al tiempo de incubación de la fase Fe_2B y ε es una constante que depende de la concentración.

Una vez definidas las ecuaciones 11 y 12 se deben resolver dos problemas el primero es encontrar la función $C_{Fe_2B}(x, t)$ para definir el perfil de concentración y el segundo es calcular el valor de la constante ε . empleando la serie de Taylor.

Desarrollo del perfil de concentración en serie de Taylor

Se puede definir la serie de Taylor como una aproximación de funciones con un polinomio con un número infinito de términos. Esta serie se evalúa en un punto a la serie estará compuesta por binomios de la forma $(x-a)^n$, la forma general de la serie de Taylor se expresa como:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^n f(x)}{dx^n} \Big|_{x=a} \frac{(x-a)^n}{n!} \quad (15)$$

Si se desea aproximar una función con la serie de Taylor de forma exacta se deberán calcular un polinomio con un número infinito de términos, sin embargo, si se desea aproximar valores cercanos a un punto a, un polinomio con pocos términos será una aproximación bastante aceptable y a medida que se agreguen más términos al polinomio los valores evaluados en valores cercanos al punto a serán más cercanos a los valores reales, en otras palabras, disminuirá el error.

Partiendo de lo anterior se propone una aproximación del perfil de concentración C(x) con respecto a la profundidad de la distancia de penetración x, tomando como punto de partida el espesor total de la capa u, de acuerdo con la ecuación 15 se obtiene un polinomio de la forma

$$C(x) = C(u) + \frac{dC(x)}{dx} \Big|_{x=u} (x-u) + \frac{d^2C(x)}{dx^2} \Big|_{x=u} \frac{(x-u)^2}{2!} \quad (16)$$

La ecuación 16 representa una aproximación del perfil de concentración en valores cercanos a u. Retomando la ecuación 13 (balance de masa) se puede observar que esta expresión incluye la primera derivada espacial del perfil de concentración $\delta C/\delta x$ la cual se puede despejar, y si además evalúa la ecuación 7 (ley de crecimiento parabólico) se obtiene la siguiente expresión.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=u} = (C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0) \frac{\varepsilon}{2D_{Fe_2B}^{1/2} (t-t_0)^{1/2}} \quad (17)$$

La ecuación 17 se puede simplificar si se multiplica por la unidad ε/ε y volviendo a escribir la ecuación 17 en términos de la variable u(t) y de la constante de concentración ε^2 .

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=u} = -(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0) \frac{\varepsilon^2}{u(t)} \quad (18)$$

De esta forma se obtiene una igualdad para la primera derivada espacial del perfil de concentración. De igual forma es posible obtener una igualdad de la segunda derivada espacial a partir de la ecuación 13, para esto el

lado izquierdo de la ecuación se multiplica por la unidad $\delta C(x,t)/\delta C(x,t)$ para obtener un cociente con la derivada temporal del perfil de concentración en el numerador y la derivada espacial en el denominador.

$$-D_{Fe_2B} \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=u} = \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \frac{\frac{\partial C(x,t)}{dt} \Big|_{t=x}}{\frac{\partial C(x,t)}{dx} \Big|_{x=u}} \quad (19)$$

Recordando que la segunda ley de Fick establece que la derivada temporal del perfil de concentración es directamente proporcional a la segunda derivada espacial, y la constante de proporcionalidad es el coeficiente de difusión:

$$\frac{\partial C(x,t)}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{\partial^2 C(x,t)}{dx^2} \quad (20)$$

Se combinan las ecuaciones 19 y 20 se obtiene:

$$-\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=u} = \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \frac{\frac{\partial^2 C(x,t)}{dx^2} \Big|_{t=x}}{\frac{\partial C(x,t)}{dx} \Big|_{x=u}} \quad (21)$$

A continuación, se sustituye la primera derivada espacial del perfil de concentración por la ecuación 18; y se simplifica la expresión para obtener una igualdad para la segunda derivada espacial del perfil de concentración.

$$\frac{\partial^2 C(x,t)}{dx^2} \Big|_{x=u} = -2(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0) \frac{\varepsilon^4}{u(t)^2} \quad (22)$$

Sustituyendo las ecuaciones 18 y 22 en la ecuación 16 se obtiene una serie de Taylor del perfil de concentración.

$$C(x, t) = C_{low}^{Fe_2B} - \left(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 \right) \frac{\varepsilon^2}{u(t)} (x - u(t)) - \left(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 \right) \frac{\varepsilon^4}{u^2(t)} (x - u(t))^2 \quad (23)$$

Finalmente se puede calcular el valor de la constante ε^2 si se evalúan las condiciones de frontera en la ecuación 23. En la primera condición de frontera con $x=0$ se obtiene.

$$\left(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 \right) \varepsilon^4 - \left(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 \right) \varepsilon^2 + \left(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} \right) = 0 \quad (24)$$

La segunda condición de frontera con $x=u(t)$ anula en segundo y tercer termino resultando en:

$$C(x = u(t), t) = C_{low}^{Fe_2B} \quad (25)$$

El segundo resultado nos da indicios de que el modelo es correcto. Observe esta expresión depende de las variables x y t . Esto es posible porque los límites de concentración varían en función de la distancia sin embargo permanecen constantes cuando varía el espesor de capa y este a su vez varía en función del tiempo. La ecuación una ecuación 24 tiene la forma de una ecuación cuadrática si se considera ε^2 como una variable y de esta forma se puede resolver como una ecuación cuadrática con la formula general.

$$\varepsilon_{1,2}^2 = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{\left(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} \right)}{\left(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 \right)}} \quad (26)$$

Las raíces de la ecuación 25 tienen valores de $\varepsilon_1^2 = 9.62 \times 10^{-3}$ y $\varepsilon_2^2 = 0.99$.

Influencia de la temperatura de tratamiento

El crecimiento espesor de la capa Fe_2B $u(t)$ depende del tiempo de acuerdo con la ley de crecimiento parabólico, sin embargo, también depende de la temperatura de tratamiento y esta variación se concentra en el coeficiente de difusión. El coeficiente de difusión D_{Fe_2B} es una constante de proporcionalidad que determina la velocidad con la que difunden los átomos de acuerdo con la primera ley de Fick y a medida que aumenta la temperatura la velocidad de difusión es mayor. La variación de D_{Fe_2B} con respecto a la temperatura se puede estimar con la relación de Arrhenius.

$$D_{Fe_2B} = D_0 \exp\left(-\frac{Q_{Fe_2B}}{RT}\right) \quad (27)$$

La ecuación de Arrhenius (27) muestra que el factor de frecuencia D_0 es la constante de velocidad máxima posible cuando no existe ninguna barrera energética que superar. Por su parte el factor de frecuencia representa la tasa de colisiones moleculares en la reacción. La energía de activación Q es la cantidad mínima de energía necesaria para que se produzca una reacción química; cuando se proporciona esta cantidad de energía, las moléculas reactivas pueden alcanzar un estado de transición y superar la barrera energética y de esta forma se produce la reacción. R corresponde a la constante universal de los gases ideales ($R = 8.3144621 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

La forma logarítmica de la relación de Arrhenius resulta útil para el análisis de los datos experimentales ya que representa una función lineal.

$$\ln D_{Fe_2B} = Q(R \cdot T)^{-1} + \ln D_0 \quad (28)$$

Análisis estadístico

Con el propósito de determinar la influencia que tienen el tiempo y la temperatura de tratamiento, así como la disminución del potencial químico al reutilizar el agente borurante se planteó un análisis estadístico como parte del estudio. Para el estudio se consideran el espesor de capa como la variable dependiente o respuesta. Para cada ciclo de tratamiento se consideraron dos factores o entradas, el tiempo de exposición y la temperatura de tratamiento con cuatro niveles de estudio para cada uno; los niveles se establecen como 1123, 1173, 1223 y 1273 K para el factor temperatura y 7200, 14400, 21600 y 28800 s para el factor de tiempo. De esta forma se estableció un diseño de experimento factorial 4^2 para cada ciclo de tratamiento. Con la introducción de los ciclos de tratamiento como una variable independiente se establece un tercer factor con tres niveles de estudio; el diseño de experimentos factorial permite la introducción de niveles categóricos sin afectar el estudio sin embargo se tomó la decisión de asignar los niveles numéricos 1, 2 y 3 al factor de ciclo de tratamiento; para finalmente tener un diseño de experimento factorial $4 \times 4 \times 3$.

Resultados y discusión

En las Figuras 11-13 se presentan las micrográficas de las probetas de acero ASTM A36 boruradas con un tiempo de

exposición de 2 horas a temperaturas de 1123, 1173, 1223 y 1273 K durante los tres ciclos de tratamiento en los cuales se reutilizó el agente borurante y de esta forma se disminuyó el potencial químico. De observa un aumento del espesor a medida que aumenta la temperatura y como consecuencia de la disminución de potencial de boro se puede apreciar una disminución en el espesor de capa con cada ciclo.

