

Estudio de las capas de boro con un nuevo modelo de transferencia de masa

Boronize layers studied with a new diffusion

Martín Ortiz Domínguez^a, Ángel J. Morales Robles^b, Arturo Cruz Avilés^c, Jorge Zuno Silva^d

Abstract:

This research work focuses on the growth of Fe₂B coatings formed on the surface of 35NiCrMo4 steel during the solid boriding process. The morphology and thickness of the boride coatings were evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM) and optical microscopy (OM). A new mathematical mass transfer model was proposed to determine the diffusion coefficients of boron in Fe₂B coatings. The presence of boride coatings with sawtooth morphology, uniformly distributed over the substrate surface, was identified. The chemical composition and phase constituents of the boride layer were examined by X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction analysis (XRD). As a result of these analyses, the presence of a single-phase boride layer (Fe₂B) was detected. Microhardness tests indicated that the surface of the borided sample had an average hardness of about 1900 HV. Wear tests were performed using the pin on disc method under dry sliding conditions at room temperature to evaluate the coefficient of friction (COF) of the borided (average ≈ 0.35) and untreated (0.725) samples, obtaining a positive effect of about 200% of the boride coating on wear resistance. The mathematical model was empirically validated for two supplementary treatment conditions for 1223 K for 3 h and 1273 K for 1.5 h, where the percentage error for both conditions was estimated to be around 2.5%. Finally, an ANOVA analysis was performed where temperature and time factors were considered, the study suggests that the factors have a significant effect on the dependent variable (u), where temperature (T) contributes 64.68%, time (t) 27.37% and the combination of both factors (T×t) 5.13%.

Keywords:

Powder-pack technique; boronizing; hard surface; activation energy; wear; ANOVA analysis

Resumen:

Este trabajo de investigación se enfoca en el crecimiento de los recubrimientos Fe₂B formados sobre la superficie del acero 35NiCrMo4 durante el proceso de borurización sólida. La morfología y el grosor de los recubrimientos de boruro se evaluaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y microscopía óptica (MO). Se propuso un nuevo modelo matemático de transferencia de masa para determinar los coeficientes de difusión del boro en los recubrimientos de Fe₂B. Se identificó la presencia de recubrimientos de boruro con morfología de dientes de sierra, distribuidas uniformemente por la superficie del sustrato. La composición química y los constituyentes de fase de la capa de boruro se examinaron mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) y análisis de difracción de rayos X (XRD). Como resultado de estos análisis, se detectó la presencia de una capa de boruro monofásica (Fe₂B). Las pruebas de microdureza indicaron que la superficie de la muestra borurada tenía una dureza media de alrededor de 1900 HV. Se realizaron pruebas de desgaste utilizando el método de pin on disc en condiciones de deslizamiento en seco a temperatura ambiente, para evaluar el coeficiente de fricción (COF) de las muestras boruradas (promedio ≈ 0.35) y no tratadas (0.725), obteniéndose un efecto positivo de aproximadamente 200% del recubrimiento borurado sobre la resistencia al desgaste. El modelo matemático se validó empíricamente para dos condiciones de tratamiento suplementarias para 1223 K durante 3 h y 1273 K durante 1.5 h, donde el error porcentual para ambas condiciones se estimó alrededor de 2.5%. Por último, se realizó un

^a 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

^b 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

^c 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

^d 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

análisis ANOVA donde se consideraron los factores de temperatura y tiempo, el estudio sugiere que los factores tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente (u), donde la temperatura (T) contribuye con un 64.68%, el tiempo (t) con un 27.37% y la combinación de ambos factores (T×t) con un 5.13%.

Palabras Clave:

Técnica de empaçado en polvo; boronización; superficie dura; energía de activación; desgaste; análisis ANOVA

Introducción

La superficie de los materiales es responsable, en muchos casos, de determinar la vida útil de numerosos componentes de ingeniería. Entre las propiedades solicitadas, según los factores a los que suelen estar expuestos en el uso industrial, la resistencia al desgaste, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la oxidación destacan (Davis, 2002). Existe un gran número de recubrimientos utilizados para proteger la superficie metálica que tienen por objeto mejorar el rendimiento de materiales. La modificación de la superficie por compuestos formados a partir de la difusión de elementos químicos que reaccionan con el metal se utiliza mucho en la industria. Los recubrimientos superficiales se obtienen normalmente a partir de la difusión de átomos de carbono, nitrógeno, boro y azufre, solos o junto con otros elementos metálicos y se lleva a cabo por activación térmica del metal. Como resultado, en superficie del material se forman nuevas fases con propiedades mecánicas y químicas específicas.

