

Difusión en sólidos

Diffusion in solids

Libia D. Fernández De Dios ^a, Martín Ortiz Domínguez ^b, Ángel J. Morales Robles ^c, Arturo Cruz Avilés ^d, Jorge Zuno Silva ^e, Erik Gálvez López ^f

Abstract:

The study investigated the use of a mixture of powders containing 33.5 wt.% B₄C, 5.4 wt.% KBF₄, and 61.1 wt.% SiC to treat the ASTM A681 steel. The traditional powder-pack technique treated the steel at a temperature range of 1123-1273 K for 2, 4, 6, and 8 hours. Scanning electron microscopy (SEM) revealed a sawn interface morphology for the borided layers. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the presence of the Fe₂B phase. Five mathematical approaches were proposed to evaluate the phase's boron diffusivities and activation energies. The results were compared with previous studies to ensure their accuracy and reliability. The study also conducted pin-on-disc tests to determine the friction coefficients before and after treatment. A CSM instrument (tribometer) was used under dry sliding conditions for the testing, which confirmed the beneficial effect of boronizing on wear resistance. The models were empirically validated for two additional processing conditions (1223 K for 3 hours and 1273 K for 1.5 hours), and the predicted layer thicknesses matched the experimental values. Overall, the study demonstrated the potential of the powder-pack technique with the mixture above of powders for treating ASTM A681 steel. The methodology and results presented in the study provide valuable insights into the boronizing process and can be helpful for researchers and practitioners in surface engineering.

Keywords:

Borurization, iron boride, kinetics, activation energy, mathematical diffusion modeling

Resumen:

Se utilizó una mezcla de polvos con 33.5 % en peso de B₄C, 5.4 % en peso de KBF₄ y 61.1 % en peso de SiC para tratar el acero ASTM A681 con la técnica tradicional de empaquetamiento en caja en un intervalo de temperatura de 1123-1273 K durante 2, 4, 6 y 8 horas. La microscopía electrónica de barrido (SEM) indicó una morfología aserrada en las interfaces de crecimiento de las capas boruradas. La existencia de la fase Fe₂B se corroboró mediante análisis XRD. El trabajo consistió en cinco modelos matemáticos para evaluar los coeficientes de difusión de boro y las energías de activación en la fase Fe₂B. Los resultados obtenidos se compararon con estudios anteriores para garantizar su precisión y fiabilidad. Se realizaron ensayos de pin-on-disc para determinar los coeficientes de fricción antes y después del tratamiento mediante un instrumento CSM (tribómetro) en condiciones de deslizamiento en seco. Las pruebas de pin-on-disc confirmaron el efecto del boro sobre la resistencia al desgaste. Los modelos se validaron empíricamente para dos condiciones de tratamiento suplementarias (1223 K durante 3 horas y 1273 K durante 1.5 horas). Los espesores de capa simulados coincidieron con los valores experimentales.

Palabras Clave:

^a Centro de Investigación y Asistencia Técnica CIATEQ A.C. | Sede Hidalgo | Pachuca de Soto-Hidalgo | México, <https://orcid.org/0009-0002-8481-4492>, Email: libiadaniella@gmail.com

^b Autor de Correspondencia, 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/0009-0003-6810-6565>, Email: mo298963@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

^e Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo | Escuela Superior de Ciudad Sahagún | Ciudad Sahagún-Hidalgo | México, <https://orcid.org/0000-0002-1997-5399>, Email: Jorge_zuno@uaeh.edu.mx

^f Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo | Área Académica de Ciencias de la Tierra | Pachuca de Soto-Hidalgo | México, <https://orcid.org/0009-0008-4900-5116>, Email: ga467843@uaeh.edu.mx

Introducción

La borurización es un proceso termoquímico de endurecimiento de superficies por el que los átomos de boro se difunden en un metal base (acero) y forman una (Fe_2B) o dos ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) capas de boruro metálico sobre la superficie. El proceso puede aplicarse tanto a materiales ferrosos como no ferrosos el proceso se aplica entre 700 y 1000°C (1300 y 1830°F) con tiempos que van de 2 h a 10 h. Con proceso se puede formar una capa de boruro metálico de unos 20–300 μm de espesor. La capa de boruro metálico resultante presenta propiedades de alta dureza, buena resistencia al desgaste y a la corrosión, y resistencia moderada a la oxidación a alta temperatura. Aunque muchos metales y aleaciones pueden borurarse, las aleaciones de aluminio y magnesio no pueden borurarse debido a sus bajos puntos de fusión. Además, la aleación de cobre no es compatible con los átomos de boro (Darnley y Bell, 1985). El boro puede introducirse a partir de diversas fuentes en diferentes estados físicos, como sólido (Türkmen y Yalamaç, 2021; Ortiz-Domínguez, 2015; Ortiz-Domínguez et al. 2020; Ortiz-Domínguez et al. 2019), líquido (Smol'nikov, y Sarmanova, 1982), gas (Kulca 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 y Sundarajan, 2017).

Sin embargo, en la industria se prefiere una capa única de Fe_2B (Ortiz-Domínguez, 2011) a la capa de doble fase ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) (Campos-Silva, 2007) debido al riesgo de propagación de grietas a lo largo de la interfaz ($\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$). Debido a su bajo costo, su facilidad de manipulación y la posibilidad de variar la composición química de los polvos, la borurización sólida es el método más empleado en la industria. La especificación ASTM A681 cubre los requisitos químicos, mecánicos y físicos para los productos de acero para herramientas de aleación forjada disponibles, que incluyen barras de acero acabadas en caliente o en frío, placas de acero, láminas de acero, tiras, varillas, alambres o piezas forjadas. 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 Fe_2B sobre diversos sustratos (Ortiz-Domínguez et al. 2011; Arslan-Kaba et al. 2023; Morgado-González et al. 2022; Campos et al. 2006; Campos et al. 2003; Ortiz-Domínguez et al. 2019; Brakman et al. 1989). 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 Fe_2B 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 ($\text{Fe}_2\text{B}/\text{sustrato}$). 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 mono capas tipo Fe_2B 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 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), a una temperatura de tratamiento de 950°C para tiempos de exposición de 5, 10, y 30 min. Para evaluar los valores de los coeficientes de difusión de boro en las capas de FeB y Fe_2B , se utilizó el modelo de coeficiente de difusión promedio (ADC). Asimismo, los espesores de capa calculados se correspondían bien con los datos experimentales.

El modelo matemático del coeficiente medio de difusión también se empleó para describir el desarrollo de la capa Fe_2B en el acero ASTM A1011, considerando la influencia de los tiempos de incubación de boruro (Morgado-González et al. 2022). En este enfoque cinético, la distribución del contenido de boro dentro de la fase Fe_2B 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 Fe_2B sobre

hierro puro 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. En otro estudio, Campos et al. (2003) consideraron la conservación de la masa en la interface de crecimiento (Fe₂B/sustrato), sin tener en cuenta los tiempos de incubación del boruro en el caso de la borurización en pasta del hierro puro Armco. En su propuesta del estudio de la cinética de crecimiento de las capas boruradas, consideraron la relación entre el volumen molar de la fase Fe₂B y el sustrato. Ortiz-Domínguez et al. (2019) emplearon 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 se concentra en la simulación de la cinética de crecimientos de las capas Fe₂B generadas en la superficie del acero ASTM A681 considerando la

influencia del periodo característico de incubación del boruro de hierro. Cinco diferentes modelos matemáticos de transferencia de masa han sido aplicados para este propósito. En primer lugar, se han evaluado las difusividades del boro (D_{Fe_2B}) en la fase Fe₂B. Posteriormente, se han deducido los valores de las energías de activación del boro ajustando los resultados obtenidos con la relación de Arrhenius ($D_{Fe_2B} = D_0 \exp(-Q/RT)$). Todos los modelos se han validados experimentalmente para las condiciones de borurización extra (a 1273 K durante 1.5 horas y 1223 K durante 3 horas). Además, se ha hecho una discusión detallada de las ventajas y desventajas de la aplicabilidad de estos modelos propuestos. La morfología de la interfaz de las capas de Fe₂B resultantes en el acero ASTM A681 se examinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), acompañadas 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, la capa de boruro formada a temperatura de tratamiento de 1273 K con 8 h de tiempo de exposición se probó en un tribómetro CSM (pin-on-disc) a temperatura ambiente y se comparó el comportamiento de fricción y desgaste con el sustrato sin tratamiento.

Boruros de hierro Propiedades

A lo largo del proceso de borurización, los átomos de boro se difunden y absorben en la red metálica de la superficie del componente. Como resultado, se forma un compuesto de boro intersticial con una capa de boruro monofásica o polifásica. Varias características de la capa de boruro, incluyendo la morfología, el crecimiento y la composición de la fase, dependen de los elementos de los materiales del sustrato (ver Tabla 1).

Tabla 1. Microdureza y constitución de capas de boruro en diversos sustratos formadas tras el proceso de borurización (Damley y Bell, 1989).

Substrato	Tipo de capa de boruro	Dureza (HV)	Referencias
Fe	FeB	1900-2100	(Kulka et al. 2017)
	Fe ₂ B	1800-2000	
Co	CoB	1850	(Sikorki et al. 1998)
	Co ₂ B	1550	

Co-27-5Cr	CoB	2200	(Jain et al. 2017)
	Co ₂ B	1550	
Ni	Ni ₄ B ₃	1600	(Ortiz-Domínguez et al. 2011)
	Ni ₂ B	1500	
	Ni ₃ B	900	
W	W ₂ B	2700	(Sikorki et al. 1998)
	WB	2700	
	W ₂ B ₅	2700	
Nb	Nb ₂ B ₄	2600-3000	(Sikorki et al. 1998)
	NbB ₄	2600-3000	
Zr	Zr ₂ B	2300-2600	(Sikorki et al. 1998)
	ZrB ₂	2300-2600	
Ta	Ta ₂ B	3200-3500	(Sikorki et al. 1998; Gunes et al. 2013)
Ti	TiB ₂	2500	(Sikorki et al. 1998)
	TiB	2500	
Ti-6Al-4V	TiB ₂	3000	(Sikorki et al. 1998)
	TiB	3000	
Mo	Mo ₂ B	2400-2700	(Sikorki et al. 1998)
	Mo ₂ B ₅	2400-2700	
Re	ReB	2700-2900	(Sikorki et al. 1998)

La capa de boruro que se forma sobre el hierro y el acero puede ser monofásica o bifásica, lo que corresponde a una composición definida a partir del diagrama de fases Fe-B (ver Figura 1) (Okamoto, 2004). Para la capa monofásica se obtiene Fe₂B, mientras que la capa bifásica está formada por una fase exterior de FeB y una fase interior de Fe₂B, mientras que la morfología de la capa de boruro es una estructura en diente de sierra, como se muestra en la Figura 2. La estructura en diente de sierra ayuda a mejorar la adherencia mecánica en las interfaces Fe₂B/sustrato (Kartal et al. 2011). Es muy importante mencionar que los revestimientos de boruro se desarrollan sobre la superficie del sustrato durante un

cierto periodo de tiempo de nucleación o tiempo de incubación (Orihel et al. 2023; Makuch et al. 2023; Campos-Silva et al. 2009), es decir, la propagación inicial del recubrimiento se limita a lugares específicos de la superficie del sustrato que crecen y se fusionan para formar una capa inicial muy fina de boruro de hierro. En esta fase la capa inicial está orientada aleatoriamente (Martini et al. 2004). El crecimiento de la capa se ve fuertemente favorecido a lo largo de la dirección preferencial [002] para FeB y Fe₂B (Martini et al. 2004; Palombarini et al. 1984).

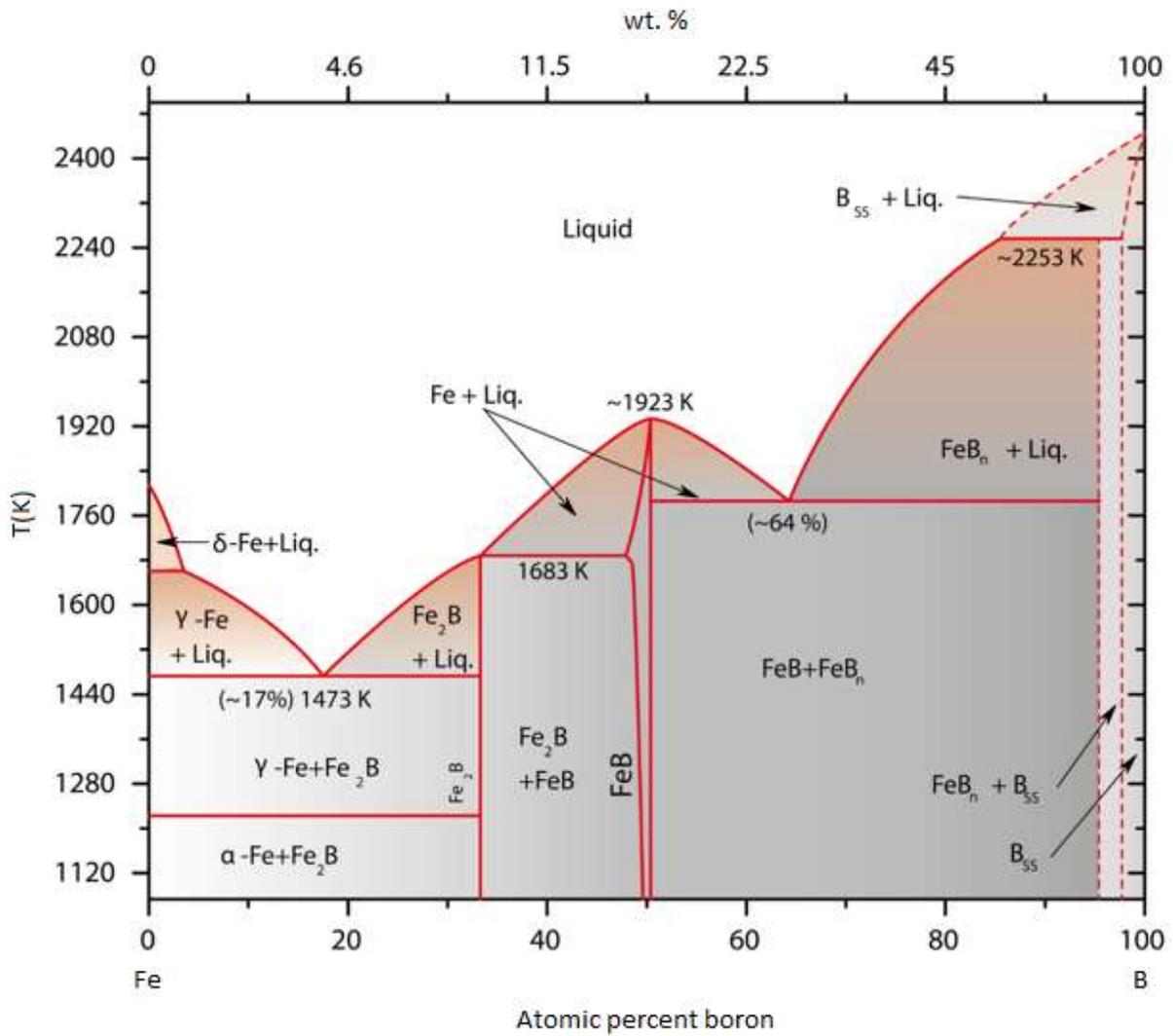


Figura 1. Diagrama de fases Hierro-Boro (Fe-B) (Okamoto, 2004).