Comparando las micrografías de los tres ciclos de tratamiento se puede observar que las capas formadas en el primer ciclo tienen una morfología aserrada en donde se aprecia claramente la formación de cristales de boruro de hierro Fe_2B en forma columna (dientes de sierra) las cuales crecen de forma perpendicular desde la superficie al interior del sustrato. Las micrografías de segundo y tercer ciclo muestran capas con un espesor menor y con una morfología aserrada en donde los cristales de Fe_2B crecen de forma columnar pero no con la misma uniformidad que las del primer ciclo.

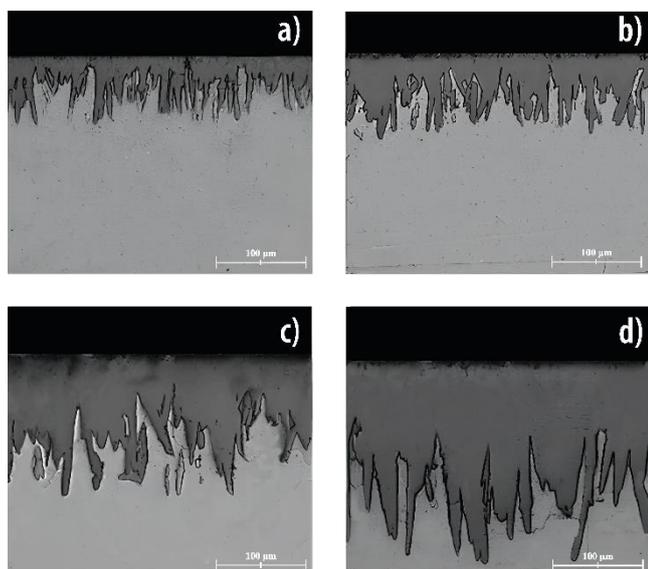


Figura 11. Micrografías de acero ASTM A36 borurado el primer ciclo con un tiempo de 2 horas a temperaturas a) 1123 K, b) 1173 K, c)1223 K y d)1273 K. Fuente: Elaboración propia.

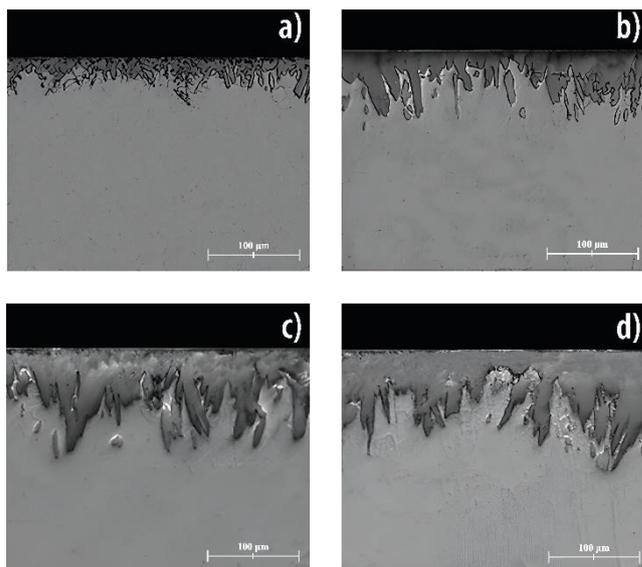


Figura 12. Micrografías de acero ASTM A36 borurado el segundo ciclo con un tiempo de 2 horas a temperaturas a) 1123 K, b) 1173 K, c)1223 K y d)1273 K. Fuente: Elaboración propia.

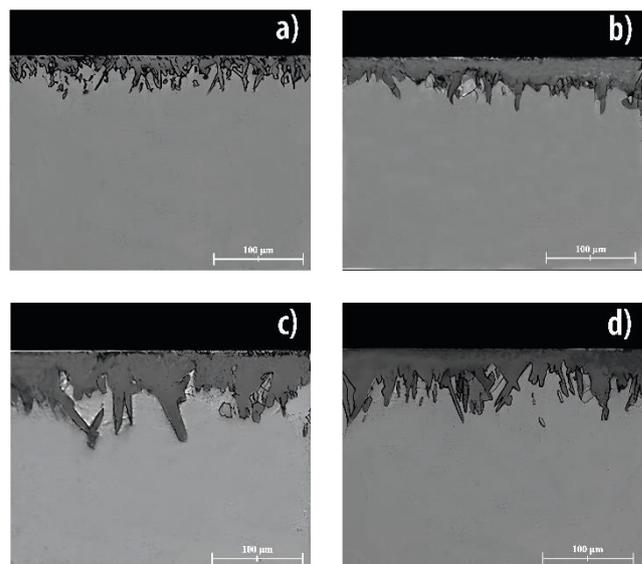


Figura 13. Micrografías de acero ASTM A36 borurado el tercer ciclo con un tiempo de 2 horas a temperaturas a) 1123 K, b) 1173 K, c)1223 K y d)1273 K. Fuente: Elaboración propia.

El análisis por microscopía óptica de las muestras boruradas reveló la formación de capas compuestas por la fase Fe_2B con morfología aserrada como era esperado por el bajo contenido de elementos de aleación del acero ASTM A36. La fase Fe_2B fue fácilmente identificada por el contraste resultado del ataque químico; no se identificó la presencia de una segunda capa FeB . La morfología de las

capas fue con forma de dientes de sierra la cual contribuye a tener una buena adherencia Fe₂B/Sustrato.

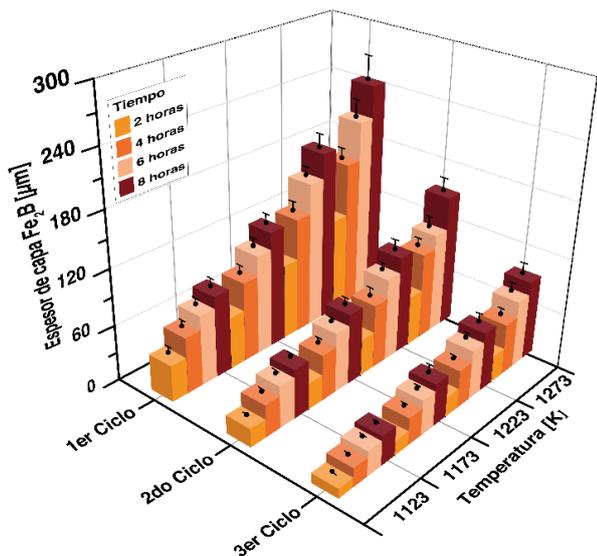


Figura 14. Gráfico de columnas de los espesores de capa para los tres ciclos. Fuente: Elaboración propia.

Las micrografías mostraron un aumento del espesor de capa asociado al aumento de la temperatura de tratamiento y a mayores tiempos de exposición. Además, se pudo observar la dependencia del espesor de capa con el potencial químico de boro de la mezcla borurante; ya que las capas de boruro disminuyeron su espesor al reutilizar el polvo borurante para aplicar el tratamiento en las mismas condiciones de tiempo y temperatura.

En la Figura 14 se presentan los espesores de capa para cada ciclo de tratamiento, observe que los resultados se encuentran en grupos de 4 para cada temperatura y a su vez están clasificados en colores para cada tiempo de tratamiento. En este trabajo se estudia la cinética de crecimiento del espesor de la capa Fe₂B en función de las tres variables en base a los datos experimentales y se considera la desviación de medición la cual se representa en las barras de error de la Figura 14.

Tabla 2. Espesores de la capa Fe₂B para los tres ciclos de tratamiento en función del tiempo y la temperatura de tratamiento. Fuente: Elaboración propia.

		1123 K	1173 K	1223 K	1273 K				
1er ciclo	7200 s	47.06 31.28	39.17	66.17 46.51	56.34	94.37 70.57	82.47	119.96 90.56	105.26
	14400 s	71.62 48.42	60.02	100.24 72.44	86.34	144.88 107.88	126.38	184.42 138.02	161.22
	21600 s	88.41 62.21	75.31	124.12 92.52	108.32	180.67 136.47	158.57	229.76 174.76	202.26
	28800 s	102.18 73.78	87.98	143.64 109.44	126.54	210.14 160.34	185.24	271.59 200.99	236.29
2do ciclo	7200 s	24.24 15.12	19.68	34.13 22.49	28.31	46.57 32.49	39.53	62.95 44.61	53.78
	14400 s	40.63 28.19	34.41	56.41 42.59	49.50	76.16 62.08	69.12	106.08 81.98	94.03
	21600 s	53.25 35.77	44.51	73.04 55	64.02	100.57 78.25	89.41	123.04 94.36	108.70
	28800 s	60.02 45.38	52.70	88.86 61.76	75.82	125.68 91.44	105.87	153.52 110.78	144.01
3er ciclo	7200 s	12.49 8.47	10.48	18.86 11.76	15.31	25.68 16.44	21.06	33.52 23.78	28.65
	14400 s	24.4 15.74	20.07	33.81 23.95	28.88	47.27 33.39	40.33	65.31 44.41	54.86
	21600 s	31.4 21.36	26.38	44.4 31.52	37.96	62.06 43.94	53.00	84.12 60.08	72.10
	28800 s	37.56 25.34	31.45	52.44 38.06	45.25	75.1 51.54	63.32	98.24 73.66	85.95

En la Tabla 2 se presentan las mediciones de los espesores de las capas de boruro de hierro Fe₂B realizada en el software procesador de imágenes Image Pro-Plus. Se presentan los espesores promedio obtenidos a partir de 50 mediciones, de igual manera se presentan los valores máximos y mínimos derivados del error de medición.