La carburación, la nitruración y la borurización son algunas de las técnicas de modificación superficial que pueden citarse (Davis, 2002). La borurización, en particular, es el proceso termoquímico de modificación superficial que presenta la gama más amplia de metales aplicables, incluyendo casi todos los elementos metálicos de la tabla periódica, a excepción del aluminio, el cobre y el magnesio (Graf von Matuschka, 1980). En los aceros, el borurado da lugar a valores de dureza muy superiores a los obtenidos en los procesos de carburación y nitruración, debido a la formación de boruros de hierro de alta dureza en la superficie. Estos boruros constituyen una fase continua y compacta, químicamente más estable que el sustrato de acero y con un bajo coeficiente de fricción, por lo que contribuyen en gran medida a reducir el desgaste (Hu et al. 2023).

En aplicaciones industriales críticas, como los tubos de revestimiento de pozos petrolíferos, el desgaste abrasivo es tan intenso y los costos de sustitución tan elevados que el uso de procesos de endurecimiento superficial de alto rendimiento resulta de gran interés. En el caso de

estos tubos, se ha utilizado el proceso de borurización para aumentar su vida útil. Otros componentes críticos, como por ejemplo los rodamientos de los generadores de energía eólica, encuentran referencia para una ventajosa sustitución del proceso de carburación por el de borurización (Santaella, 2022). El borurado es un tratamiento termoquímico relativamente poco explorado en comparación con otros procesos de endurecimiento por difusión en estado sólido, como el carburado y la nitruración. Una de las razones es el hecho de que se realiza a temperaturas relativamente elevadas (1123-1273 K) durante largos periodos, de 2, 4, 6 y 8 horas, lo que provoca cambios significativos en la microestructura de los aceros, como el crecimiento de grano y la reducción de las propiedades mecánicas. La obtención de recubrimientos de boruro con un espesor adecuado a la demanda de servicio a temperaturas que no provoquen crecimiento de grano depende de la eficacia de la difusión del boro, razón por la que se sigue investigando el proceso. Con este fin, se citaron varios tipos de enfoques publicados por diferentes autores para analizar la cinética de crecimiento de los recubrimientos Fe₂B formados sobre materiales ferrosos con la consideración o no de los tiempos de incubación del boruro de hierro.

Por ejemplo, Elías-Espinosa et al. (2015) propusieron un modelo cinético para investigar la cinética de crecimiento del acero AISI O1 mediante el proceso de borurización sólida. Los autores consideraron el principio de conservación de masa en la interfase de crecimiento (Fe₂B/sustrato) para resolver el problema de difusión con la consideración del tiempo de incubación del boruro. Encontraron un valor de energía de activación para la difusión del boro en el acero AISI O1 igual a 197.2 kJ mol⁻¹. Campos et al. (2023) propusieron un enfoque alternativo para estudiar la cinética de crecimiento del hierro Armco borurado. En su modelo, el flujo de boro superficial se utilizó como parámetro de ajuste para reproducir los valores experimentales de los tiempos de incubación del boruro durante la formación de recubrimientos de Fe₂B. Por otro lado, Hu et al. (2023) estudiaron la cinética de crecimiento de una aleación de alta entropía CoCrFeNiMn, para ello emplearon un modelo muy simple, es decir consideraron que los

boruros de hierro obedecen la ley de crecimiento parabólico. Asimismo, Ulloa et al. (2022) estudiaron la difusión de boro en una aleación de níquel-cromo 80/20 con la ley de crecimiento parabólico.

El objetivo de esta investigación fue llevar a cabo el proceso de borurización en el acero 35NiCrMo4 para varias temperaturas y tiempos de tratamiento en condiciones atmosféricas controladas utilizando una mezcla de boro comercial (35 wt.% B₄C + 5.4 wt.% KBF₄ + 61.1 wt.% SiC). Se aplicó un modelo de difusión alternativo para determinar la difusividad del boro en los recubrimientos de Fe₂B en el sustrato. Además, se determinó el valor de la energía de activación del boro utilizando este modelo y se realizó una comparación con los datos encontrados en los trabajos reportados por otros autores, y posteriormente evaluar los cambios resultantes en las propiedades superficiales del material del sustrato después de la borurización.

En este contexto, se utilizaron los métodos MO y MEB para la caracterización microestructural y los métodos XRD y EDS para la caracterización química de los recubrimientos de boruro formados como resultado del proceso de borurización. Las mediciones de microdureza de los recubrimientos de boruro se realizaron por el método Vickers. Los valores de tenacidad a la fractura por indentación de los recubrimientos de boruro se determinaron mediante el método de indentación Vickers. La investigación analizó la influencia del proceso de borurización en las propiedades tribológicas del material del sustrato. Para evaluar este efecto, se realizaron ensayos de desgaste mediante el método de pin on disc en condiciones de deslizamiento en seco y a temperatura ambiente. Asimismo, se incluyeron ensayos de adherencia por indentación Rockwell-C. Por último, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para determinar la influencia de la temperatura y el tiempo, mientras que se realizó un análisis de regresión para estimar una ecuación empírica que describe el espesor de la capa de boruro en el acero 35NiCrMo4 en función de las variables independientes.