Dado que la fase FeB es más frágil que la fase Fe₂B, se espera que la formación de la fase Fe₂B sea preferible a la de la fase FeB (Graf von Matuschka, 1984). En general, las diferencias entre los coeficientes de dilatación térmica de las fases FeB y Fe₂B, así como el material base, provocaron la presencia de un complejo estado de tensiones. Como resultado, en la capa exterior FeB se producen tensiones residuales de tracción. Mientras que, la fase Fe₂B se caracteriza por tensiones residuales de compresión (Makuch et al. 2021). Por lo que la formación

de las fases Fe₂B y FeB, pueden provocar la formación de grietas en la interfaz FeB/Fe₂B de la capa bifásica (Graf von Matuschka, 1984). La formación de grietas provoca el desconchado e incluso la separación de la capa bifásica bajo la tensión mecánica aplicada o el choque térmico/mecánico. Afortunadamente, el proceso de recocido puede reducir la aparición de la fase FeB después del tratamiento de borurización (Kulka, 2019; Davis, 2002).

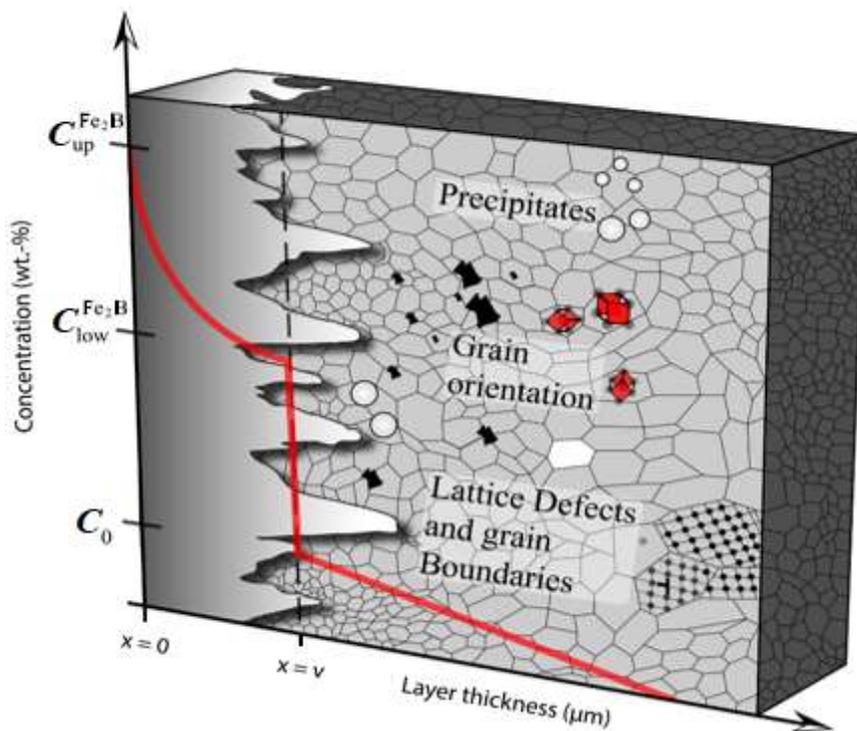


Figura 2. Representación gráfica de la capa de boruro Fe_2B formada sobre la superficie del acero ASTM A681. Fuente: Elaboración propia.

De la Figura 2, también se aprecia que la concentración de boro en la superficie de la fase Fe_2B denotada como $C_{up}^{Fe_2B}$ (= 9 wt. %B) (Campos-Silva et al. 2009; Bouarour et al, 2022; Ortiz-Domínguez et al. 2017; Ortiz-Domínguez et al. 2022; Ortiz-Domínguez et al. 2013; Ortiz-Domínguez et al. 2019; Flores-Rentería et al. 2015; Keddám et al. 2023; Campos-Silva et al. 2011; Keddám et al. 2010; Elías-Espinosa et al. 2015; Ortiz-Domínguez et al. 2019), mientras que la concentración de boro en la interfase de crecimiento Fe_2B /sustrato esta denota por $C_{low}^{Fe_2B}$ (= 8.83 wt. %B) (Campos-Silva et al. 2009; Bouarour et al, 2022; Ortiz-Domínguez et al. 2017; Ortiz-Domínguez et al. 2022; Ortiz-Domínguez et al. 2013; Ortiz-Domínguez et al. 2019; Flores-Rentería et al. 2015; Keddám et al. 2023; Campos-Silva et al. 2011; Keddám et al. 2010; Elías-Espinosa et al. 2015; Ortiz-Domínguez et al. 2019), y el límite solubilidad del boro dentro del sustrato se simboliza como C_0 (= 35×10^{-4} wt. %B) y puede no ser considerado debido a su magnitud (Campos-Silva et al. 2009; Bouarour et al, 2022; Ortiz-Domínguez et al. 2017; Ortiz-Domínguez et al. 2022;

Ortiz-Domínguez et al. 2013; Ortiz-Domínguez et al. 2019; Flores-Rentería et al. 2015; Keddám et al. 2023; Campos-Silva et al. 2011; Keddám et al. 2010; Elías-Espinosa et al. 2015; Ortiz-Domínguez et al. 2019).

Las características de la fase Fe_2B incluyen (Chatterjee-Fischer, 1989; Krukovic et al. 2016):

- Composición con ~9.0 % en peso de boro
- Estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo con longitudes axiales: $a = b = 0.5078$ nm, $c = 0.4249$ nm (ver Figura 3)
- Densidad de 7.43 g/cm^3
- Rango de microdureza de unos 18–20 GPa
- Rango del módulo de Young de 285–295 GPa

Coefficiente de expansión térmica de $7.65 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ en el rango de 200–600°C, y $9.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ en el rango de 100–800°C

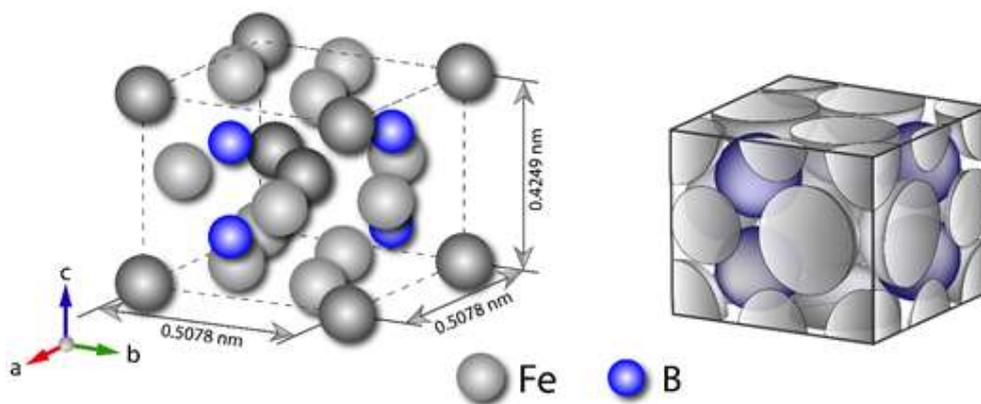


Figura 3. Para la fase Fe_2B , se tiene que está compuesta por una celda unitaria tetragonal centrada en el cuerpo. Fuente: Elaboración propia.

Técnicas experimentales

Substrato y proceso de borurización

El acero ASTM A681 fue endurecido con una composición química de 0.25–0.40% C, 0.20–0.80% Si, 0.60–1.50% Mn, 1.40–2.00% Cr, 0.30–1.20% Mo, 0.030 % P and 0.050% S. Las muestras a borurar tenían forma cúbica de 10 mm de lado y fueron seccionadas a partir de una barra cuadrada con ayuda de una sierra de precisión para banco alimentada por gravedad Buehler-IsoMet™ 1000 (Lake Bluff, IL, USA). Antes de someterlas a este proceso termoquímico, las muestras de acero se desbastaron con lijas de papel de carburo de silicio (SiC) con granulometrías que van desde 80 al 2500 con ayuda

de una pulidora desbastadora manual individual EcoMet™ 30 (Lake Bluff, IL, USA). Posteriormente, se sumergieron en un limpiador ultrasónico de alto rendimiento SONOREX SUPER RK 52 (Heinrichstraße, Berlín, Germany) que contenía n-heptano y etanol durante 20 minutos. Las muestras se colocaron dentro de un recipiente cilíndrico fabricado de acero inoxidable AISI 316L y, a continuación, se embebieron en una mezcla de polvo rica en boro, tal y como se puede apreciar en la Figura 4.

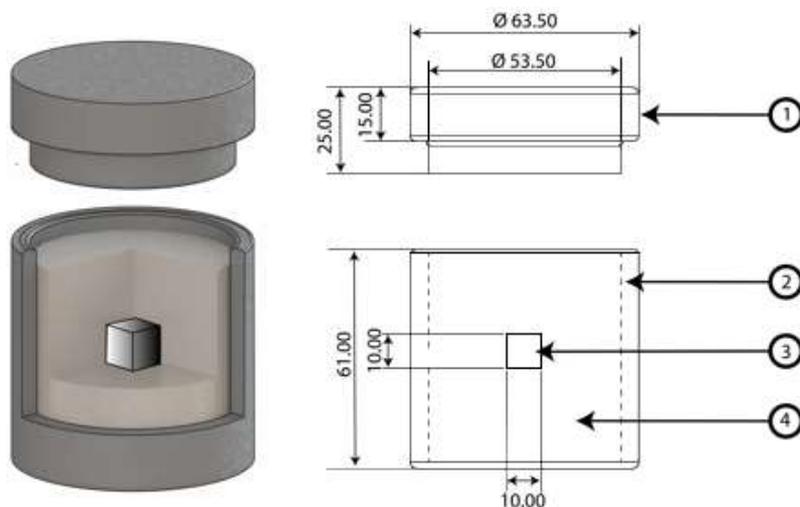


Figura 4. Ilustración esquemática y vista transversal del recipiente cilíndrico de acero inoxidable AISI 316L empleado para el tratamiento de borurización en caja. (1: tapa con un orificio para la liberación de gases desprendidos de la reacción química de la mezcla; 2: mezcla de sales rica en boro ($B_4C + KBF_4 + SiC$); 3: probeta embebida para endurecer; 4: recipiente cilíndrico hecho de acero inoxidable) (dimensiones en milímetros). Fuente: Elaboración propia.

La composición química de esta mezcla, expresada en porcentaje en peso, es la siguiente: 33.5% de carburo de

boro (B_4C) como principal de boro, 5.4% de fluoroborato de potasio (KBF_4) como el catalizador de la mezcla y

61.1% de carburo de silicio (SiC) como diluyente. Esta composición del polvo de boruro permite la formación de una mono capa de boruro del tipo Fe₂B en la superficie tratada [48]. En la Figura 5, se presentan las reacciones químicas que forman las capas Fe₂B (Kulka, 2019; Campos-Silva et al. 2019; Campos-Silva et al. 2021):

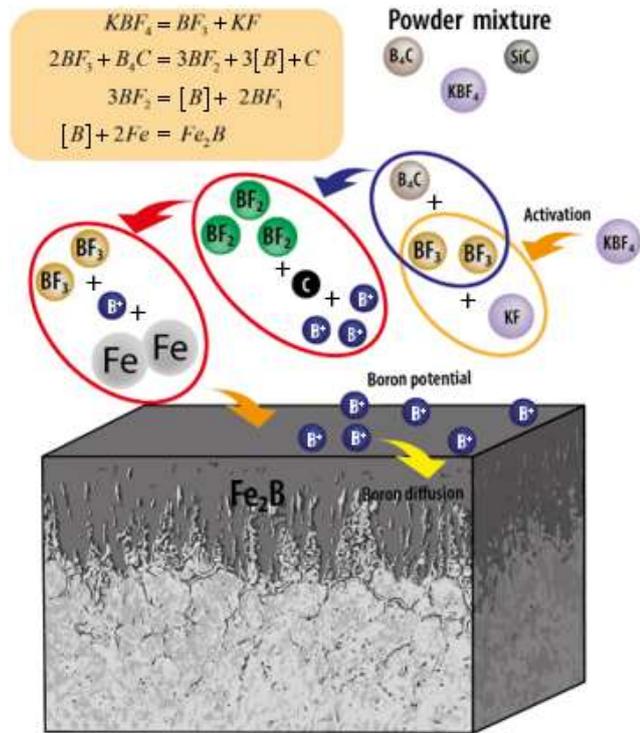


Figura 5. Diagrama esquemático del mecanismo de difusión de átomos de boro para la formación de la fase Fe₂B sobre el acero ASTM A681. Fuente: Elaboración propia.