Se realizó un estudio cinético para analizar la variación del espesor de capa con respecto al tiempo y la temperatura de tratamiento de acuerdo con la ley de crecimiento parabólico (ecuación 14) y a la relación de Arrhenius (ecuación 26). Los parámetros del modelo matemático se calcularon a partir de los datos experimentales del acero ASTM A36 borurado durante tres ciclos. Para él estudio se consideró el error de medición del espesor de capa y su efecto en la evaluación de los parámetros del modelo de difusión.

Adicionalmente a estudio cinético se realizó un análisis estadístico de varianza ANOVA con un objetivo similar que el del modelo de difusión en este caso se buscó cuantificar la influencia de cada factor (tiempo, temperatura, potencial) en el espesor de capa Fe₂B además de encontrar una ecuación la cual describa la variación del espesor de capa en función de las tres variables. A diferencia del estudio cinético el análisis estadístico no estudia el fenómeno de difusión si no que analiza el comportamiento de los datos de respuesta a partir de la relación de estos con cada factor y esto aporta información adicional a la del modelo cinético y a su vez

es una alternativa para el modelado matemático de este proceso.

Estudio cinético

Con el fin de describir de forma matemática el comportamiento del espesor de capa se desarrollaron modelos de difusión basados en la ley de crecimiento parabólico para determinar la variación del espesor con el tiempo de tratamiento y la relación de Arrhenius para determinar la variación del coeficiente de difusión con la temperatura. Los coeficientes de difusión se determinaron a partir de las constantes de crecimiento parabólico experimentales introduciendo al modelo la constante de concentración adimensional $\epsilon^2=9.62 \times 10^{-3}$ la cual se calculó desarrollando el perfil de concentración en serie de Taylor, en dicho modelo se calcularon dos valores sin embargo se optó por el valor más aproximado a los reportados en la literatura (Ortiz-Domínguez et al., 2022b), (Ortiz-Domínguez et al., 2024b). Una vez determinados los coeficientes de difusión experimentales se calcularon las energías de activación Q y los coeficientes pre-exponenciales D_0 para cada ciclo ajustando los datos experimentales a la relación de Arrhenius en su forma logarítmica.

Primer ciclo

Para el estudio de los resultados del primer ciclo se graficaron los espesores al cuadrado de las capas Fe_2B con respecto al tiempo. Como se observa en la Figura 15 los datos tienen un comportamiento lineal con respecto al tiempo de acuerdo con la ley de crecimiento parabólico. A su vez el cambio de pendiente con el aumento de temperatura que se describe por la relación de Arrhenius. Se empleó un modelo de regresión lineal para determinar las pendientes de cada recta las cuales se conocen como constantes de crecimiento parabólico determinadas por $K^2=4\epsilon^2 D_{Fe_2B}$.

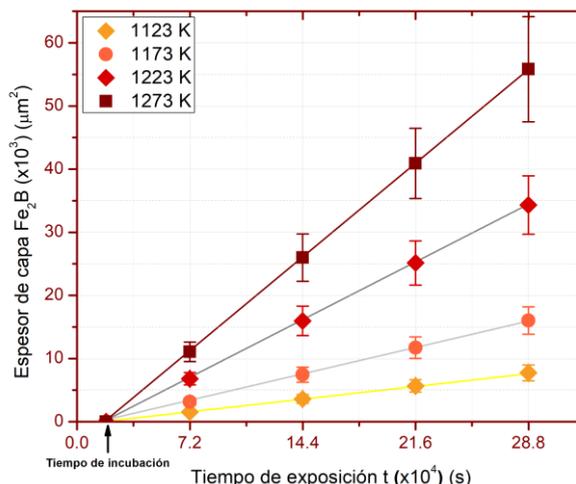


Figura 15. Espesores de capa al cuadrado en función del tiempo de tratamiento para el primer ciclo. Fuente: Elaboración propia.

El modelo de regresión lineal permitió además calcular la intersección de las rectas con el eje de las abscisas, de esta forma se calculó el tiempo de incubación y su variación considerando el error de medición en los espesores de capa $t_0=1858 \pm 394$ s. Los coeficientes de difusión se calcularon a partir de las constantes de crecimiento parabólico ya que anteriormente se calculó el valor de la constante $\epsilon^2=9.62 \times 10^{-3}$. En la Tabla 3 se presentan los coeficientes de difusión considerando la desviación causada por el error de medición.

Tabla 3. Constantes de crecimiento parabólico y coeficientes de difusión para el primer ciclo. Fuente: Elaboración propia.

K_{Fe_2B} [$\mu m^2 s^{-1}$]	ϵ^2	D_{Fe_2B} [$\mu m^2 s^{-1}$]
0.294 ± 0.086	9.63×10^{-3}	7.622 ± 2.243
0.603 ± 0.148		15.662 ± 3.852
1.296 ± 0.335		33.633 ± 8.695
2.118 ± 0.617		54.975 ± 16.01

Para determinar la energía de activación Q y el coeficiente pre-exponencial D_0 se graficó el logaritmo natural del coeficiente de difusión $\ln D_{Fe_2B}$ con respecto al inverso de temperatura T^{-1} para posteriormente realizar un ajuste lineal para calcular los parámetros Q y D_0 a partir de la forma logarítmica de la relación de Arrhenius (ecuación 17) (ver figura 16).

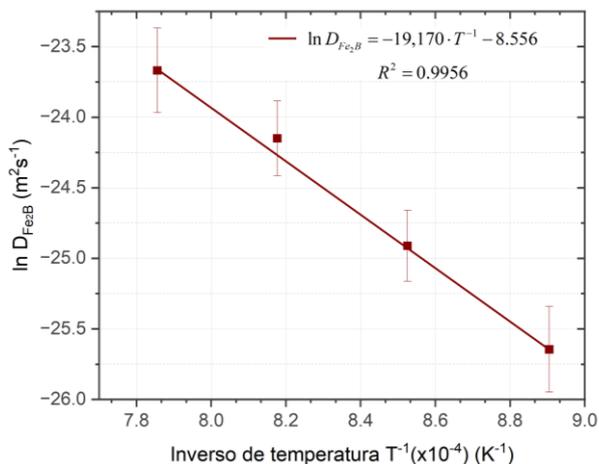


Figura 16. $\ln D_{Fe_2B}$ con respecto al inverso de temperatura. Fuente: Elaboración propia.

Se determinó la energía de activación y el coeficiente pre-exponencial como $Q = 159.395 \pm 0.095 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $D_0 = 19.938 \pm 5.258 \times 10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Se considero la desviación provocada por el error de medición en el espesor Fe_2B . Finalmente la variación del coeficiente de difusión para el primer ciclo queda descrita por la ecuación 29.

$$D = 1.9938 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-159.395 \times 10^3}{RT}\right) \quad (29)$$

Segundo ciclo

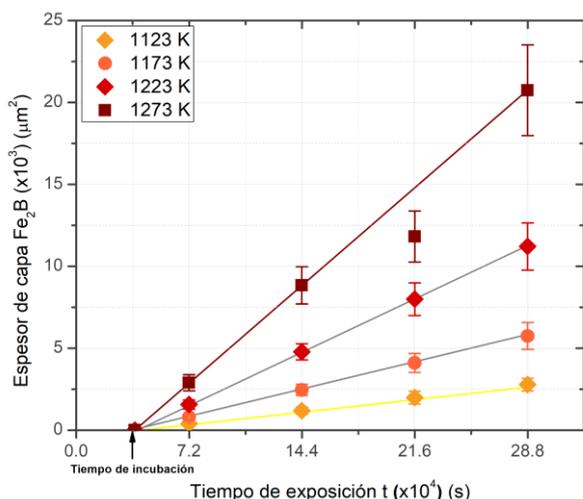


Figura 17. Espesores de capa al cuadrado en función del tiempo de tratamiento para el segundo ciclo. Fuente: Elaboración propia.