Materiales y Métodos

Materiales y tratamiento termoquímico

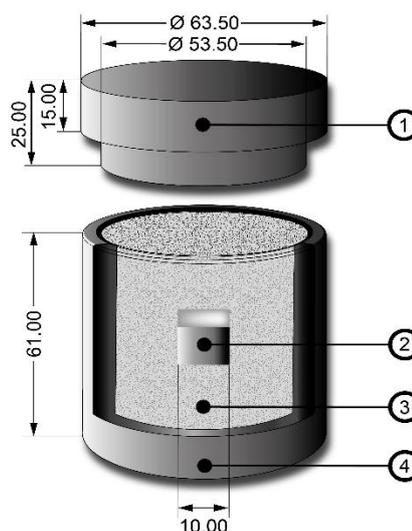
El acero 35NiCrMo4 (0.38-0.43% C, 0.70-0.90% Mn, 0.85-1.15% Ni, 0.20-0.30% Mo, 0.15-0.35% Si, 0.70-0.90% Cr, 0.10-0.30% V, 0.040% P, 0.040% S) grado maquinaria o de baja aleación de templabilidad mejora; en condición de recocido puede ser sometido a endurecimiento por temple y revenido a valores de dureza alrededor de 50 HRC. Este tipo de acero se emplea

habitualmente en la fabricación de partes mecánicas de maquinaria en general, como elementos de sujeción o transmisión de movimiento (ejes, flechas, engranes de baja velocidad, sinfines, catarinas, pernos, tornillería de alta resistencia, cuerpos de máquina, barras de torsión, etc.). Las muestras a tratar eran cúbicas y tenían 10 mm de lado. Se seccionaron a partir de una barra cuadrada utilizando un banco de gravedad de precisión Buehler-IsoMet™ 1000. (Lake Bluff, IL, USA). Las muestras de acero se desbastaron con lijas de carburo de silicio (SiC) antes de aplicar el tratamiento termoquímico. La granulometría oscilaba entre 80 y 2500 y se aplicaron con ayuda de una rectificadora monomanual EcoMet™ 30 (Lake Bluff, IL, EE.UU.). A continuación, las muestras se sometieron durante 20 minutos a un baño ultrasónico de alto rendimiento SONOREX SUPER RK 52 (Heinrichstraße, Berlín, Alemania) con una solución líquida binaria que se compone de una mezcla de n-heptano y etanol. Tras el lavado, las muestras se colocaron dentro de un recipiente cilíndrico de acero inoxidable AISI 316L y se embebieron en una mezcla de polvo rico en boro, como se muestra en la Figura 1.

La mezcla de polvo utilizada en el tratamiento termoquímico consistió en un 33.5% de B₄C, 61.1% de SiC y 5.4% de KBF₄. La descomposición del KBF₄ en KF y BF₃ se produce probablemente después del punto de fusión del KBF₄ [7,8]:



Los haluros de boro volátiles (BF₂, BF) son responsables del transporte del B a la superficie del acero. El gas BF₂ se disocia en B y [BF₃] y la reacción química continúa con la difusión de iones B⁺ en la superficie del sustrato. A continuación, se muestran las reacciones químicas que forman los recubrimientos de Fe₂B:



Se utilizó un paño con abrasivo de óxido de aluminio Al_2O_3 (3 y 1×10^{-6} m) para eliminar las rayaduras que pudieran haberse producido durante la operación de desbaste. En segundo lugar, con cada tamaño, las muestras se sometieron a un pulido con suspensión de diamante (0.25 y 0.05×10^{-6} m, Buehler) durante 20 minutos. Esto permitió crear una superficie especular necesaria para un análisis preciso. Además, las muestras se limpiaron después de cada paso utilizando un baño ultrasónico de acetona durante treinta segundos para garantizar la máxima calidad posible. Se empleó un

reactivo en inmersión con Nital al 4% de volumen para revelar y analizar la microestructura de las muestras. El espesor de los recubrimientos borurados se observó utilizando un microscopio óptico 4K de la serie VHX-7000 (Higashi-Yodogawa-ku, Osaka, Japón) y un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL JSM-6510IV (Akishima, Tokyo, Japón). El procedimiento metalográfico, incluida la observación de fases, límites de grano, impurezas y zonas de deformación, se presenta en la Figura 3.