En la superficie del material, el gas BF₂ es ionizado a B²⁺ y [BF]⁺ por la reacción química continua con la difusión de átomos de boro (B) hacia el interior del sustrato (acero ASTM A681). Para el tratamiento termoquímico, se utilizó un horno convencional de la marca TEFIC 1200°C (Weiyang District, Shaanxi, China) para calentar el contenedor de acero AISI 316L con las muestras embebidas en la mezcla rica en boro para cuatro

temperaturas durante diferentes tiempos de tratamiento, empleando gas argón que es químicamente inerte, insípido e inodoro que protege de la contaminación atmosférica, oxígeno e hidrógeno. Las temperaturas seleccionadas de acuerdo al diagrama de fases (ver Figura 1) 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, el contenedor se sacó del horno y se dejó enfriar a la temperatura ambiente (296 K). Una vez tomada la muestra del contenedor, se procedió a encapsularla en resina con ayuda de una prensa de montaje Buehler SimpliMet 4000 (Lake Bluff, IL, USA).

El encapsulado se utiliza durante el pulido manual para facilitar la sujeción de la muestra. La elección se realiza de acuerdo con la forma de la pieza y el tipo de análisis a realizar, incluyendo un análisis de aristas como parte de un tratamiento superficial. A continuación, las muestras encapsuladas se pulieron con un paño Buehler MicroCloth™ (Hong Kong, RAE de China) de tela de rayón sintético suave, versátil, con pelo largo con soporte magnético utilizando abrasivo de óxido de aluminio Al₂O₃ (3 y 1×10⁻⁶ m), seguido de un pulido con suspensión de diamante (0.25 y 0.05×10⁻⁶ m, Buehler) durante 20 min con cada tamaño. El pulido de una probeta metalográfica tiene por objeto eliminar las rayas producidas en la operación de desbaste y obtener una superficie especular.

Las probetas deben ser limpiadas después de cada paso, las muestras se limpiaron en un baño ultrasónico de acetona durante treinta segundos. Para poder revelar la microestructura de las muestras (fases, límites de grano, impurezas, zonas de deformación), se atacaron las superficies con un reactivo, en inmersión con Nital al 4% vol. El espesor de las capas boruradas se observó utilizando un microscopio óptico 4K, serie VHX-7000 (Higashi-Yodogawa-ku, Osaka, Japón). Todos los pasos del procedimiento metalográfico pueden verse en la Figura 6.

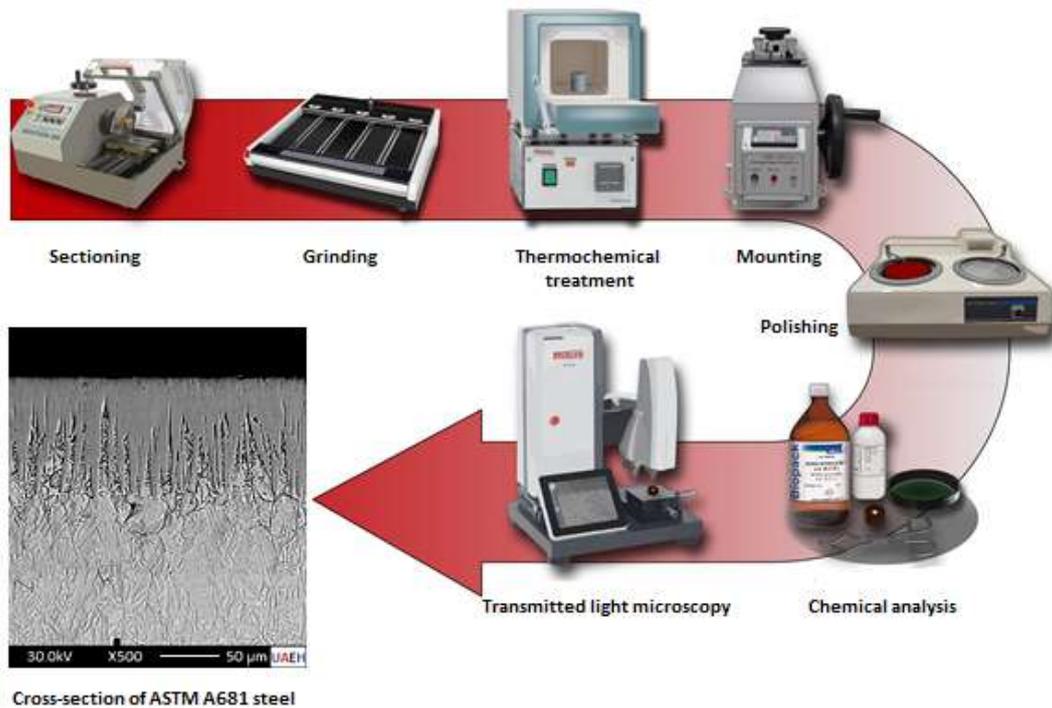


Figura 6. Preparación metalográfica de las muestras antes y después del tratamiento de borurización (ASTM, 2017).

Se llevó a cabo un proceso automático utilizando el software especializado Image-Pro Plus 6.3 (Rockville, Maryland, USA) para estimar los espesores de las capas de boruro (Fe_2B). Para el estudio de la cinética de crecimiento se consideraron dieciséis muestras, además de una réplica para cada una. Asimismo, se realizaron cien mediciones en cada una de las treinta y dos secciones transversales seleccionadas para determinar los valores promedios del espesor de la capa Fe_2B (véase la Figura 7).

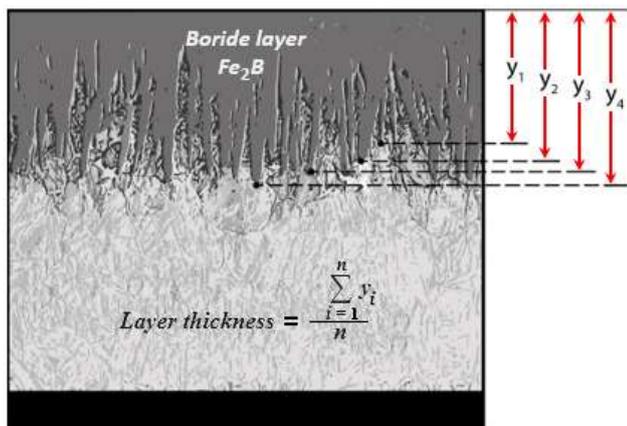


Figura 7. Medición promedio del espesor de la capa Fe_2B . Fuente: Elaboración propia.

Para la verificación de la fase Fe_2B se hizo a través de la técnica de difracción de rayos X de ángulo rasante. Los diferentes picos del espectro de difracción de rayos X se analizaron utilizando el software cristalográfico MATCH (Karlsruhe, Baden-Württemberg, Germany), utilizando una radiación de difracción tipo $CoK\alpha$ con una longitud de onda $\lambda = 0.18 \times 10^{-9}$ m y un rango de barrido de 25 a 85 con un difractor Inel Equinox 2000 (Waltham, MA, USA). El perfil de microdureza se midió a través de la capa Fe_2B con un microdurómetro Vickers DuraScan 20 G5 (Kellau, Kuchl, Austria) con la aplicación de una carga de 49.03×10^{-2} Newtons durante 15 s. La verificación de la calidad de la adherencia de las capas Fe_2B se realizó mediante la prueba Daimler-Benz Rockwell-C con un durometro Rockwell-C DuraVision 30 G5 Lite (Kellau, Kuchl, Austria); para ello se siguió la norma VDI3198 (1991), y se aplicó la carga máxima de 1475 Newtons, lo que permitió observar el deterioro alrededor del cráter formado por la indentación (Ortiz-Domínguez et al. 2017).

Se realizaron cuatro indentaciones en cada muestra borurada para evaluar la calidad de los recubrimientos de boruro de hierro depositados sobre la superficie del sustrato mediante unión adhesiva. Los cráteres formados debido a la indentación se escanearon con ayuda de un microscopio electrónico de barrido JEOL 7800F FEG-SEM con una resolución de 0.8 nm (15kV) y una magnificación X25 (Akishima, Tokio, Japón). Para evaluar el comportamiento tribológico del sustrato con y

sin tratamiento, se realizó un análisis pin-on-disc, que se refiere al desgaste por deslizamiento en condiciones secas y sin lubricación, considerando una distancia de deslizamiento constante de 8×10^2 m, una velocidad lineal constante de 80×10^{-3} mm/s, una distancia radial igual a 1.4×10^{-2} m, una carga de prueba igual a 2 Newtons que equivale a una presión de contacto de 380 MPa, y una humedad relativa del 45% en volumen a temperatura ambiente.

Se utilizaron bolas de acero martensítico al cromo de baja aleación, AISI 52100 con características peculiares de elevada dureza, resistencia al desgaste, acabado superficial y tolerancias dimensionales, se emplearon para deslizarlas contra la superficie de acero ASTM A681 con y sin tratamiento. Las bolas de acero AISI 52100 empleadas en esta prueba tenían un radio constante de 2.375 mm, una microdureza aproximada de 850 HV y una rugosidad media de $R_a = 8 \times 10^{-9}$ m. Para la prueba se utilizó un tribómetro CSM (Need-ham Heights, MA, USA).

Modelos matemáticos de difusión

Se formularon cinco modelos matemáticos para estudiar la cinética de crecimiento de las capas de boruro (Fe_2B) depositadas sobre la superficie del acero ASTM A681 mediante el proceso de borurización sólida. En la Figura 8 se ilustra gráficamente el perfil de concentración de boro para la monocapa Fe_2B .

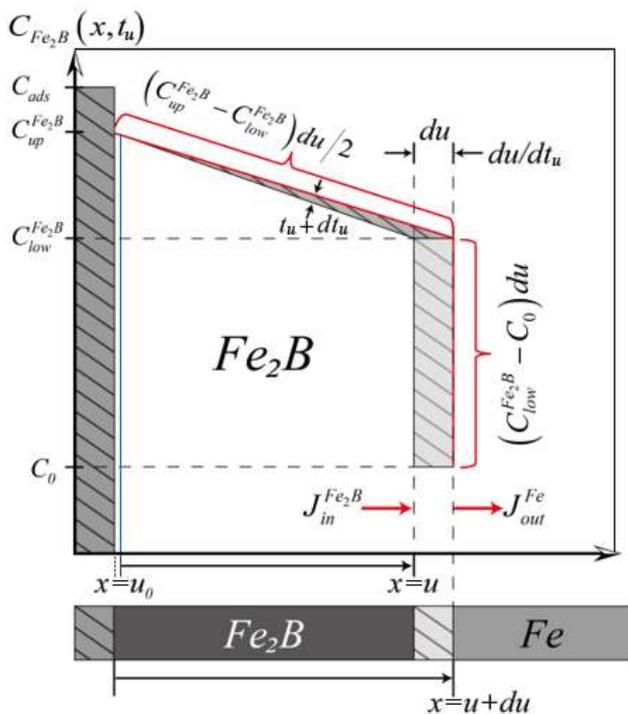


Figura 8. $C_{Fe_2B}(x)$ para el crecimiento controlado por la difusión de boro en la superficie del acero ASTM A681 inicialmente homogénea. El área $(C_{low}^{Fe_2B} - C_0)du$ indica la cantidad de soluto necesaria para hacer avanzar la fase Fe_2B en du . Fuente: Elaboración propia.

Donde el término C_{ads} que aparece mencionado en la Figura 8, se refiere al contenido adsorbido de boro activo sobre la superficie del sustrato (Yu et al. 2005).

Modelo lineal

Las concentraciones de boro mencionadas en la Figura 8 ($C_{up}^{Fe_2B}$, $C_{low}^{Fe_2B}$ y $C_{low}^{Fe_2B}$) son constantes y vienen dadas por el diagrama de fases (ver Figura 1). En estas condiciones se puede obtener una ecuación a partir de la conservación de la masa en la interfase que separa la fase Fe_2B y el sustrato. Considerando que la velocidad de avance de la interfase entre las fases Fe_2B /Sustrato es proporcional a la diferencia en el flujo de entrada y el flujo de salida (ver Figura 8):

$$\begin{aligned} & \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{dx}{dt_u} \right) \Bigg|_{x=u} \\ &= J_{in}^{Fe_2B}(x) \Big|_{x=u} - J_{out}^{Fe}(x) \Big|_{x=u+du} \quad (1) \\ &= -D_{Fe_2B} \left(\frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dx} \right) \Bigg|_{x=u} - \left(-D_{Fe} \left(\frac{dC_{Fe}(x)}{dx} \right) \Bigg|_{x=u+du} \right). \end{aligned}$$

Donde $t_u = (t - t_0^{Fe_2B})$ es el tiempo efectivo de formación de la fase Fe_2B (s) [54], con t se refiere al tiempo de tratamiento (s) y $t_0^{Fe_2B}$ corresponde al tiempo característico del boruro de hierro Fe_2B (Ortiz-Domínguez et al. 2013). Por otro lado $J_{in}^{Fe_2B}(x)$ es el flujo entrante en la fase Fe_2B (átomos/ $m^2 \cdot s$) y $J_{out}^{Fe}(x)$ corresponde al flujo saliente en el sustrato (átomos/ $m^2 \cdot s$). D_{Fe_2B} se refiere al coeficiente de difusión en la fase Fe_2B y D_{Fe} se refiere al coeficiente de difusión en la fase Fe . Los coeficientes de difusión en la Ecuación (1) son independientes de la concentración, hay medios directos para tratar el problema para diferentes condiciones a la frontera. No habrá flujo de boro fuera de la capa superficial de Fe_2B

hacia el sustrato, es decir que $J_{out}^{Fe} (x) \Big|_{x=u+du} = 0$. En la Figura 8 se muestra el perfil de concentración de boro $C_{Fe_2B}(x)$ para este sistema. El espesor de la capa borurada se designa como u (m). Las condiciones de frontera para $C_{Fe_2B}(x)$ sin dependencia en el tiempo son:

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

$$C_{Fe_2B}(x = u) = C_{low}^{Fe_2B} = 8.83 \text{ wt.}\%, \text{ para } C_{ads}^B < 8.83 \text{ wt.}\%, \text{ y } t_u > 0. \quad (3)$$

u_0 representa una película base de Fe_2B (m), la cual termina con la aparición de los primeros boruros de hierro después de un cierto tiempo característico de los boruros. La segunda ley de Fick con dependencia en el tiempo, se escribe como:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial t_u} = D_{Fe_2B} \frac{\partial^2 C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x^2}. \quad (4)$$