Para el segundo y tercer ciclo se utilizó el mismo método para calcular los parámetros del modelo de difusión. En la Figura 17 presentan los espesores al cuadrado con respecto al tiempo de tratamiento.

Tabla 4. Constantes de crecimiento parabólico y coeficientes de difusión para el primer ciclo. Fuente: Elaboración propia.

K_{Fe_2B} [$\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]	ε^2	D_{Fe_2B} [$\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
0.113 ± 0.030	9.63×10^{-3}	2.921 ± 0.767
0.233 ± 0.061		6.046 ± 1.585
0.453 ± 0.111		11.765 ± 2.879
0.798 ± 0.201		20.706 ± 5.228

En la Tabla 4 se presentan los resultados de las constantes de crecimiento parabólico y los coeficientes de difusión para el segundo ciclo considerando su desviación. El tiempo de incubación para el segundo ciclo fue $t_0 = 3748 \pm 541 \text{ s}$.

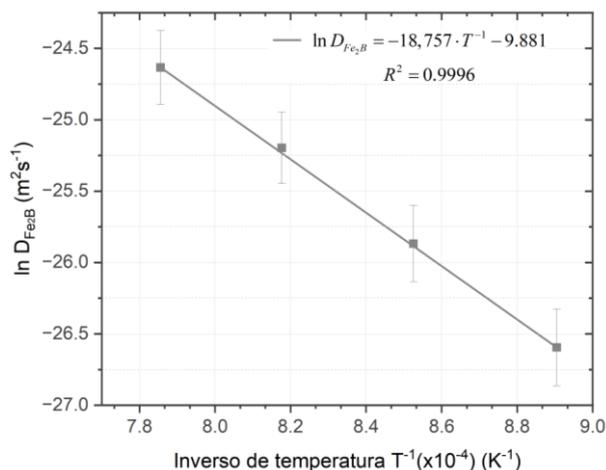


Figura 18. $\ln D_{Fe_2B}$ con respecto al inverso de temperatura. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 18 se presentan $\ln D_{Fe_2B}$ en función del inverso de tiempo T^{-1} para el segundo ciclo. Los valores de la energía de activación y el coeficiente pre-exponencial son $Q=155.956 \pm 1.213 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $D_0=5.159 \pm 0.71 \times 10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Se considero la desviación provocada por el error de medición en el espesor Fe_2B .

Finalmente, la variación del coeficiente de difusión para el primer ciclo queda descrita por la ecuación 30.

$$D = 5.159 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-155.956 \times 10^3}{RT}\right) \quad (30)$$

Tercer ciclo

Se graficaron los espesores al cuadrado experimentales del tercer ciclo de tratamiento (ver Figura 19). En la Tabla 5 se presentan los resultados de las constantes de crecimiento parabólico y los coeficientes de difusión para el tercer ciclo considerando su desviación. El tiempo de incubación para el segundo ciclo fue $t_0 = 4491 \pm 404$ s.

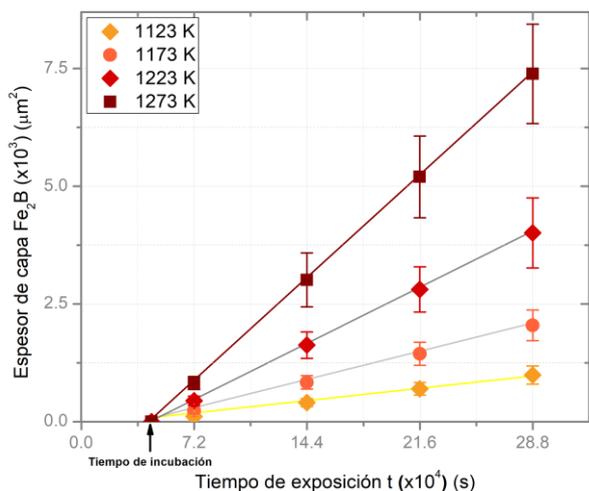


Figura 19. Espesores de capa al cuadrado en función del tiempo de tratamiento para el tercer ciclo. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 20 se graficaron $\ln D_{Fe_2B}$ en función del inverso de Temperatura T^{-1} para el tercer ciclo.

Tabla 5. Constantes de crecimiento parabólico y coeficientes de difusión para el primer ciclo. Fuente: Elaboración propia.

K_{Fe_2B} [$\mu m^2 s^{-1}$]	ϵ^2	D_{Fe_2B} [$\mu m^2 s^{-1}$]
0.042 ± 0.016	9.63×10^{-3}	1.095 ± 0.403
0.086 ± 0.025		2.228 ± 0.66
0.170 ± 0.06		4.422 ± 1.547
0.310 ± 0.085		8.041 ± 2.195

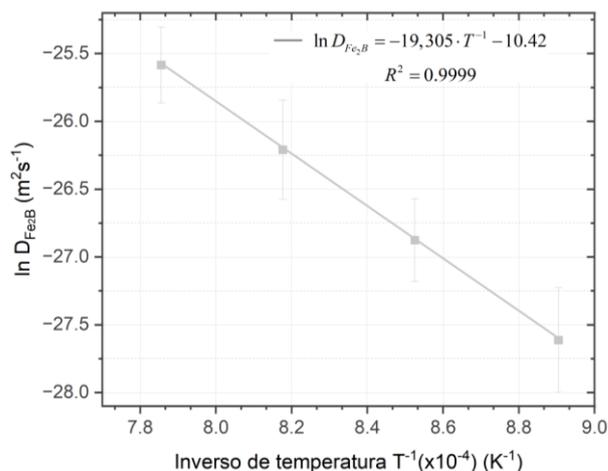


Figura 20. $\ln D_{Fe_2B}$ con respecto al inverso de temperatura. Fuente: Elaboración propia.

Los valores de la energía de activación y el coeficiente pre-exponencial fueron $Q = 160.511 \pm 6.126$ kJ·mol⁻¹ y $D_0 = 3.098 \pm 0.851 \times 10^{-5}$ m²·s⁻¹. Finalmente, la variación del coeficiente de difusión para el primer ciclo queda descrita por la ecuación 31.

$$D = 3.098 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-160.511 \times 10^3}{RT}\right) \quad (31)$$

Influencia del potencial químico de boro en el espesor de capa

La ecuación 32 representa el modelo de difusión que describe el crecimiento del espesor de la capa Fe_2B $u(t, T)$ del primer ciclo en función del tiempo t y la temperatura de tratamiento, las unidades del modelo son metros y el valor de la constante de concentración es igual a $\epsilon^2 = 9.63 \times 10^{-3}$. El factor de correlación con respecto a los datos experimentales es $R^2 = 0.9979$

$$u(t) = \sqrt{4 \cdot \epsilon^2 \cdot (1.99 \times 10^{-4}) \cdot \exp\left(\frac{-159 \times 10^3}{RT}\right)} (t - 1858) \quad (32)$$

La ecuación 33 corresponde al modelo del segundo ciclo con un factor de correlación $R^2 = 0.9963$.

$$u(t) = \sqrt{4 \cdot \varepsilon^2 \cdot (5.15 \times 10^{-5}) \cdot \exp\left(\frac{-156 \times 10^3}{RT}\right) (t - 3748)} \tag{33}$$

La ecuación 34 corresponde al modelo del tercer ciclo con un factor de correlación R²=0.9999.

$$u(t) = \sqrt{4 \cdot \varepsilon^2 \cdot (3.09 \times 10^{-5}) \cdot \exp\left(\frac{-160 \times 10^3}{RT}\right) (t - 4491)} \tag{34}$$

En la figura 21 se presenta un gráfico de columnas en donde se comparan los resultados de los parámetros energía de energía de activación Q, coeficiente pre-exponencial D₀ y el tiempo de incubación t₀ de los modelos de difusión para el primer, segundo y tercer ciclo.

Para estimar la variación del coeficiente de frecuencia de con respecto al ciclo de tratamiento de forma cuantitativa se asumió el ciclo de tratamiento de tratamiento como una variable c que tiene valores de 1, 2 y 3. Se graficaron los coeficientes de frecuencia con respecto a c a partir de una regresión no-lineal con una función potencial como se observa en la Figura 22.