La Ecuación (4) se puede reescribir sin dependencia en el tiempo de la siguiente manera:

$$\frac{d^2 C_{Fe_2B}(x)}{dx^2} = 0. \quad (5)$$

Resolviendo la Ecuación (5) y considerando las Ecuaciones (2) y (3), se llega a:

$$C_{Fe_2B}(x) = \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{u} x + C_{up}^{Fe_2B}. \quad (6)$$

Sustituyendo la Ecuación (6) en la Ecuación (1) y considerando que $C_{Fe}(x) = cte$. se obtiene lo siguiente:

$$u^2 = 4D_{Fe_2B} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B}} \right) (t - t_0^{Fe_2B}) = 4D_{Fe_2B} \varepsilon_{Fe_2B}^2 t_u. \quad (7)$$

La Ecuación (7), se observa que las capas obedecen la ley de crecimiento parabólico con:

$$\varepsilon_{Fe_2B}^2 = C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} / C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B} = 9.5 \times 10^{-3}. \quad (8)$$

Modelo de la función error

La solución de la segunda ley de Fick con dependencia en el tiempo (ver Ecuación (4)). La solución se conoce como la función de error y se expresa de la siguiente manera:

$$C_{Fe_2B}(x, t_u) = A + \text{Berf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B} t_u}} \right). \quad (9)$$

Las condiciones de frontera para $C_{Fe_2B}(x, t_u)$ con dependencia en el tiempo son:

$$C_{Fe_2B}(x = u_0 \approx 0, t_u = t_0^{Fe_2B}) = C_{up}^{Fe_2B} = 9 \text{ wt.}\%, \text{ para } C_{ads}^B > 9 \text{ wt.}\%, \text{ y } t_u > 0, \quad (10)$$

$$C_{Fe_2B}(x = u, t_u = t_u) = C_{low}^{Fe_2B} = 8.83 \text{ wt.}\%, \text{ para } C_{ads}^B < 8.83 \text{ wt.}\%, \text{ y } t_u > 0, \quad (11)$$

Para determinar las constantes A y B de la Ecuación (9), se consideran las condiciones a la frontera presentadas en las Ecuaciones (10) y (11), con lo que se obtiene:

$$C_{Fe_2B}(x, t_u) = C_{up}^{Fe_2B} + \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{\text{erf} \left(\frac{u}{2\sqrt{D_{Fe_2B} t_u}} \right)} \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B} t_u}} \right). \quad (12)$$

Por otro lado, la ecuación de balance de materia en la interface de crecimiento capa/sustrato, se formula de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{dx}{dt_u} \right) \Big|_{x=u} \\ & = J_{Fe_2B}(x, t_u) \Big|_{x=u} - J_{Fe}(x, t_u + dt_u) \Big|_{x=u+du} \\ & = -D_{Fe_2B} \left(\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x} \right) \Big|_{x=u} \\ & - \left(-D_{Fe} \left(\frac{\partial C_{Fe}(x, t_u + dt_u)}{\partial x} \right) \Big|_{x=u+du} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

También se desprecia el flujo de boro fuera de la capa superficial de Fe₂B hacia el sustrato, es decir que $J_{out}^{Fe}(x, t_u + dt_u) \Big|_{x=u+du} = 0$. Asumiendo que las capas boruradas obedecen la ley de crecimiento parabólico como en el modelo lineal, sustituimos la Ecuación (12) en la Ecuación (13), con lo que se obtiene:

$$\begin{aligned} & \left(C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B} / 2 \right) \varepsilon_{Fe_2B} \\ & = - \left(C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B} \right) \exp \left(-\varepsilon_{Fe_2B}^2 \right) / \sqrt{\pi} \operatorname{erf} \left(\varepsilon_{Fe_2B} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

La solución de la Ecuación (14) dan valores numéricos de ε_{Fe_2B} , utilizando el método numérico de Newton-Raphson (Press et al. 2007):

$$\varepsilon_{Fe_2B}^2 = 9.6 \times 10^{-3}. \quad (15)$$

Modelo integral de Goodman

Se implementó el método integral de Goodman (Goodman, 1958; Wood, 2001) para estudiar el crecimiento de las capas Fe₂B mediante un perfil parabólico $C_{Fe_2B}(x, t_u)$ de un sólido semi-infinito definido preliminarmente, como:

$$C_{Fe_2B}(x, t_u) = b(u-x)^2 + a(u-x) + c. \quad (16)$$

Los parámetros a y b son funciones que dependen del tiempo (Glicksman, 2000). Reescribiendo la Ecuación

(13) con el empleo de la regla de la cadena en el lado izquierdo de la igualdad, se observa que:

$$\begin{aligned} & \left(C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B} / 2 \right) \left(\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial t_u} \Big|_{x=u} \right) \\ & = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x} \Big|_{x=u}. \end{aligned} \quad (17)$$

Combinando la Ecuación (4) y la Ecuación (17), se tiene:

$$\begin{aligned} & \left(C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 + C_{up}^{Fe_2B} / 2 \right) \left(\frac{D_{Fe_2B} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x} \right) \Big|_{x=u}}{\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x} \Big|_{x=u}} \right) \\ & = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x} \Big|_{x=u}. \end{aligned} \quad (18)$$

Reemplazando la Ecuación (16) en la Ecuación (18), se produce lo siguiente:

$$a^2 = \left(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 \right) b. \quad (19)$$

Similarmente, reemplazando la Ecuación (16) en la Ecuación (13), se obtiene:

$$\left(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 / 2 \right) \frac{dx}{dt_u} \Big|_{x=u} = D_{Fe_2B} a. \quad (20)$$

El perfil de concentración de la Ecuación (16) está definido en el rango $0 \leq x \leq u$. Sustituyendo la condición a la frontera dada por Ecuación (11) en la Ecuación (16); obtenemos:

$$c = C_{low}^{Fe_2B}. \quad (21)$$

Por lo que el perfil de concentración se modifica de la siguiente manera:

$$C_{Fe_2B}(x, t_u) = b(u-x)^2 + a(u-x) + C_{low}^{Fe_2B}. \quad (22)$$

Aplicando la condición a la frontera dada por la Ecuación (10) en la Ecuación (22), se produce:

$$b = (C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} - au) / u^2. \quad (23)$$

Combinando la Ecuación (19) con la Ecuación (23), obtenemos:

$$a = \frac{(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0)}{2u \left(\sqrt{1 + 4 \left(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} / C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 \right)} - 1 \right)^{-1}}. \quad (24)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (7) y (24) en la Ecuación (20), encontramos:

$$\varepsilon_{Fe_2B}^2 = \frac{\left(\sqrt{1 + 4 \left(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} / C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 \right)} - 1 \right)}{2} \quad (25)$$

$$\approx 9.4 \times 10^{-3}.$$

Modelo optativo de difusión

Este modelo optativo de difusión considera la ecuación de balance de masa en la interfase de crecimiento Fe₂B/substrato sin considerar a priori la forma del perfil de concentración de boro a lo largo de la capa Fe₂B. Reescribiendo la Ecuación (1) usando la regla de la cadena en el lado derecho de la igualdad, resulta en:

$$\left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{dx}{dt_u} \right) \Big|_{x=u} \quad (26)$$

$$= -D_{Fe_2B} \left(\frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dt_u} \right) \left(\frac{dt_u}{dx} \right) \Big|_{x=u}$$

El término $dC_{Fe_2B}(x)/dt_u$ que aparece en el lado derecho de la Ecuación (26), es diferente de cero, al considerar el diferencial del perfil de concentración que se expresa como:

$$dC_{Fe_2B}(x) = \frac{\partial C_{Fe_2B}(x)}{\partial x} dx. \quad (27)$$

Derivando ambos lados con respecto a dt_u , se tiene:

$$\frac{dC_{Fe_2B}(x)}{dt_u} = \frac{\partial C_{Fe_2B}(x)}{\partial x} \frac{dx}{dt_u}. \quad (28)$$

Se observa que el lado derecho de la Ecuación (28) no se anula, de tal manera que $dC_{Fe_2B}(x)/dt_u$ tampoco se anula. La Ecuación (26), también se puede tomar la siguiente forma:

$$\left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{dx}{dt_u} \right)^2 dt_u \Big|_{x=u} \quad (29)$$

$$= -D_{Fe_2B} dC_{Fe_2B}(x) \Big|_{x=u}.$$

Sustituyendo la Ecuación (7) en la Ecuación (29) e integrando ambos lados de la igual con los límites correspondientes, tenemos:

$$\left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{dx}{dt_u} \right)^2 dt_u \Big|_{x=u} \quad (30)$$

$$= -D_{Fe_2B} dC_{Fe_2B}(x) \Big|_{x=u}.$$

$$\left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \varepsilon_{Fe_2B}^2 \int_{t_u=t_0^{Fe_2B}}^{t_u=t_u} \frac{dt_u}{t_u} \quad (31)$$

$$= - \int_{C_{Fe_2B}(x=u_0)=C_{up}^{Fe_2B}}^{C_{Fe_2B}(x=u)=C_{low}^{Fe_2B}} dC_{Fe_2B}(x) \Big|_{x=u}.$$

En el lado izquierdo de la Ecuación (31), se puede apreciar que debe de existir un tiempo inicial característico para la formación de los primero cristales de boruro de hierro $t_0^{Fe_2B}$, es decir, la capa no crece instantáneamente en el tiempo $t_u=0$. De la Ecuación (31), se tiene que

$$\varepsilon_{Fe_2B}^2 = 2 \left(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} / C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 \right) / \ln(t_u / t_0^{Fe_2B}). \quad (32)$$

Para el caso del acero ASTM A681, considerando los datos experimentales del espesor de capa Fe₂B, el tiempo de característico de incubación de los boruros de hierro es de aproximadamente $t_0^{Fe_2B} = 1925$ s, por lo que la Ecuación (32), se puede aproximar como sigue:

$$\varepsilon_{Fe_2B}^2 = 9.7 \times 10^{-3}. \quad (33)$$

Modelo de difusión inversa de Boltzmann-Matano

Todos los modelos matemáticos discutidos hasta aquí sólo son válidos para un coeficiente de difusión constante D_{Fe_2B} . En experimentos reales de difusión, el coeficiente de difusión puede variar, y de hecho lo hará. Este planteamiento equivale a resolver un problema de difusión inversa, donde el campo de concentración $C_{Fe_2B}(x, t_u)$ se conoce al menos como dato experimental y el objetivo consiste en determinar el coeficiente de difusión en función de la concentración (Glicksman, 2000; Shewmon, 1989; Crank, 1975). La segunda ley de Fick para un flujo lineal dependiente del tiempo con un coeficiente de difusión variable $D_{Fe_2B}(C_{Fe_2B}(x, t_u))$ viene dada por la ecuación de difusión no lineal, escrita como:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial t_u} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Fe_2B}(C_{Fe_2B}(x, t_u)) \frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x} \right). \quad (34)$$

Boltzmann mostró que, para ciertas condiciones a la frontera, el coeficiente de difusión proporcionado $D_{Fe_2B}(C_{Fe_2B}(x, t_u))$ es una función sólo de la concentración. Además, $C_{Fe_2B}(x, t_u)$ se puede expresar en términos de una sola variable conocida como variable de similitud ($x/2t_u^{1/2}$) que permite que la Ecuación (34), sea reducida a una ecuación diferencial ordinaria a través de la introducción de esta nueva variable η , expresada como:

$$\eta = x/2t_u^{1/2}. \quad (35)$$

Las condiciones para un medio semi-infinito,

$$C_{Fe_2B}(x, t_u > 0) = C_0 = 35 \times 10^{-4} \text{ wt.}\%, \text{ para } x = 0, \quad (36)$$

$$C_{Fe_2B}(x, t_u = 0) = 0, \text{ para } x > 0, \quad (37)$$

Con la variable de similitud las condiciones de las Ecuaciones (34) y (35) se transforman en:

$$C_{Fe_2B}(\eta) = C_0 = 35 \times 10^{-4} \text{ wt.}\%, \text{ para } \eta = 0, \quad (38)$$

$$C_{Fe_2B}(\eta) = 0, \text{ para } \eta = \infty. \quad (39)$$

Con esta nueva variable, se tiene:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x} = \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{2t_u^{1/2}} \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta}, \quad (40)$$

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial t_u} = \frac{\partial C_{Fe_2B}(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t_u} = -\frac{x}{4t_u^{3/2}} \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta}, \quad (41)$$

y

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Fe_2B}(C_{Fe_2B}(x, t_u)) \frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Fe_2B}(C_{Fe_2B}(x, t_u)) \frac{1}{2t_u^{1/2}} \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} \right) \quad (42) \\ &= \frac{d}{4t_u d\eta} \left(D_{Fe_2B}(C_{Fe_2B}(\eta)) \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} \right). \end{aligned}$$

Sustituyendo las Ecuaciones (41) y (42) en la Ecuación (32), se obtiene:

$$-2\eta \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D_{Fe_2B}(C_{Fe_2B}(\eta)) \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} \right). \quad (43)$$

Desde que la Ecuación (43) contiene sólo diferenciales totales, podemos cancelar $1/d\eta$ de cada lado e integrar entre $C_{Fe_2B} = 0$ y $C_{Fe_2B} = C'_{Fe_2B}$, donde C'_{Fe_2B} es una concentración en el intervalo $0 < C'_{Fe_2B} < C_0$

$$\begin{aligned}
 & -2 \int_{C_{Fe_2B}=0}^{C_{Fe_2B}=C'_{Fe_2B}} \eta dC_{Fe_2B}(\eta) \\
 & = \int_{C_{Fe_2B}=0}^{C_{Fe_2B}=C'_{Fe_2B}} d \left(D_{Fe_2B}(C_{Fe_2B}(\eta)) \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} \right) \quad (44) \\
 & = D_{Fe_2B}(C_{Fe_2B}(\eta)) \frac{dC_{Fe_2B}(\eta)}{d\eta} \Big|_0^{C'_{Fe_2B}}.
 \end{aligned}$$

Desde que $D_{Fe_2B}(C_{Fe_2B}(\eta))dC_{Fe_2B}(\eta)/d\eta = 0$ cuando $C_{Fe_2B} = 0$. Finalmente, reescribiendo la Ecuación (44), se tiene:

$$\begin{aligned}
 D_{Fe_2B}(C'_{Fe_2B}) & = -2 \frac{d(x/2t_u^{1/2})}{dC_{Fe_2B}(x,t_u)} \int_0^{C'_{Fe_2B}} (x/2t_u^{1/2}) dC_{Fe_2B}(x,t_u) \\
 & = -\frac{1}{2t_u} \frac{dx}{dC_{Fe_2B}(x,t_u)} \int_0^{C'_{Fe_2B}} x dC_{Fe_2B}(x,t_u). \quad (45)
 \end{aligned}$$

donde $D_{Fe_2B}(C'_{Fe_2B})$ es el coeficiente de difusión del componente disuelto, $dx/dC_{Fe_2B}(x,t_u)$ es el inverso de la derivada del perfil de concentración del componente disuelto $C_{Fe_2B}(x,t_u)$ con respecto a la trayectoria de difusión en esta fase x . Reescribiendo la integral de la Ecuación (45) de acuerdo con la propuesta de Ratajski (2004) se tiene:

$$\begin{aligned}
 D_{Fe_2B}(C'_{Fe_2B}) & = \frac{1}{2t_u} \frac{dx}{dC_{Fe_2B}(x,t_u)} \\
 & \cdot \left(\int_0^{x_i} C'_{Fe_2B}(x,t_u) dx + \int_{x_i}^{\infty} C_{Fe_2B}(x,t_u) dx \right). \quad (46)
 \end{aligned}$$

Con

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{x_i} C'_{Fe_2B}(x,t_u) dx + \int_{x_i}^{\infty} C_{Fe_2B}(x,t_u) dx \\
 & = \sum_{j=1}^{i-1} \bar{c}_i \Delta x_j + \bar{c}_i \frac{\Delta x_i}{2} + \frac{\bar{c}_i + c_{i+1}}{2} \frac{\Delta x_i}{2} + \sum_{j=i+1}^n \bar{c}_j \Delta x_j, \quad (47) \\
 & = \sum_{j=1}^{i-1} \bar{c}_i \Delta x_j + \frac{1}{4} \Delta x_i (3\bar{c}_i + c_{i+1}) + \sum_{j=i+1}^n \bar{c}_j \Delta x_j.
 \end{aligned}$$

Sustituyendo la Ecuación (47) en la Ecuación (46), se obtiene lo siguiente:

$$D_{Fe_2B}(C'_{Fe_2B}) = \frac{1}{2t_u \Delta c_i} \sum_{j=1}^n \delta_{ij} \Delta x_i \Delta x_j. \quad (48)$$

Δc_i representa la diferencia de concentraciones del elemento de difusión de la i -ésima fase. Por otro lado, se tiene:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} \bar{c}_i & i > j \\ (3\bar{c}_i + c_{i,i+1})/4, & j = 1 \\ \bar{c}_j & i < j \end{cases}. \quad (49)$$

Donde \bar{c}_i es el valor medio de la concentración de boro en la i -ésima fase, $c_{i,i+1}$ representa el límite inferior de boro en la i -ésima fase respectivamente y Δx_i representa el espesor de la capa borurada de la i -ésima fase y está determinada por la Ecuación (7).

La Ecuación (48) puede ser transformada para una capa monofásica de boro Fe_2B como sigue:

$$D_{Fe_2B} = \frac{1}{2t_u \Delta c_1} \delta_{11} (\Delta x_1)^2 = \frac{1}{2t_u \Delta c_1} \delta_{11} u^2. \quad (50)$$

Donde los parámetros que aparecen en la Ecuación (50), se expresan como: $\bar{c}_1 = (C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B})/2 = 8.915 \text{ wt.}\%$, $\delta_{11} = (3\bar{c}_1 + \bar{c}_2)/4 = 8.893 \text{ wt.}\%$,

$\Delta c_1 = C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} = 0.17 \text{ wt.}\%$ y $u^2 = 4D_{Fe_2B}\epsilon_{Fe_2B}^2 t_u$. De tal manera que de la Ecuación (48) se obtiene:

$$\epsilon_{Fe_2B}^2 = 9.6 \times 10^{-3}. \quad (51)$$

Resultados y discusión

Secciones transversales por SEM de las capas boruradas

La Figura 9 muestra las secciones transversales de las capas boruradas formadas en la superficie de un acero ASTM A681 a la temperatura de tratamiento de 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 perpendicular a la superficie del material.

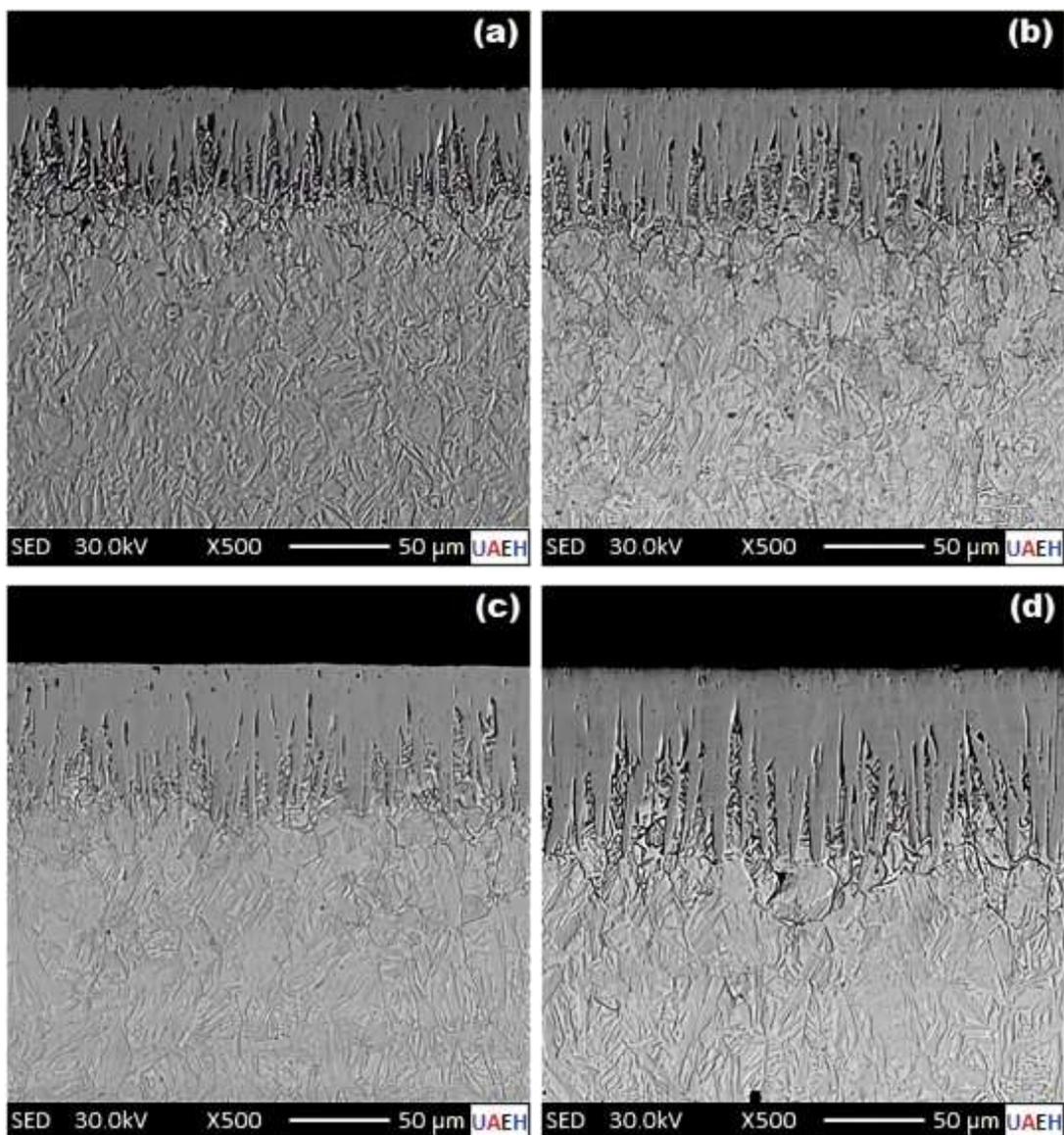


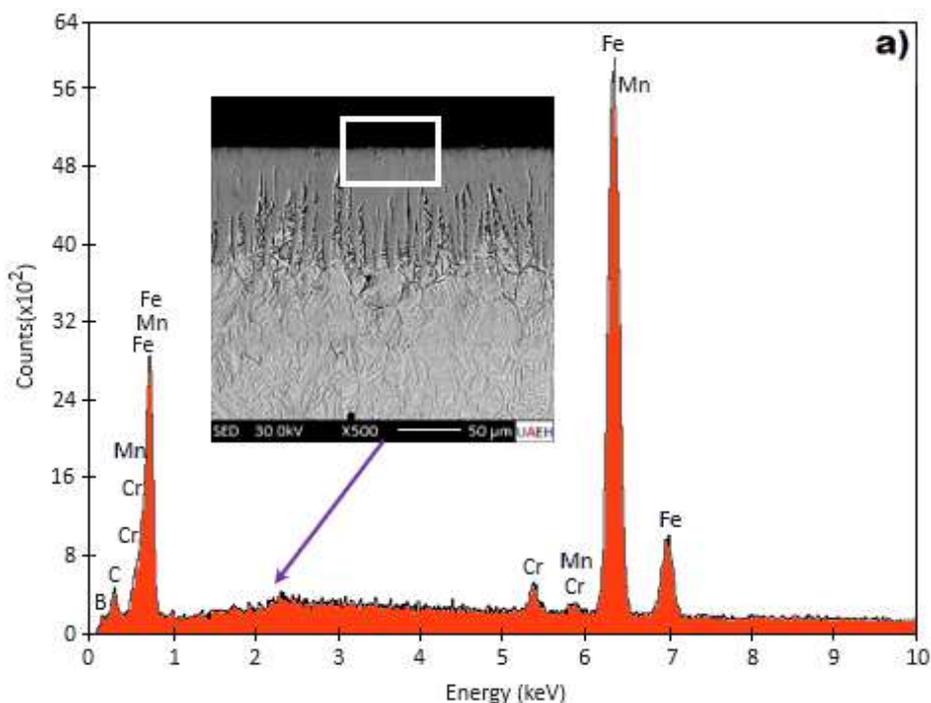
Figura 9. Imágenes SEM de vistas transversales de capas boruradas formadas en el acero ASTM A681 tratado a la temperatura de 1273 K durante duraciones crecientes: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. Fuente: Elaboración propia.

La morfología observada de la interface de crecimiento (capa/substrato) es típica de la observada en materiales borurados como el hierro Armco y los aceros de bajo y medio carbono (Türkmen et al. 2021; Morgado-González et al. 2022; Campos et al. 2003; Türkmen et al. 2019).

Además, el espesor de la capa de boruro resultante osciló entre $58 \pm 9.61 \mu\text{m}$ después de 2 h y $96 \pm 15.9 \mu\text{m}$ después de 8 h a la temperatura de borurización constante de 1273 K. En particular, un estudio realizado por VillaVelázquez-Mendoza (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 10 muestra los análisis EDS realizados en las secciones transversales de las capas

boruradas producidas a 1273 K durante 8 h en dos lugares diferentes.

Cerca de la superficie (como se ve en la Figura 10a), el análisis EDS revela la presencia de boro, carbono, manganeso, silicio 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 10b), el pico característico del boro no es visible, mientras que otros elementos como el carbono y el silicio, que son insolubles en el boruro de hierro, se desplazan hacia el sustrato.



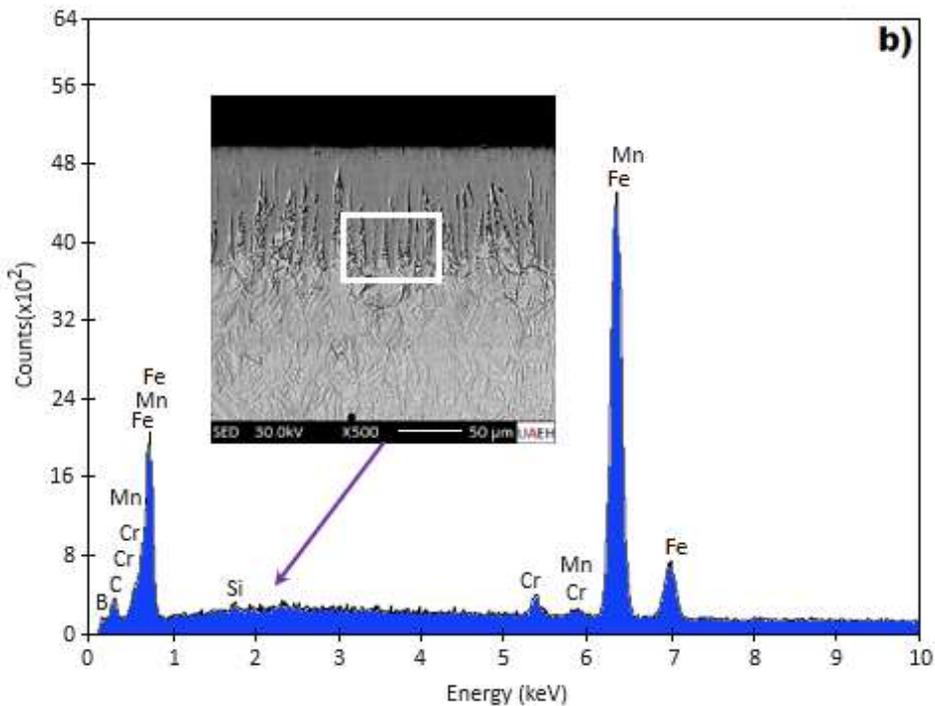


Figura 10. Análisis EDS realizados en la vista transversal del acero ASTM A681 borurado a 1123 K durante 8 h: (a) cerca de la superficie de la muestra y (b) en las proximidades de la interfaz. Fuente: Elaboración propia.