Como resultado del ajuste no lineal se obtuvo una función potencial del coeficiente pre-exponencial con respecto al ciclo de tratamiento (c=1,2,3) la cual se presenta en la ecuación 35.

$$D_0(c) = 1.9901 \times 10^{-4} c^{-1.848} \tag{35}$$

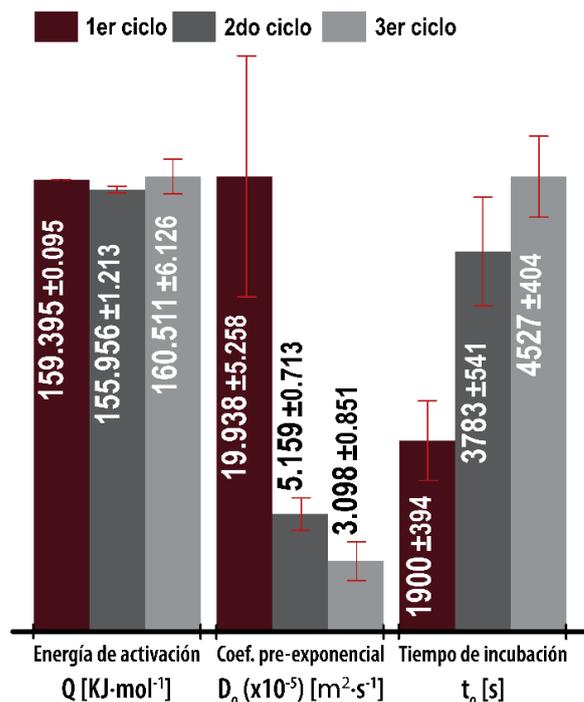


Figura 21. Energías de activación, coeficientes pre exponenciales y tiempos de incubación para los tres ciclos. Fuente: Elaboración propia.

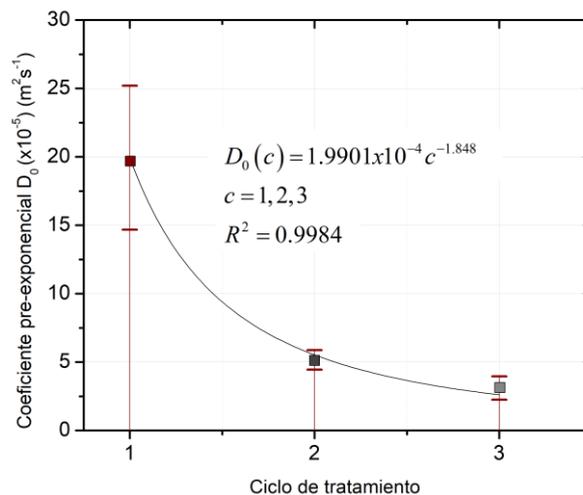


Figura 22. Variación del coeficiente pre-exponencial en función de cada ciclo de tratamiento. Fuente: Elaboración propia.

El coeficiente de frecuencia varía con respecto a los ciclos de tratamiento debido que este parámetro está directamente relacionado al potencial químico de boro.

Del mismo modo se analizó la variación del tiempo de incubación con respecto al ciclo de tratamiento (c=1,2,3) graficando los resultados de los tres ciclos (ver figura 23)

y realizando un ajuste a una función potencial para obtener la ecuación 36.

$$t_0^{Fe_2B}(c) = 1834.017c^{0.909} \quad (36)$$

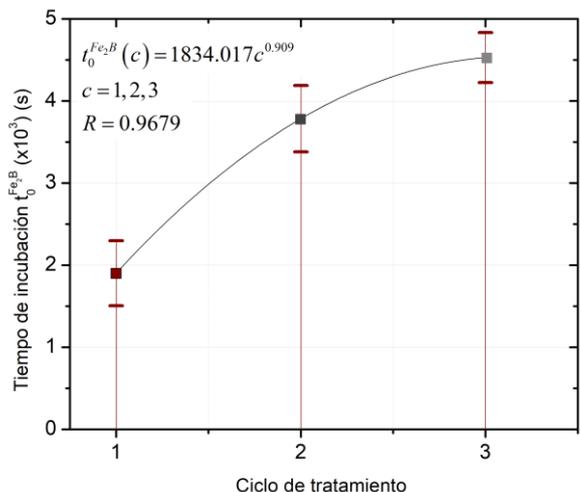


Figura 23. Variación del tiempo de incubación en función de cada ciclo de tratamiento. Fuente: Elaboración propia.

Tomando en cuenta las ecuaciones 35 y 36 se propone un modelo de difusión general del espesor de la capa Fe₂B u (t, T) en función del tiempo de exposición la temperatura de tratamiento y el ciclo de tratamiento la cual se representa en la ecuación 37. El espesor de capa se expresa en metros y el coeficiente de correlación con respecto a los datos experimentales es R²=0.9952.

$$u(t, T, c) = \sqrt{7.66 \times 10^{-6} c^{-1.85} \exp\left(\frac{-158 \times 10^3}{RT}\right) (t - 1834c^{0.91})} \quad (37)$$

Tabla 6. Energías de activación para el acero ASTM A36. Fuente: Elaboración propia.

Energía de activación del boro [kJ·mol]	Método de calculo	Referencias
161.65	Modelo de difusión	(Abdellah et al., 2021)
160.96	Método integral	
160.99	Modelo de difusión	(Ortiz-Domínguez et al., 2019)
158.62 ±2.47	Modelo de difusión (variación de potencial)	Presente trabajo

Las Figuras 15, 17 y 19 muestran una relación lineal entre el cuadrado del espesor de la capa Fe₂B y el tiempo de exposición de acuerdo con la ley de crecimiento parabólico, además se observa una variación en la pendiente de las rectas para cada temperatura de tratamiento. La pendiente de cada recta se conoce como constante de crecimiento parabólico al cuadrado K², esta tiene como factores al coeficiente de difusión D_{Fe₂B} y la constante adimensional ε² = 9.63x10⁻³, la cual se calculó a partir de la serie de Taylor del perfil de concentración; lo que permitió calcular los coeficientes de difusión. Finalmente se determinaron los tiempos de incubación para cada ciclo como la intersección de las rectas con el eje de las abscisas. En las Figuras 16, 18 y 20 se presentan las gráficas del logaritmo natural del coeficiente de difusión lnD_{Fe₂B} en función del inverso de temperatura T⁻¹ el cual muestra una relación lineal de acuerdo con la relación de Arrhenius la cual se ajustó a los datos experimentales para calcular el coeficiente pre-exponencial y la energía de activación para cada ciclo.

En la figura 21 se observan los resultados del cálculo de la energía de activación Q, el coeficiente pre-exponencial D₀ y el tiempo de incubación t₀ para cada ciclo. Los datos revelan que la energía de activación no tiene relación con el potencial químico de boro al no presentar una variación considerable y mantener un valor promedio de 158.6 kJ·mol⁻¹ el cual es muy aproximado a los valores reportados en la literatura como se muestra en la Tabla 6. La energía de activación representa la barrera energética que los átomos de boro deben superar para que ocurra la difusión. Esta barrera energética depende de las propiedades del sustrato, el contenido de elementos de aleación es un factor importante ya algunos elementos como el carbono son desplazados hacia la interfase Fe₂B/sustrato (Orihel et al., 2023), una alta concentración de carbono limita la difusión del boro en los intersticios de la estructura cristalina cubica centrada en las caras (Fe-γ) (Krukovich et al., 2016).

El coeficiente pre-exponencial o factor de frecuencia D₀ presenta una disminución durante los tres ciclos de tratamiento. Este parámetro tuvo un valor de 19.938 ± 5.258 x10⁻⁵ m²·s⁻¹ para el primer ciclo y de 5.159±0.71 x10⁻⁵ m²·s⁻¹ y de 3.098±0.851 x10⁻⁵ m²·s⁻¹ para el segundo y tercer ciclo respectivamente, lo que muestra una relación con respecto al potencial químico del agente borurante. El coeficiente pre-exponencial representa la tasa de colisiones en la reacción. A menudo se considera una constante de velocidad máxima posible cuando no existe una energía de activación que superar; de esta forma este coeficiente depende del potencial químico de la muestra borurante y se ve afectado por su composición.

En contraste el tiempo de incubación también se vio influenciado por el potencial químico y aumento de 1858 ± 394 s en el primer ciclo a 3748 ± 541 s y 4491 ± 404 s para el segundo y tercer ciclo respectivamente. El tiempo de incubación corresponde al periodo en el que el boro satura la superficie del sustrato para formar una capa Fe_2B primitiva, una vez que ocurre este proceso comienza la difusión del boro y el crecimiento de la capa borurada por lo tanto al disminuir el potencial químico aumenta el tiempo de incubación (Martini et al., 2004).

Análisis estadístico

A partir del diseño de experimento factorial $4 \times 4 \times 3$ se realizó un análisis de varianza ANOVA y un análisis de regresión considerando a la temperatura, el tiempo y el ciclo de tratamiento como variables independientes y al espesor de capa Fe_2B como variable dependiente. El análisis se realizó con el software Minitab el cual se realizó un diseño de experimento completo general definiendo los factores y niveles del estudio con dos repeticiones; para facilitar la introducción de los datos experimentales al software se desactivo la opción de aleatorizar muestras. El análisis de varianza en es una prueba en la que se contrastan las hipótesis de igualdad entre las medias de varios grupos y a partir de este se puede determinar la relación que existe entre uno o más factores con una respuesta. Se realizaron dos análisis estadísticos un ANOVA y un ajuste a un modelo de regresión.