Análisis XRD

La Figura 11 presenta los patrones de difracción de rayos X de los picos de difracción obtenidos de la superficie analizada del acero ASTM A681 borurado después de 2 h (como se muestra en la Figura 11a) y 8 h (como se muestra en la Figura 11b) a 1273 K para ambos tiempos de tratamiento. Los picos distintivos de la fase Fe_2B son evidentes en ambas imágenes, muy similares en las intensidades difractadas.

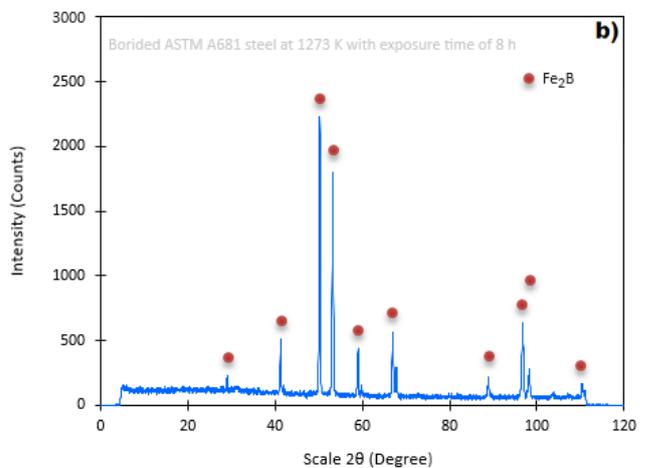
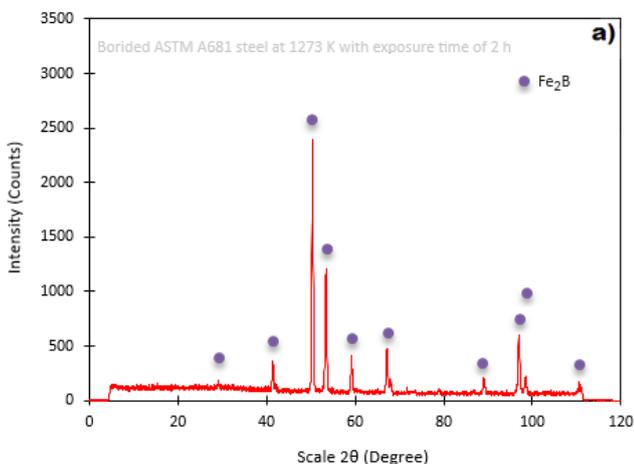


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X obtenidos en la superficie del acero ASTM A681 borurado a 1273 K durante: (a) 2 h y (b) 8 h de tratamiento. Fuente: Elaboración propia.

El pico más prominente corresponde al plano cristalográfico (002). Además, la variación observada en las intensidades difractadas puede atribuirse al crecimiento con una textura bien definida a lo largo de la dirección cristalográfica más favorable [001], que sirve para minimizar la tensión inducida por el crecimiento (Palombarini et al. 1987). Por lo tanto, este difractograma de rayos X de la Figura 6 confirmó la presencia de capas

Fe₂B en el acero ASTM A681. De acuerdo con la bibliografía existente (Türkmen et al. 2021; Kulka et al. 2017; Gunes et al. 2013; Morgado-González et al. 2022; Campos et al. 2003; Keddám et al. 2020; Türkmen et al. 2019; VillaVelázquez-Mendoza et al. 2014), 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.

Coeficiente de fricción

La Figura 12 muestra la variación del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento medida en la superficie de las muestras sin tratar y con boro (a 1273 K durante 8 h). Las mediciones se realizaron presionando un penetrador de diamante en las superficies ensayadas en condiciones secas. Según los resultados mostrados en la Figura 12, el comportamiento tribológico de ambas superficies era bastante diferente. Se observa que el coeficiente de fricción de la muestra borada es inferior al del sustrato sin tratamiento debido a la formación de una capa de boruro duro en la superficie. El coeficiente de fricción medio de la muestra borurada se situó entre 0.485 y 0.256 mientras que el de la muestra sin tratar osciló entre 0.646 y 0.781. En cuanto a los resultados publicados en la literatura, Turkmen et al. (2019) han investigado la evolución del coeficiente de fricción (COF) frente a la distancia de deslizamiento en el caso de muestras de acero SAE 1020 con y sin tratamiento de borurización. En la mayoría de los casos, nuestros resultados coinciden con los datos reportados por otros autores (Morgado-González et al. 2022; Ortiz-Domínguez et al. 2017; Keddám et al. 2023; Kayali y Kara, 2021) independientemente de las condiciones de borurización.

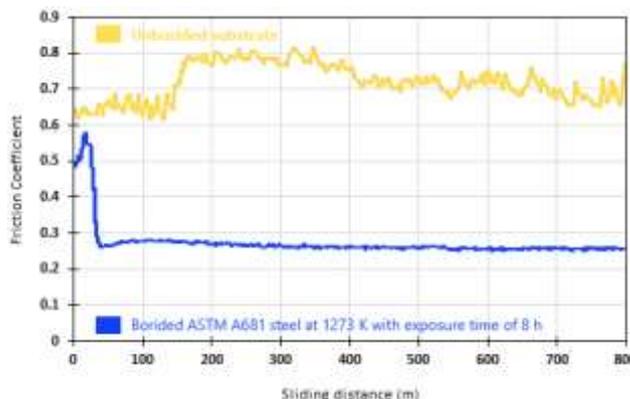


Figura 12. Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento *L* en ensayos de desgaste del acero ASTM A681: (a) en la condición inicial (sin tratamiento) y (b) después de 8 h de tratamiento a la temperatura de 1273 K. Fuente: Elaboración propia.

Evaluación de la energía de activación del boro en el boruro de dihierro para el acero ASTM A681

El cálculo de los coeficientes de difusión del boro utilizando los cinco modelos matemáticos (ver Ecuaciones (8), (15), (25), (33) y (51)) y la ley de crecimiento parabólico que corresponde a la Ecuación (7). Este cálculo requirió la determinación de las constantes experimentales de crecimiento parabólico dadas en la Tabla 2. Los coeficientes se calcularon a partir de las pendientes de las curvas que relacionan el espesor de la capa al cuadrado con respecto al tiempo de exposición (Figura 13). Cabe señalar que los periodos de incubación se mantienen muy próximos para el intervalo de temperaturas elegido.

Tabla 2. Constantes cinéticas experimentales en la interfase de crecimiento con la presencia de tiempos de incubación. Fuente: Elaboración propia.

Experimental temperature	Experimental constant	Incubation time
T(K)	$4\varepsilon_{Fe_2B}^2 D_{Fe_2B}$ (m ² ·s ⁻¹)	$t_0^{Fe_2B}$ (s)
1123	1.4661×10^{-13}	1941.9976
1173	3.9790×10^{-13}	1941.9725
1223	9.2007×10^{-13}	1941.9906
1273	2.0991×10^{-12}	1941.9869

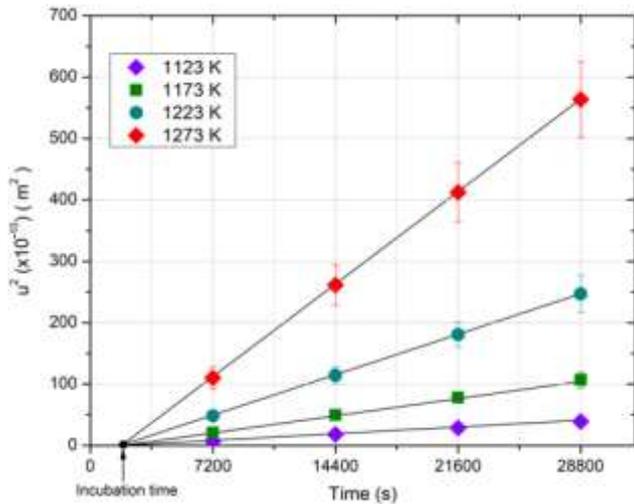


Figura 13. Espesor al cuadrado u^2 de la capa Fe_2B formada en la superficie del acero ASTM A681 en función del tiempo de tratamiento para diferentes temperaturas. Fuente: Elaboración propia.

La relación entre el espesor de las capas de boruro de hierro (u) Fe_2B con el tiempo y la temperatura de tratamiento se muestra en la Figura 14. El espesor de la capa de boruro aumenta con respecto al tiempo de tratamiento y la temperatura (Selcuk et al. 2000; Man, 1997; Biddulph, 1977).

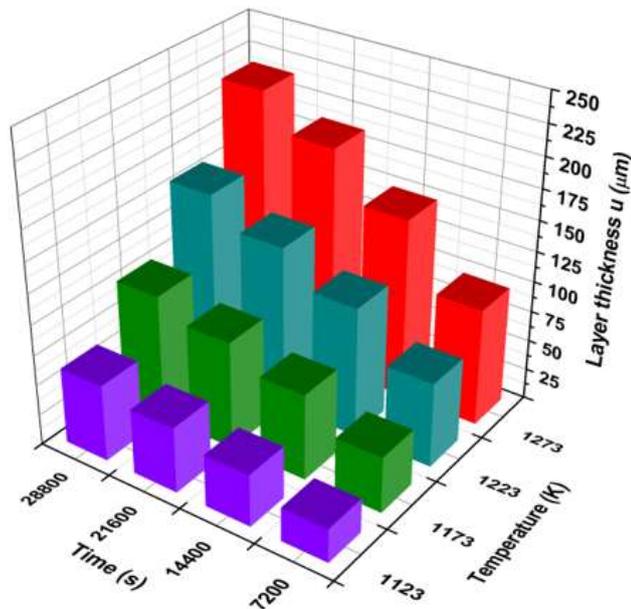
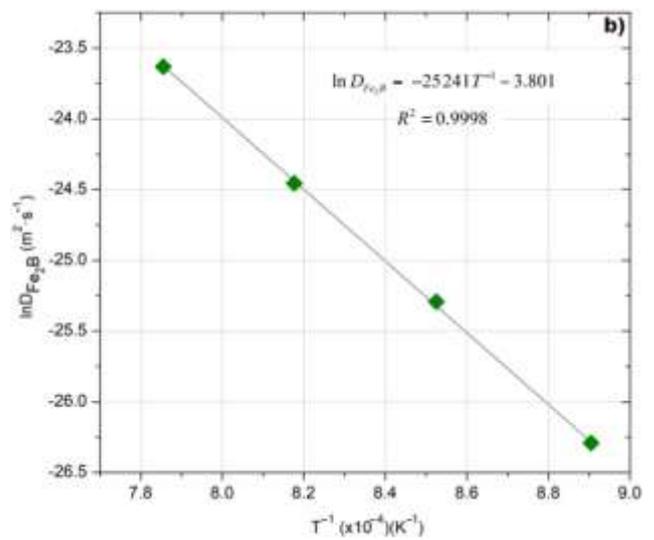
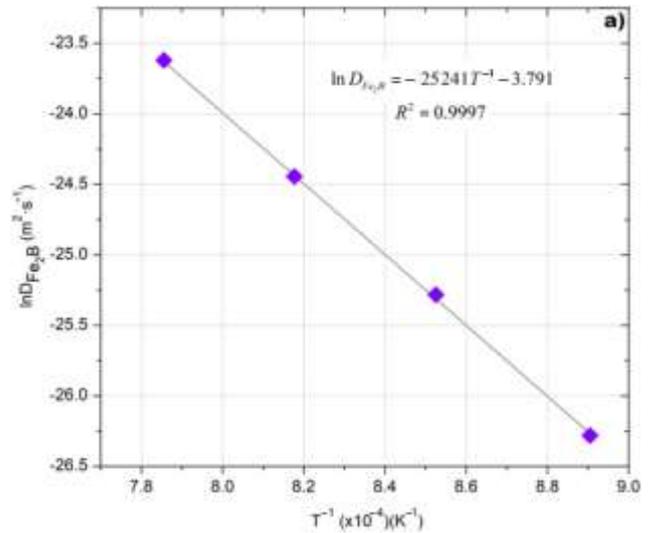


Figura 14. Valor del espesor de las capas de boruro variando con respecto el tiempo de tratamiento y la temperatura.

Los coeficientes de difusión del boro en la fase Fe_2B se evaluaron utilizando los cinco modelos para una concentración máxima de boro de 9 wt.%. Los resultados obtenidos se ajustaron con la relación de Arrhenius (Kayali y Kara, 2021) como se ilustra en la Figura 15.



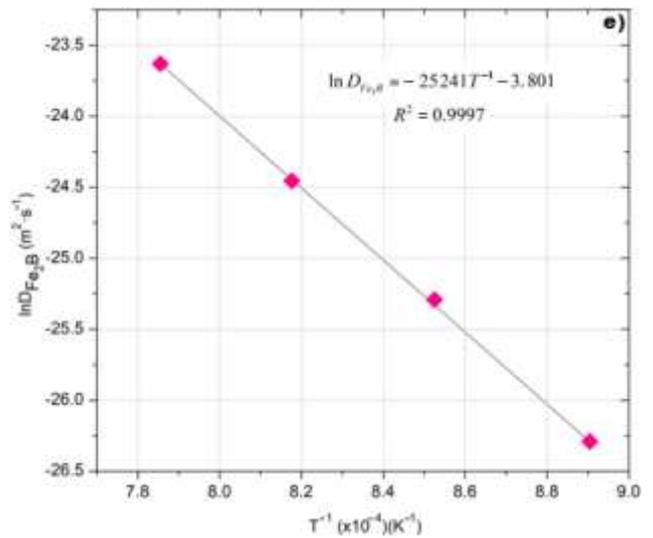
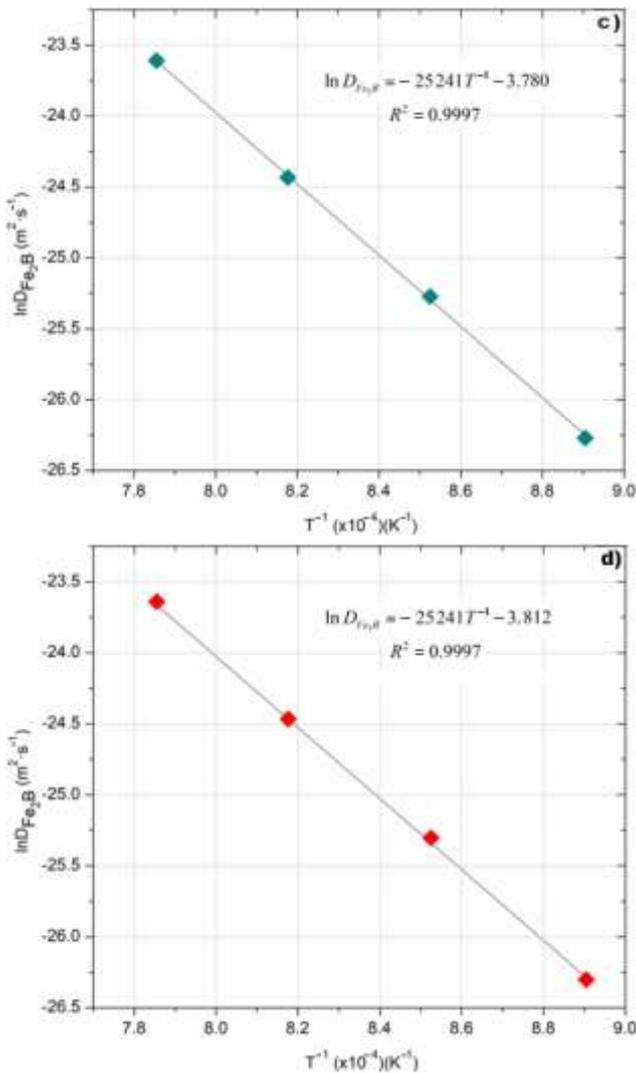


Figura 15. Dependencia de la temperatura de los valores evaluados de las difusividades del boro en la fase Fe₂B basados en cinco modelos: a) modelo lineal, b) modelo de la función error, c) modelo integral de Goodman, d) modelo optativo de difusión y e) modelo de difusión inversa de Boltzmann-Matano. Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 3 se agrupan los valores deducidos de las energías de activación del boro en la fase Fe₂B y sus factores pre-exponenciales para el acero ASTM A681 basados en cinco modelos. Estos valores de energías se tomaron de las pendientes de $\ln D_{Fe_2B} = f(1/T)$ de acuerdo con la relación de Arrhenius (Kayali y Kara, 2021).

Tabla 3. Valores evaluados de las difusividades del boro en Fe₂B utilizando cinco modelos de difusión. Fuente: Elaboración propia.

Factor pre-exponencial D ₀ (m ² ·s ⁻¹)	Energía de activación Q (kJ·mol ⁻¹)	Modelo de difusión
2.257×10 ⁻²	209.867	Lineal
2.233×10 ⁻²		Función error
2.280×10 ⁻²		Integral de Goodman
2.210×10 ⁻²		Optativo de difusión
2.233×10 ⁻²		Inversa de Boltzmann-Matano

En la Tabla 4 se comparan los valores de las energías de activación del boro estimados en el presente trabajo con los reportados en algunos aceros borurados (Ortiz-Domínguez et al. 2019; Keddám et al. 2023; Kyali y Kara, 2021; Ortiz-Domínguez et al. 2024; Ruiz-Trabolsi et al. 2021; Uslu et al. 2007; Türkmen y Yalamac, 2018; Flores-Rentería et al. 2015).

Tabla 4. Comparación de los valores de las energías de activación del boro de este trabajo con los datos de la literatura. Fuente: Elaboración propia.

Acero	Energía de activación Q (kJ·mol ⁻¹)	Método	Referencias
Hardox-450	157.9	Ley de crecimiento empírica	(Kayali y Kara, 2021)
ASTM A36	161.0	Modelo de difusión	(Ortiz-Domínguez et al. 2019)
AISI 1018	91.20-155.2	Ley de crecimiento empírica	(Ruiz-Trabolsi et al. 2021)
ASTM A709	165.3	Modelo de difusión	(Ortiz-Domínguez y Keddám, 2024)
ASTM A572	166.1	Modelo de difusión	(Keddám et al. 2023)
AISI P20	200.0	Ley de crecimiento empírica	(Uslu et al. 2007)
SAE 1020	183.15	Ley de crecimiento empírica	(Türkmen y Yalamac, 2018)
ASTM A681	209.867	Modelo de difusión	Presente estudio
		Modelo de difusión	
		Modelo de difusión	
		Modelo de difusión	

Se utilizaron dos condiciones adicionales de borurización (a 1273 K durante 1.5 horas y 1223 K durante 3 horas) para verificar experimentalmente la validez de los cinco modelos. En la Figura 16, se presentan las imágenes transversales de SEM El periodo de incubación del boruro para generar la capa de Fe₂B en el acero ASTM A681 se tomó como igual a 1941.9569 s según el ajuste de los

datos experimentales reflejados en las imágenes de la Figura 15. Las Ecuaciones (8), (15), (25), (33) y (51), además de la ley de crecimiento parabólico (ver Ecuación 7), se emplearon para obtener los valores estimados del espesor de la capa de Fe₂B a 1273 K durante 1.5 h y 1223 K durante 3 h (ver Tablas 5 y 6).

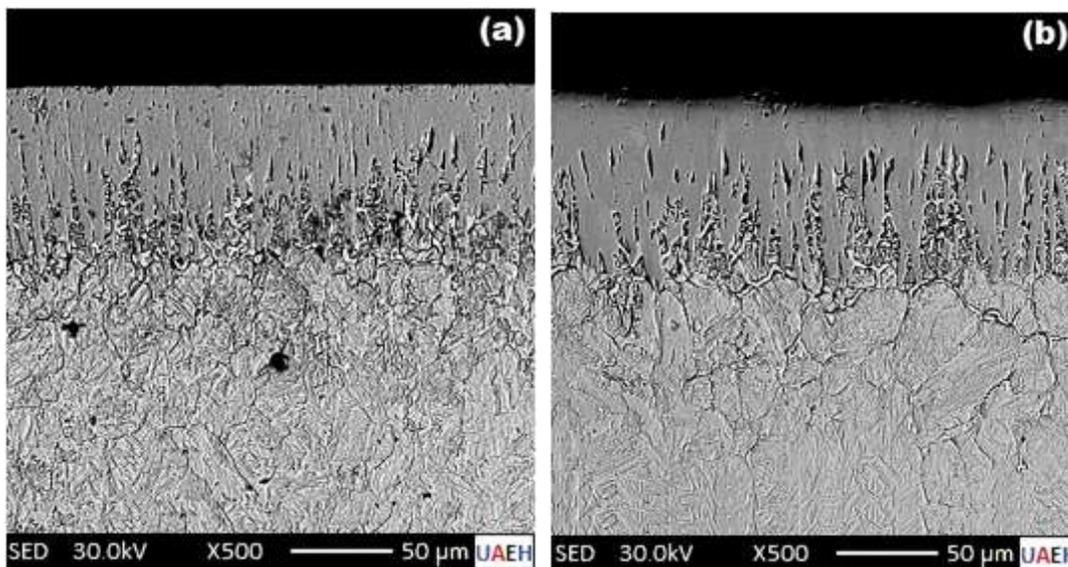


Figura 16. Imágenes SEM de vistas transversales de capas boruradas formadas en el acero ASTM A681 tratado: (a) la temperatura de 1273 K durante 1.5 horas, (b) la temperatura de 1223 K durante 3.0 horas. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 5. Comparando los valores predichos del espesor de la capa de boruro de dihierro con el valor experimental obtenido a 1273 K durante 1.5 horas. Fuente: Elaboración propia.

Condición de borurización	Espesor de capa experimental (µm)	Espesor de la capa simulada (µm)	Modelos usados
1273 K para 1.5 h	83.33 ± 10.56	85.155	Lineal
		85.602	Función error
		84.705	Integral de Goodman
		86.046	Optativo de difusión
		85.602	Inversa de Boltzmann-Matano

Tabla 6. Comparando los valores predichos del espesor de la capa de boruro de dihierro con el valor experimental obtenido a 1223 K durante 3.0 horas. Fuente: Elaboración propia.

Condición de borurización	Espesor de capa experimental (µm)	Espesor de la capa simulada (µm)	Modelos usados
1223 K para 3.0 h	88.88 ± 11.48	90.871	Lineal
		91.348	Función error
		90.392	Integral de Goodman
		91.823	Optativo de difusión
		91.348	Inversa de Boltzmann-Matano

Los valores predichos de los espesores de las capas de boruro (utilizando las Ecuaciones (8), (15), (25), (33) y (51)) están de acuerdo con los resultados

experimentales, como se muestran en las Tablas 5 y 6, para un contenido boro del 9 wt % en la superficie de la fase Fe₂B. En consecuencia, para las aplicaciones

industriales de este tipo de acero, el conocimiento de las variables que controlan el tratamiento de borurización es de gran importancia para obtener el valor óptimo del espesor de la capa de Fe₂B. Desde un punto de vista práctico, las capas finas de boruro se utilizan para hacer de protección contra el desgaste adhesivo, mientras que las capas gruesas de boruro se destinan a combatir el desgaste abrasivo. El valor óptimo del espesor de la capa de boruro oscila entre 50 y 250 µm para aceros con bajo contenido en carbono y aceros de baja aleación, mientras que el valor correspondiente del espesor de la capa de boruro oscila entre 25 y 76 µm para aceros de alta aleación (Flores-Rentería et al. 2015).

Conclusiones

Se conoce el proceso convencional de borurización en paquete de polvo para generar capas de boruro Fe₂B en la aleación ASTM A681. El proceso implica la utilización de una mezcla de polvos que contienen 33.5% en peso de B₄C (fuente primaria de boro), 5.4% en peso de KBF₄ (activador) y 61.1% en peso de SiC (diluyente) para facilitar la boruración. Los tratamientos de borurización se realizaron a temperaturas comprendidas entre 1123 y 1273 K, con tiempos de tratamiento de 2, 4, 6 y 8 horas. Se emplearon cinco modelos de difusión para investigar la cinética de crecimiento y las propiedades mecánicas de la aleación ASTM A681 borurada. Del análisis detallado de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Los resultados indicaron que el espesor de la capa de boruro de Fe₂B aumentaba proporcionalmente con respecto al tiempo de tratamiento y a la temperatura.
- Se observó que la cinética de crecimiento del recubrimiento de boruro obedecía la ley de velocidad parabólica ($u^2 = 4D_{Fe_2B} \varepsilon_{Fe_2B}^2 t_u$).
- Se determinó que la energía de activación para el crecimiento del recubrimiento de boruro era de 209.867 kJ·mol⁻¹.
- La aleación ASTM A681 borurada mostró una notable mejora en dureza y resistencia al desgaste en comparación con la aleación no tratada.
- El proceso de borurización en polvo es un método muy eficaz para mejorar las propiedades superficiales de la aleación ASTM A681.
- En el estudio se consideraron cinco modelos de transferencia de masa (lineal, función de error, integral de Goodman, difusión opcional y difusión inversa de

Boltzmann-Matano) para estimar los espesores teóricos de las capas boruradas.

- Los cinco modelos de transferencia de masa se verificaron experimentalmente considerando dos condiciones adicionales de borurización (1273 K durante 1.5 horas y 1223 K durante 3 horas).
- La confirmación de la presencia de la fase Fe₂B se realizó mediante difracción de rayos X (1273 K durante 8 horas).
- Se llevaron a cabo pruebas pin-on-disc para investigar los coeficientes de fricción antes y después del tratamiento utilizando un instrumento CSM (tribómetro) en condiciones de deslizamiento en seco. El coeficiente medio de fricción en la superficie borurada osciló entre 0.485 y 0.256, mientras que el del sustrato sin tratar se registró entre 0.646 y 0.781. Los resultados de las pruebas pin-on-disc han establecido el efecto beneficioso del tratamiento termoquímico de borurización sobre la resistencia al desgaste.
- Los modelos se validaron empíricamente para dos condiciones suplementarias (1223 K durante 3 horas y 1273 K durante 1.5 horas). Los espesores de capa predichos coincidieron con los valores experimentales. Se observó que los espesores de capa predichos coincidían con los valores experimentales.
- De acuerdo con la información presentada en las Tablas 5 y 6, los espesores estimados de los recubrimientos derivados de los modelos matemáticos de transferencia de masa (función de error, integral de Goodman, difusión opcional y difusión inversa de Boltzmann-Matano) son similares. En particular, a pesar de la complejidad de los modelos, el modelo lineal parece ser el más sencillo para determinar el espesor del revestimiento de boruro de Fe₂B.

Referencias

- Arslan-Kaba, M., Karimzadehkhoei, M. Keddami, M., Timur, S., Sireli, G. K. (2023). An Experimental and Modelling Study on Pulse Current Integrated CRTD-Bor Process, *Materials Chemistry and Physics*, 302, 1-9.
- ASTM E3-11, (2017). Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. American Society for Metals: Russell, OH, USA.
- Biddulph, R.H. (1977). Boronising for erosion resistance. *Thin Solid Films*, 45, 341-347.
- Bouarour, B., Keddami, M., Boumaai, B. (2022). Growth kinetics of diiron boride (Fe₂B) layer on a carbon steel by four approaches. *Sciencio*, 66, 1-6.