El ANOVA permite estudiar el efecto principal de las tres variables a partir de sus efectos de primer orden, para esto las variables se clasificaron como categóricas; y posteriormente se analizó la significancia estadística a partir de los valores obtenidos para la prueba F y el valor-p los cuales probaran si la hipótesis estadística en la que los factores no tienen ningún efecto en la respuesta es se conoce como hipótesis nula H_0 . El valor obtenido con la prueba F es un cociente entre la suma de las medias cuadradas de los grupos entre la suma de las medias cuadradas individuales o dentro de los grupos por lo tanto si este cociente tiene un valor alto se demuestra que la varianza entre los grupos es mayor que la varianza dentro de los grupos dicho de otra forma es más alta la probabilidad de que la variación de la respuesta sea atribuida a las variables independientes. Si las variables independientes no influyeran en la respuesta entonces la varianza entre grupos y dentro de los grupos sería similar y el valor de la prueba F sería cercano a 1. Por otro lado, el nivel de significancia estadística está determinado por el valor p, el cual indica la probabilidad de que la diferencia observada este atribuida al azar partiendo del supuesto de que la hipótesis nula es verdadera, para poder tener

suficientes argumentos para afirmar que es improbable que la diferencia observada esté relacionada al azar como para rechazar H_0 se establece un criterio en el valor-p es menor a 0.05. Por esta razón un valor-p menor a 0,05 indica que no existe relación entre la variable dependiente y la variable independiente con una probabilidad de menos del 5%, lo que indica que la variable independiente influyó en la dependiente variable. Por otro lado, un valor-p superior a 0,05 no es estadísticamente significativo e indica que no existe relación entre la variable dependiente y la independiente.

Tabla 7. Análisis de varianza ANOVA de los espesores con respecto a tres factores. Fuente: Elaboración propia.

Fuente	GL	Contribución	SC	MC	Valor F	Valor p
Ciclo	2	39.00%	102750	51375	105	0
Temperatura	3	25.79%	67945	22648.2	46.29	0
Tiempo	3	19.05%	50197	16732.4	34.2	0
Error	87	16.16%	42566	489.3		
Total	95	100.00%				

Los resultados del análisis de varianza ANOVA se presentan en la Tabla 7 permitieron calcular la contribución que tiene cada factor en el espesor de la capa Fe_2B , los resultados de presentan en la Figura 24 en la cual se observa que el ciclo de reciclaje de polvo tiene una contribución del 39% la cual es mayor que la de la temperatura y el tiempo de tratamiento con 27.79 % y 19.05 % respectivamente. A su vez el error tiene una contribución del 16.05 %.

Adicionalmente se realizó un análisis de regresión para obtener un modelo de regresión el cual permite modelar la relación entre predictores categóricos o continuos y una respuesta. Además, el software permite incluir fácilmente términos polinomiales y de interacción y en caso de ser necesario es posible transformar la respuesta.

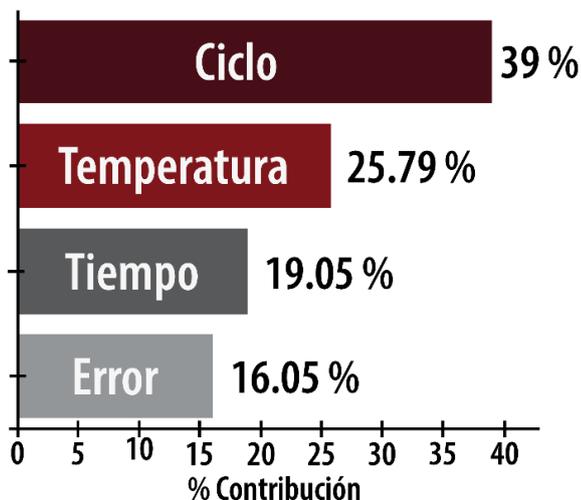


Figura 24. Contribución de los factores ciclo, temperatura y tiempo en el espesor de la capa Fe₂B. Fuente: Elaboración propia.

El análisis de regresión permitió estimar la relación funcional entre las variables, y se utilizó un modelo con interacciones hasta el segundo orden y solo con términos de primer orden. En la Tabla 8 se presenta el análisis de varianza del modelo de regresión se incluyen los términos con valores-p menores a 0.05 los cuales son estadísticamente significativos.

Tabla 8. Análisis de regresión. Fuente: Elaboración propia.

Fuente	GL	Contribución	SC	MC	Valor F	Valor p
(c) Ciclo	1	37.82%	10703	10703.4	41.92	0
(T)	1	25.63%	10612	10611.8	41.56	0
Temperatura						
(t) Tiempo	1	18.78%	3460	3459.6	13.55	0
(c)x(T)	1	4.68%	12325	12325.1	48.27	0
(c)x(t)	1	2.14%	5649	5649.2	22.12	0
(T)x(t)	1	2.32%	6121	6120.6	23.97	0
Error	89	8.63%	22726	255.3		
Total	95	100.00%				

El ANOVA permitió analizar la varianza entre los valores del espesor de capa Fe₂B para determinar si la variación en los valores de respuesta se atribuyó al azar o a la influencia de las variables independientes ciclo, temperatura y tiempo de tratamiento. En base al criterio de significancia estadística (p<0.05) en contraste con los resultados del ANOVA para las tres variables se puede afirmar que es altamente improbable que las variables no influyeran en el espesor de la capa Fe₂B y de acuerdo con este resultado se pudo calcular la contribución de cada variable en donde el ciclo de tratamiento contribuye al espesor de capa en un 39%, la temperatura de tratamiento en un 25.79% y el tiempo de tratamiento en un 19.05% y el error en un 16.16%. Con esto se puede concluir que la

reducción del potencial químico de boro tiene una gran influencia en el espesor de capa durante cada ciclo de tratamiento y a su vez la temperatura tiene una mayor contribución que el tiempo de tratamiento lo que concuerda con los estudios realizados por otros autores (Milinović et al., 2022b).

Se calcularon los coeficientes de regresión de todos los términos incluidos en el modelo, y finalmente se obtuvo la ecuación 38 que permite predecir el espesor de la capa de boruro de hierro u [µm], Fe₂B en función del tiempo de exposición t [s], la temperatura de tratamiento T [K] y el ciclo de tratamiento c. Este modelo es válido en los rangos de temperatura de 1123 a 1273 K y tiempos de 7200 a 28800 s y para los tres primeros ciclos de reciclaje del agente borurante, por lo tanto, c puede tener valores 1, 2 y 3. El factor de correlación es igual a R²=0.9869.

$$u(t, T, c) = -719 + 278.9 \cdot c + 0.652 \cdot T - 0.01610 \cdot t - 0.2482 \cdot c \cdot T - 0.001167 \cdot c \cdot t + 0.000018 \cdot T \cdot t \quad (38)$$

El ANOVA del modelo de regresión permite identificar que todos los coeficientes del modelo de regresión son estadísticamente significativos además se puede estimar la contribución de cada uno de estos en el espesor de capa Fe₂B en donde el ciclo de tratamiento contribuyo en un 37.82%, la temperatura en un 25.63%, el tiempo en un 18.78% y las combinaciones (c)x(T), (c)x(t) y (T)x(t) en un 4.68%, 2.14% y 2.32 % respectivamente a su vez el error tiene una contribución del 8.63%. El coeficiente de correlación del modelo de regresión fue R²=0.9869.

Diagramas de contorno

El objetivo principal de tener un modelo matemático que describa el comportamiento del espesor de capa en función de las diferentes variables del proceso es el del de controlar y automatizar el proceso reduciendo los tiempos de producción y la precisión de las piezas tratadas termoquímicamente al obtener los espesores de capa que se requieran en cada aplicación. El análisis estadístico del proceso contribuye a la optimización del proceso al calcular la contribución de cada factor en el espesor de las capas FeB y Fe₂B. En las Figuras 26-27 se observan graficas de superficie de los espesores de capa en función del tiempo y temperatura en las cuales se presenta un mapa de color para identificar los valores de manera sencilla. El lector puede analizar las gráficas para los tres ciclos e identificar curvas que corresponden a un mismo valor de espesor (curvas iso-espesor).

Las curvas iso-espesor son importantes para la optimización del proceso ya que en base a estas se pueden obtener espesores de capa determinados variando el tiempo y la temperatura de tratamiento. Estas curvas se pueden representar en un diagrama de contorno el cual es una representación en dos dimensiones de la superficie por medio de líneas que conectan puntos con valores de espesor comunes a lo largo de un corte. Un ejemplo simple de las curvas de contorno son las curvas de nivel en los mapas topográficos las cuales representan la altura sobre el nivel del mar del relieve que se está analizando. En las Figuras 28-30 se presentan los diagramas de contorno correspondientes a los tres ciclos de tratamiento, en los cuales se grafican curvas iso-espesor en función del tiempo y temperatura. Estos diagramas contribuyen a la optimización del proceso y a la reducción del consumo energético del mismo.