- 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, 1354–1370.
- Campos–Silva, I., Ortiz–Domínguez, M., VillaVelázquez, C., Escobar, R., López, N. (2007) Growth kinetics of boride layers: a modified approach. *Defect and Diffusion Forum*, 272, 79–86.
- Campos, I., Islas, M., González, E., Ponce, P., Ramírez, G. (2006). Use of fuzzy logic for modeling the growth of Fe₂B boride layers during boronizing. *Surface and Coatings Technology*, 201, 2717–2723.
- Campos, I., Oseguera, J., Figueroa, U., García, J. A., Bautista, O., Kelemenis, G. (2003). Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process. *Materials Science and Engineering: A*, 352, 261–265.
- Campos-Silva, I., Ortiz-Domínguez, M., Keddám, M., López-Perrusquia, N., Carmona-Vargas, A., Elías-Espinosa, M. (2009). Kinetics of the formation of Fe₂B layers in gray cast iron: Effects of boron concentration and boride incubation time. *Applied Surface Science*, 255, 9290–9295.
- Campos-Silva, I., Ortiz-Domínguez, M., Cimenoglu, H., Escobar-Galindo, R., Keddám, M., Elías-Espinosa, M., López-Perrusquia, N. (2011). Diffusion model for growth of Fe₂B layer in pure iron. *Surface Engineering*, 27, 189–195.
- Campos-Silva, I., López-Perrusquia, N., Ortiz-Domínguez, M., Figueroa-López, U., Gómez-Vargas, O.A., Meneses-Amador, A., Rodríguez-Castro, G. (2009). Characterization of boride layers formed at the surface of gray cast irons. *Kovove Materialy*, 47, 75–81.
- Campos-Silva, I., Franco-Raudales, O., Meda-Campana, J. A., Espino-Cortés, F. P., Acosta-Pavon, J. C. (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, 158–167.
- Campos-Silva, I., Hernández-Ramírez, E. J., Contreras-Hernández, A., Rosales-López, J. L., Valdez-Zayas, E., Mejía-Caballero, I., Martínez-Trinidad, J. (2021). Pulsed-DC powder-pack boriding: Growth kinetics of boride layers on an AISI 316 L stainless steel and Inconel 718 superalloy. *Surface and Coatings Technology*, 421, 1–12.
- Chatterjee-Fischer, R. (1989). Boriding and Diffusion Metallizing. In *Surface Modification Technologies*; Sudarsan, T.S., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, NY, USA.
- Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed.; Oxford University Press: Bristol, England, pp. 1–421.
- Darnley, P. A., Bell, T. (1985). Engineering the surface with boron based materials. *Surface Engineering*, 1, 203–217.
- Davis, J. R. (2002). *Bonding. Surface Hardening of Steels - Understanding the Basics*, 1st ed.; ASM International: Ohio, USA, pp. 1–349.
- Elias-Espinosa, M., Ortiz-Domínguez, M., Keddám, M., Gómez-Vargas, O.A., Arenas-Flores, A., Barrientos-Hernández, F.R., West, A.R., Sinclair, D.C. (2015). Boriding kinetics and mechanical behaviour of AISI O1 steel. *Surface Engineering*, 31, 588–597.
- Elias-Espinosa, M., Ortiz-Domínguez, M., Keddám, M., Flores-Rentería, M. A., Damián-Mejía, O., Zuno-Silva, J., Hernández-Ávila, J., Cardoso-Legorreta, E., Arenas-Flores, A. (2014). Growth Kinetics of the Fe₂B Layers and Adhesion on Armco Iron Substrate. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23, 2943–2952.
- Fichtl, W. (1981). Boronizing and its practical applications. *Materials in engineering*, 2, 276–286.
- Flores-Rentería, M.A., Ortiz-Domínguez, M., Keddám, M., Damián-Mejía, O., Elías-Espinosa, M., Flores-González, M.A., Medina-Moreno, S.A., Cruz-Avilés, A., Villanueva-Ibañez, M. (2015). A Simple Kinetic Model for the Growth of Fe₂B Layers on AISI 1026 Steel During the Powder-pack Boriding. *High Temperature Materials and Processes*, 34, 1–11.
- Flores-Rentería, M.A., Ortiz-Domínguez, M., Keddám, M., Damián-Mejía, O., Elías-Espinosa, M., Flores-González M.A., Medina-Moreno, S.A., Cruz-Avilés, A., Villanueva-Ibañez, M. (2015). Simple kinetic model for the growth of Fe₂B layers on AISI 1026 steel during the powder-pack boriding. *High Temperature Materials and Processes*, 31, 1–11.
- Glicksman, M.E. (2000). *Diffusion in Solids: Field Theory, Solid–State Principles, and Applications*, 1st ed.; Jon Wiley & Sons: New York, NY, USA, pp. 1–472.
- Goodman, T.R. (1958). The Heat-Balance Integral and Its Application to Problems Involving a Change of Phase. *Trans. ASME*, 80, 335–342.
- Graf von Matuschka, A. (1980). *Boronizing*, 1st ed.; Carl Hanser Verlag: München, Germany, pp. 1–97.
- Gunes, I., Ulker, S., Taktak, S. (2013). Kinetics of plasma paste boronized AISI 8620 steel in borax paste mixtures. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 49, 567–573.
- Jain, V., Sundararajan, G. (2017). Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel. *Surface and Coatings Technology*, 149, 21–26.
- Kayali, Y., Kara, R. (2021). Investigation of wear behavior and diffusion kinetic values of boronized Hardox-450 steel. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 57, 1025–1033.
- Kartal, G., S. Timur, S., Sista, V., Eryilmaz, O. L., Erdemir, A. (2011). The growth of single Fe₂B phase on low carbon steel via phase homogenization in electrochemical boriding (PHEB). *Surface and Coatings Technology*, 206, 2005–2011.
- Keddám, M., Ortiz-Domínguez, M., Cruz-Avilés, A., Morgado-González, I., Gómez-Vargas, O.A., Cardoso-Legorreta, E., Zuno-Silva, J. (2023). Kinetics of Formation, Metallurgical and Tribological Properties of Iron Boride Surface Layer on Steel ASTM A572. *Metal Science and Heat Treatment*, 65, 74–81.
- Keddám, M., Ortiz-Domínguez, M., Campos-Silva, I., Martínez-Trinidad, J. (2010). A simple model for the growth kinetics of Fe₂B iron boride on pure iron substrate. *Applied Surface Science*, 256, 3128–3132.
- Keddám, M., Kulka, M. (2020). Simulation of boriding kinetics of AISI D2 steel using two different approaches. *Metal Science and Heat Treatment*, 61, 756–763.
- Keddám, M., Kulka, M. (2020). Mean Diffusion Coefficient Method in Studying Armco Iron Boriding Kinetics. *Metal Science and Heat Treatment*, 62, 326–330.
- Krukovich, M.G., Prusakov, B.A., Sizov, I.G. (2016). The components and phases of systems “Boron-Iron” and “Boron-Carbon-Iron”. In: *Plasticity of Boronized Layers*. 1st ed.; Springer: Cham, Switzerland, Volume 237, pp. 13–21.
- 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. *Surface and Coatings Technology*, 325, 515–532.

- Kulka, M. (2019). Trends in thermochemical techniques of boriding, in: *Current Trends in Boriding*, 1st ed.; Springer: Cham, Switzerland, pp. 1–281
- Makuch, N., Dziarski, P. (2021). Importance of trimethyl borate temperature used during gas boriding for microstructure, nanomechanical properties and residual stresses distribution on the cross-section of the produced layer. *Surface and Coatings Technology*, 405, 1–11.
- Makuch, N., Kulka, M., Keddám, M., Piasecki, A. (2023). Growth Kinetics, Microstructure Evolution, and Some Mechanical Properties of Boride Layers Produced on X165CrV12 Tool Steel. *Materials*, 16, 1–28.
- Martini, C., Palombarini, G., Carbuicchio, M. (2004). Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron. *Journal of Materials Science*, 39, 933–937.
- Mann, B.S. (1997). Boronizing of cast martensitic chromium nickel stainless steel and its abrasion and cavitation-erosion behaviour. *Wear*, 208 125–131.
- Morgado-González, I., Ortiz-Domínguez, M., Keddám, M. (2022). Characterization of Fe₂B layers on ASTM A1011 steel and modeling of boron diffusion. *Materials Testing*, 64, 55–66.
- Okamoto, H. (2004). B-Fe (boron-iron). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25, 297–298.
- Orihel, P., Drienovský, M., Gabalcová, Z., Jur'ci, P., Keddám, M. (2023). Characterization and Boron Diffusion Kinetics on the Surface-Hardened Layers of Royalloy Steel. *Coatings*, 13, 1–16.
- Ortiz Domínguez, M. (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, 1–30.
- Ortiz-Domínguez, M., Cruz-Avilés, A., Morgado-González, I., José M. Farfán-García, J. M., Hernández-Pérez, J., Cruz-Bustamante, J. D. (2020) Tratamientos termoquímicos. *Ingenio Y Conciencia Boletín Científico De La Escuela Superior Ciudad Sahagún*, 7, 17–31.
- Ortiz-Domínguez, M. (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, 1–14.
- Ortiz-Domínguez, M., Campos-Silva, I., Hernández-Sánchez, E., Nava-Sánchez, J., Martínez-Trinidad, J., Jiménez-Reyes, M. Y., Damián-Mejía, O. (2011). Estimation of Fe₂B growth on low-carbon steel based on two diffusion models. *International Journal Materials Research*, 102, 429–434.
- Ortiz-Domínguez, M., Gomez-Vargas, O. A., Ares de Parga, G., Torres-Santiago, G., Velazquez-Mancilla, R., Castellanos-Escamilla, V. A., Mendoza-Camargo, J., 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*, 2019, 1–12.
- Ortiz-Domínguez, M., Gómez-Vargas, O.A., Keddám, 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, 534–547.
- Ortiz-Domínguez, M., Gómez-Vargas, O.A., Barcenas-Castañeda, M., Castellanos-Escamilla, V.A. (2022). Comparison and Analysis of Diffusion Models: Growth Kinetics of Diiron Boride Layers on ASTM A283 Steel. *Materials*, 15, 8420.
- Ortiz Domínguez, M. (2013). Contribución de la modelación matemática en el tratamiento termoquímico de borurización. PhD, National Polytechnic Institute (IPN), Ciudad de México-México, January 16.
- Ortiz-Domínguez, M., Keddám, M., Elias-Espinosa, M., Ramírez-Cardona, M., Arenas-Flores, A., Zuno-Silva, J., Cervantes-Sodi, F., Cardoso-Legorreta, E. (2019). Characterization and boriding kinetics of AISI T1 steel. *Metallurgical Research and Technology*, 116, 1–11.
- Ortiz-Domínguez, M., Keddám, M., Elias-Espinosa, M., Damián-Mejía, O., Flores-Rentería, M. A., Arenas-Flores, A., Hernández-Ávila, J. (2014). Investigation of boriding kinetics of AISI D2 steel. *Surface Engineering*, 30, 490–497.
- Ortiz-Domínguez, M., Gomez-Vargas, O.A., Ares de Parga, G., Torres-Santiago, G., Velazquez-Mancilla, R., Castellanos-Escamilla, V.A., Mendoza-Camargo, J., 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*, 2019, 1–12.
- Ortiz Domínguez, M. (2013). Contribución de la modelación matemática en el tratamiento termoquímico de borurización. Ph.D. Thesis, National Polytechnic Institute (IPN), Ciudad de México, México, 16 January.
- Ortiz-Domínguez, M., Keddám, M. (2024). Diffusion Kinetics and Characterization of Fe₂B Coatings Grown Thermochemically on Steel ASTM A709. *Metal Science and Heat Treatment*, 65, 538–546.
- Palombarini, G., Carbuicchio, M. (1984). On the morphology of thermochemically produced Fe₂B/Fe interfaces. *Journal of Materials Science Letters*, 3, 791–794.
- Palombarini, G., Carbuicchio, M. (1987). Growth of boride coatings on iron. *Journal of Materials Science Letters*, 6, 415–416.
- Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P. (2007). *Numerical Recipes in Pascal: The Art of Scientific Computing*, 3rd ed.; Cambridge University Press: New York, NY, USA, pp. 1–1235.
- Ramdan, R. D. (2010) Takaki, T.; Yashiro, K.; Tomita, Y. The Effects of Structure Orientation on the Growth of Fe₂B Boride by Multi-Phase-Field Simulation. *Materials Transactions*, 51, 62–67.
- Ratajski, J. (2004). Model of growth kinetics of nitrated layer in the binary Fe – N system. *International Journal of Materials Research*, 95, 823–828.
- 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*, 11, 1–17.
- Selcuk, B., Ipek, R., Karamis, M.B., Kuzucu, V. (2000). An investigation on surface properties of treated low carbon and alloyed steels (boriding and carburizing). *Journal of Materials Processing Technology*, 103, 310–317.
- Shewmon, P.G. (1989). *Diffusion in Solids*, 2nd ed.; MacGraww Hill Book Company: Warrendale, PA, USA, pp. 1–243.
- Sikorski, K., Wierchoń, T., Bieliński, P. (1998). X-ray microanalysis and properties of multicomponent plasma-borided layers on steels, *Journal of Materials Science*, 33, 811–815.

- Smol'nikov, E. A., Sarmanova, L. M. (1982). Study of the possibility of liquid boriding of high-speed steels. *Metal Science and Heat Treatment*, 24, 785–788.
- Türkmen, I., Yalamaç, E. (2021). Effect of Alternative Boronizing Mixtures on Boride Layer and Tribological Behaviour of Boronized SAE 1020 Steel. *Metals and Materials International*, 28, 1114–1128.
- Türkmen, I., Yalamaç, E., Keddám, M. (2019). Investigation of tribological behaviour and diffusion model of Fe₂B layer formed by pack-boriding on SAE 1020 steel. *Surface and Coatings Technology*, 377, 1–12.
- Türkmen, I., Yalamaç, E. (2018). Growth of the Fe₂B layer on SAE 1020 steel employed a boron source of H₃BO₃ during the powder-pack boriding method. *Journal of Alloys and Compounds*, 744, 658–666.
- Uslu, I., Comert, H., Ipek, M., Ozdemir, O., Bindal, C. (2007). Evaluation of borides formed on AISI P20 steel. *Materials and Design*, 28, 55–61.
- Verein Deutscher Ingenieure Normen. (1991)., VDI 3198; VDI-Verlag Düsseldorf: Düsseldorf, Germany.
- 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., 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, 71–91.
- Wood, A.S. (2001). A new look at the heat balance integral method. *Applied Mathematical Modelling*, 25, 815–824.
- Wood, A.S. (2001). A new look at the heat balance integral method. *Applied Mathematical Modelling*, 22, 815–824.
- Yu, L. G., Chen X. J., Khor K. A., Sundararajan, G. (2005). FeB/Fe₂B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics. *Acta Materialia*, 53, 2361–2368.