Las gráficas de contorno de los iso-espesores de la capa Fe_2B en función del tiempo y la temperatura de tratamiento (ver Figuras 28-30) contribuyen a la optimización del proceso y en conjunto con los resultados del análisis estadístico permiten obtener espesores de capa determinados con un menor consumo energético y un menor consumo de borurante al poder reutilizar el agente borurante en dos ciclos más de tratamiento.

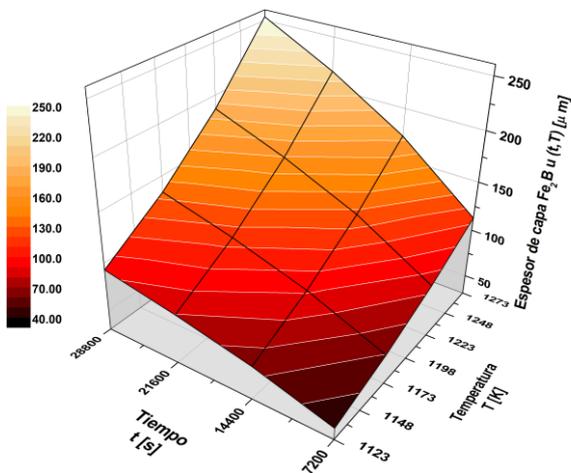


Figura 25. Espesor de capa en función del tiempo y la temperatura de tratamiento (primer ciclo). Fuente: Elaboración propia.

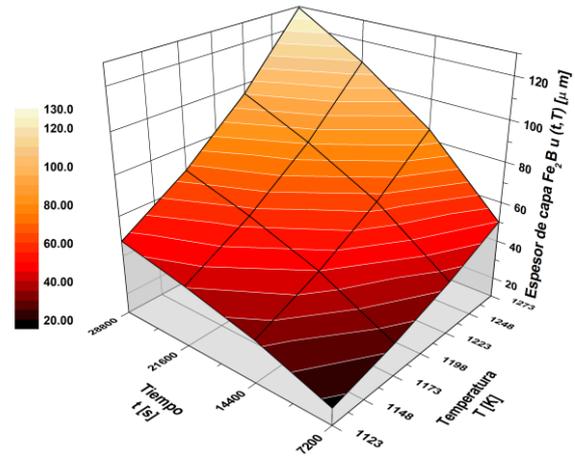


Figura 26. Espesor de capa en función del tiempo y la temperatura de tratamiento (segundo ciclo). Fuente: Elaboración propia.

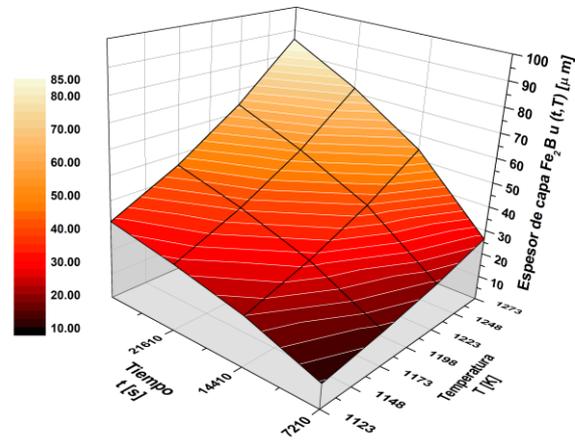


Figura 27. Espesor de capa en función del tiempo y la temperatura de tratamiento (tercer ciclo). Fuente: Elaboración propia.

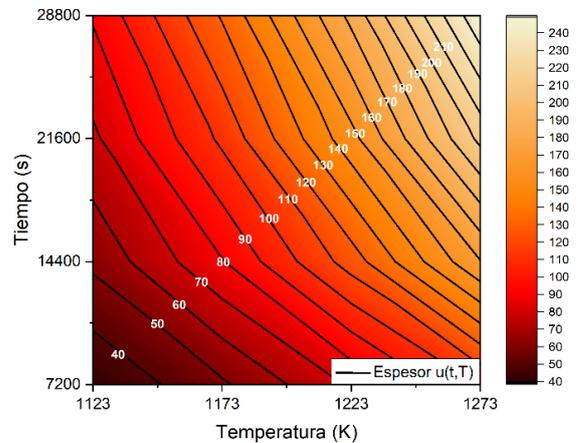


Figura 28. Diagrama de contorno del primer ciclo. Fuente: Elaboración propia.

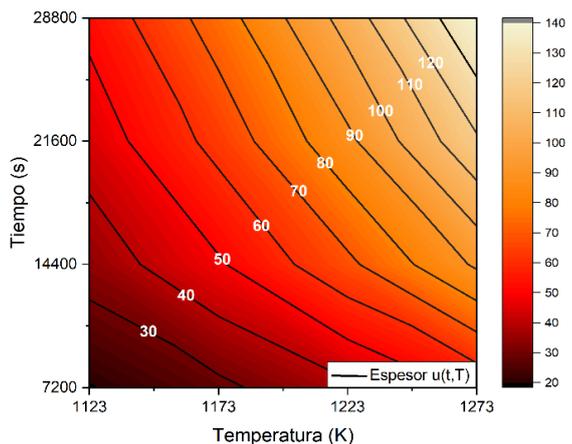


Figura 29. Diagrama de contorno del segundo ciclo. Fuente: Elaboración propia.

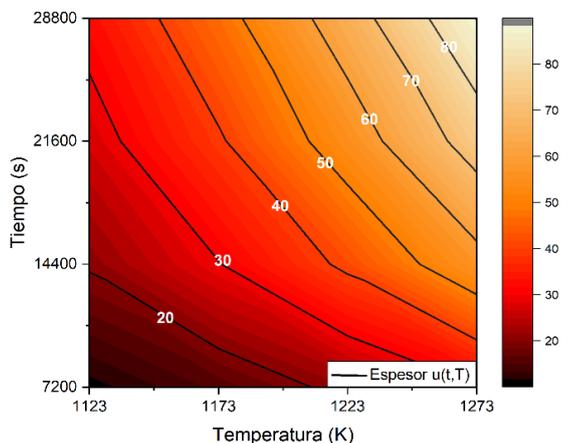


Figura 30. Diagrama de contorno del tercer ciclo. Fuente: Elaboración propia.

Conclusiones

En el presente trabajo se realiza un estudio cuantitativo sobre la influencia del potencial químico en el crecimiento de las capas de boruro de hierro Fe_2B formadas en un acero ASTM A36. Se planteó un experimento de reciclaje del agente borurante en tres ciclos y los resultados se analizaron por un modelo cinético de difusión y por un modelo estadístico y en base a los resultados se presentan las siguientes conclusiones:

- La energía de activación no mostró una variación considerable durante los tres ciclos ($Q=159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) por lo tanto, se demuestra que es una propiedad del acero ASTM A36.

- El tiempo de incubación y el coeficiente de difusión se vieron afectados por el potencial químico, el primero mostró un aumento mientras que el segundo una disminución.
- Se obtuvo un modelo de difusión general para los tres ciclos de tratamiento con un coeficiente de correlación de $R^2=0.9952$ con respecto a los datos experimentales.
- El análisis estadístico ANOVA reveló que el potencial químico tuvo una influencia del 39 % en el espesor de la capa Fe_2B , mientras que la temperatura y el tiempo de tratamiento influyeron en un 25.79 % y un 19.05 %. Finalmente, el error de medición contribuyó en un 16.16 %.
- Se obtuvo un modelo de regresión general para los tres ciclos de tratamiento con el que se alcanzó un coeficiente de correlación de $R^2=0.9869$.
- Se graficaron los diagramas de contorno de los tres ciclos, los cuales contribuyen a la optimización del proceso de borurización.

Agradecimientos

El desarrollo de este trabajo fue posible gracias a las becas otorgadas por PRODEP y CONAHCYT.

Referencias

Abdellah, Z. N., Keddad, M., & Jurči, P. (2021). Simulation of boronizing kinetics of ASTM A36 steel with the alternative kinetic model and the integral method. *KOM–Corrosion and Material Protection Journal*, 65(1), 33–39.

Busby, P. E., Warga, M. E., & Wells, C. (1953). Diffusion and Solubility of Boron in Iron and Steel. *JOM*, 5(11), 1463–1468. <https://doi.org/10.1007/BF03397637>

Campos-Silva, I., Franco-Raudales, O., Meda-Campaña, J., Espino-Cortés, F., & Acosta-Pavón, J. (2019). Growth kinetics of CoB–Co2B layers using the powder-pack boriding process assisted by a direct current field. *High Temperature Materials and Processes*, 38(2019), 158–167.

Deepika. (2020). Nanotechnology implications for high performance lubricants. *SN Applied Sciences*, 2(6), 1128. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2916-8>

Domínguez, M. O. (2015). Evaluación de la movilidad del boro en un hierro puro ARMCO endurecido a través del proceso borurización base polvo. *Ingenio y Conciencia Boletín Científico de la Escuela Superior Ciudad Sahagún*, 2(4).

Domínguez, M. O. (2019). Comparación de dos modelos de difusión para estudiar la cinética de crecimiento de las capas boruradas en un acero AISI 12L14. *Ingenio y Conciencia Boletín Científico de la Escuela Superior Ciudad Sahagún*, 6(12), 1–14.

- George, E. P., Raabe, D., & Ritchie, R. O. (2019). High-entropy alloys. *Nature reviews materials*, 4(8), 515–534.
- Holmberg, K., & Erdemir, A. (2017). Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. *Friction*, 5, 263–284.
- IEA (International Energy Agency). (2010). *Energy technology perspectives 2010*.
- Keddam, M., Ortiz-Dominguez, M., Elias-Espinosa, M., Arenas-Flores, A., Zuno-Silva, J., Zamarripa-Zepeda, D., & Gomez-Vargas, O. A. (2018). Kinetic Investigation and Wear Properties of Fe₂B Layers on AISI 12L14 Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49(5), 1895–1907. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4535-1>
- Krukovich, M. G., Prusakov, B. A., & Sizov, I. G. (2016). The Components and Phases of Systems ‘Boron-Iron’ and ‘Boron-Carbon-Iron’. En M. G. Krukovich, B. A. Prusakov, & I. G. Sizov (Eds.), *Plasticity of Boronized Layers* (pp. 13–21). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-40012-9_3
- Kulka, M. (2019). Trends in Thermochemical Techniques of Boriding. En M. Kulka (Ed.), *Current Trends in Boriding: Techniques* (pp. 17–98). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-06782-3_4
- Martini, C., Palombarini, G., & Carbuicchio, M. (2004). Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron. *Journal of Materials Science*, 39(3), 933–937. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000012924.74578.87>
- Mendez, P. F., Barnes, N., Bell, K., Borle, S. D., Gajapathi, S. S., Guest, S. D., Izadi, H., Gol, A. K., & Wood, G. (2014). Welding processes for wear resistant overlays. *Journal of Manufacturing Processes*, 16(1), 4–25.
- Milinović, A., Marušić, V., Konjatić, P., & Berić, N. (2022a). Effect of carbon content and boronizing parameters on growth kinetics of boride layers obtained on carbon steels. *Materials*, 15(5), 1858.
- Milinović, A., Marušić, V., Konjatić, P., & Berić, N. (2022b). Effect of carbon content and boronizing parameters on growth kinetics of boride layers obtained on carbon steels. *Materials*, 15(5), 1858.
- Nakai, M. E., Aguiar, P. R., Guillard Jr, H., Bianchi, E. C., Spatti, D. H., & D’Addona, D. M. (2015). Evaluation of neural models applied to the estimation of tool wear in the grinding of advanced ceramics. *Expert Systems with Applications*, 42(20), 7026–7035.
- Nam, N. D., Xuan, N. A., Van Bach, N., Nhung, L. T., & Chieu, L. T. (2019). Control gas nitriding process: A review. *J. Mech. Eng. Res. Dev.*, 42, 17–25.
- Orihel, P., Drienovský, M., Gabalcová, Z., Jurčí, P., & Keddam, M. (2023). Characterization and boron diffusion kinetics on the surface-hardened layers of Royallo steel. *Coatings*, 13(1), 113.
- Ortiz-Domínguez, M., Cruz-Avilés, A., González-Ortega, E. B., Muñoz-Sánchez, Y., Damián-Mejía, O., & Fernández-De Dios, L. D. (2024a). 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. *Ingenio y Conciencia Boletín Científico de la Escuela Superior Ciudad Sahagún*, 11(21), 1–16.
- Ortiz-Domínguez, M., Cruz-Avilés, A., González-Ortega, E. B., Muñoz-Sánchez, Y., Damián-Mejía, O., & Fernández-De Dios, L. D. (2024b). 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. *Ingenio y Conciencia Boletín Científico de la Escuela Superior Ciudad Sahagún*, 11(21), 1–16.
- Ortiz-Domínguez, M., Gómez-Vargas, O. A., Bárcenas-Castañeda, M., & Castellanos-Escamilla, V. A. (2022a). Comparison and analysis of diffusion models: Growth kinetics of diiron boride layers on ASTM A283 steel. *Materials*, 15(23), 8420.
- Ortiz-Domínguez, M., Gómez-Vargas, O. A., Bárcenas-Castañeda, M., & Castellanos-Escamilla, V. A. (2022b). Comparison and Analysis of Diffusion Models: Growth Kinetics of Diiron Boride Layers on ASTM A283 Steel. *Materials*, 15(23), 8420.
- Ortiz-Domínguez, M., Gómez-Vargas, O. A., Keddam, M., Arenas-Flores, A., & García-Serrano, J. (2017). Kinetics of boron diffusion and characterization of Fe₂B layers on AISI 9840 steel. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53(3), 534–547. <https://doi.org/10.1134/S2070205117030169>
- Ortiz-Domínguez, M., Gómez-Vargas, O., Ares de Parga, G., Torres-Santiago, G., Velázquez-Mancilla, R., Castellanos-Escamilla, V., Mendoza-Camargo, J., & Trujillo-Sánchez, 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*, 2019, 1–12.
- Ortiz-Domínguez, M., Morales-Robles, Á., Gómez-Vargas, O., & Solís-Romero, J. (2020). Recycling of the Powder-pack Boriding Mixture: Microstructural Characterization of Fe₂B Layers on ASTM A36 Steel. *Microscopy and Microanalysis*, 26(S2), 2220–2222.
- Ortiz-Domínguez, M., Morales-Robles, Á. J., Gómez-Vargas, O. A., & de Jesús Cruz-Victoria, T. (2023). Analysis of Diffusion Coefficients of Iron Monoboride and Diiron Boride Coating Formed on the Surface of AISI 420 Steel by Two Different Models: Experiments and Modelling. *Materials*, 16(13), 4801.
- Rajoria, S., Vashishtha, M., & Sangal, V. K. (2022). Treatment of electroplating industry wastewater: A review on the various techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(48), 72196–72246.
- Shang, J., Zhang, M., Tan, S., Xie, A., Meng, L., & Zhang, Y. (2023). Improved wear and hot melting loss resistance of a vanadium carbide layer prepared on H13 steel. *Materials Letters*, 337, 133967.
- Soković, M., Barišić, B., & Sladić, S. (2009). Model of quality management of hard coatings on ceramic cutting tools. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(8), 4207–4216. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.11.026>
- Vamshi, M., Singh, S. K., Sateesh, N., Nagaraju, D. S., & Subbiah, R. (2020). A review on influence of carburizing on ferritic stainless steel. *10th International Conference of Materials Processing and Characterization*, 26, 937–943. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.151>
- Vardelle, A., Moreau, C., Akedo, J., Ashrafzadeh, H., Berndt, C. C., Berghaus, J. O., Boulos, M., Brogan, J., Bourtsalas, A. C., & Dolatabadi, A. (2016). The 2016 thermal spray roadmap. *Journal of thermal spray technology*, 25, 1376–1440.
- VillaVelázquez-Mendoza, C., Rodríguez-Mendoza, J., Ibarra-Galván, V., Hodgkins, R., López-Valdivieso, A., Serrato-Palacios, L., Leal-Cruz, A., & Ibarra-Junquera, V. (2014). Effect of substrate roughness, time and temperature on the processing of iron boride coatings: Experimental and statistical approaches. *International Journal of Surface Science and Engineering*, 8(1), 71–91.
- Zeng, Q., & Dong, G. (2013). Influence of load and sliding speed on super-low friction of nitinol 60 alloy under castor oil lubrication. *Tribology Letters*, 52, 47–55.

- Zhai, W., Bai, L., Zhou, R., Fan, X., Kang, G., Liu, Y., & Zhou, K. (2021). Recent progress on wear-resistant materials: Designs, properties, and applications. *Advanced Science*, 8(11), 2003739.
- Zhong, J., Qin, W., Wang, X., Medvedovski, E., Szipunar, J. A., & Guan, K. (2019). Mechanism of Texture Formation in Iron Boride Coatings on Low-Carbon Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 50(1), 58–62. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-5002-8>
- Zhu, L., Xue, P., Lan, Q., Meng, G., Ren, Y., Yang, Z., Xu, P., & Liu, Z. (2021). Recent research and development status of laser cladding: A review. *Optics & Laser Technology*, 138, 106915.