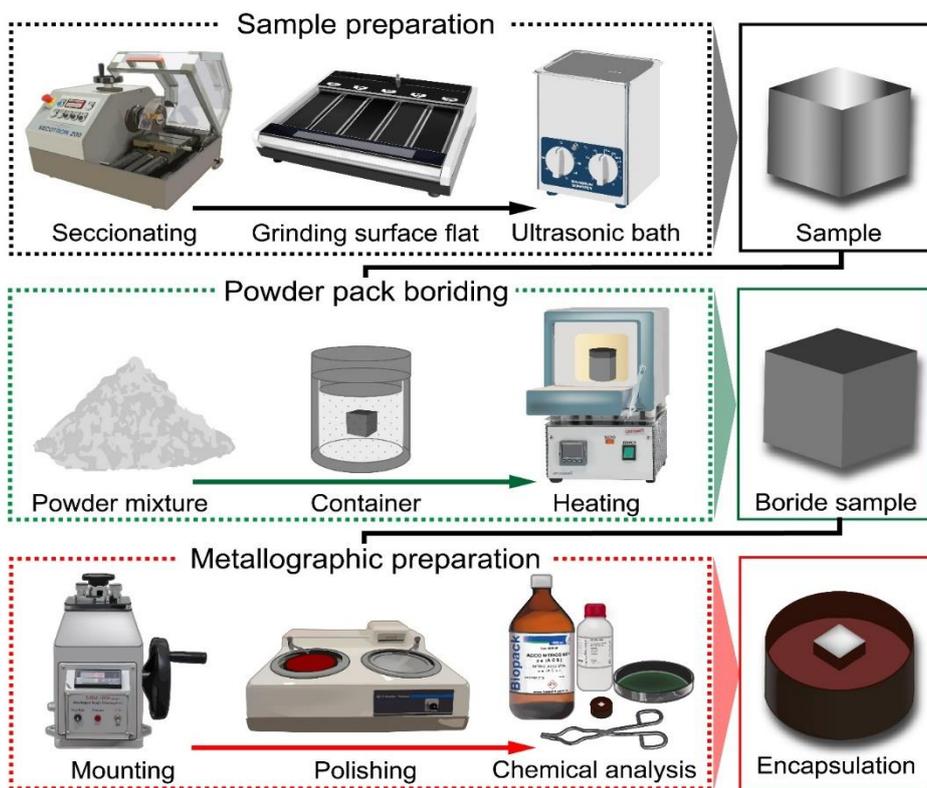


Figura 3. Diagrama esquemático del mecanismo de difusión del átomo de boro para la formación de la fase Fe_2B en el acero 35NiCrMo4. La preparación metalográfica comprende varios pasos, como el seccionado, el desbaste, el baño ultrasónico, el tratamiento termoquímico, el montaje, el pulido, el análisis químico y la microscopía de luz transmitida (MO y MEB). Fuente: Elaboración propia.

Los espesores de los recubrimientos borurados (Fe_2B) se estimaron utilizando el software especializado ImagePro Plus 6.3 (Rockville, Maryland, EE.UU.). Para ello se utilizó un proceso automatizado. El estudio de la cinética de crecimiento incluyó dieciséis muestras, y se hizo una réplica de cada una. Para determinar los valores medios del espesor de la capa Fe_2B , se realizaron cien mediciones en cada una de las treinta y dos secciones transversales seleccionadas.

Este método permitió obtener datos precisos y fiables. La Figura 4, muestra una ilustración gráfica de las secciones transversales seleccionadas.

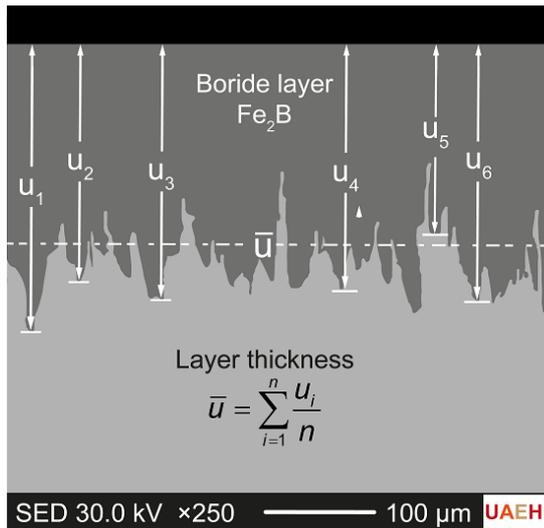


Figura 4. Medición del espesor medio de la capa Fe₂B.
Fuente: Elaboración propia.

Modelo matemático de transferencia de masa

Comprender correctamente la cinética de crecimiento de los recubrimientos borurados formados sobre la superficie del acero 35NiCrMo4 permite optimizar los parámetros del proceso para reducir el tiempo y los costos de producción. Minimizar el tiempo de procesamiento necesario para conseguir las propiedades deseadas puede suponer un importante ahorro de energía y recursos. Se formuló un modelo matemático para estudiar la cinética de crecimiento de los recubrimientos Fe₂B (ver Figura 5) depositados sobre la superficie del acero 35NiCrMo4 mediante el proceso de borurización sólida.

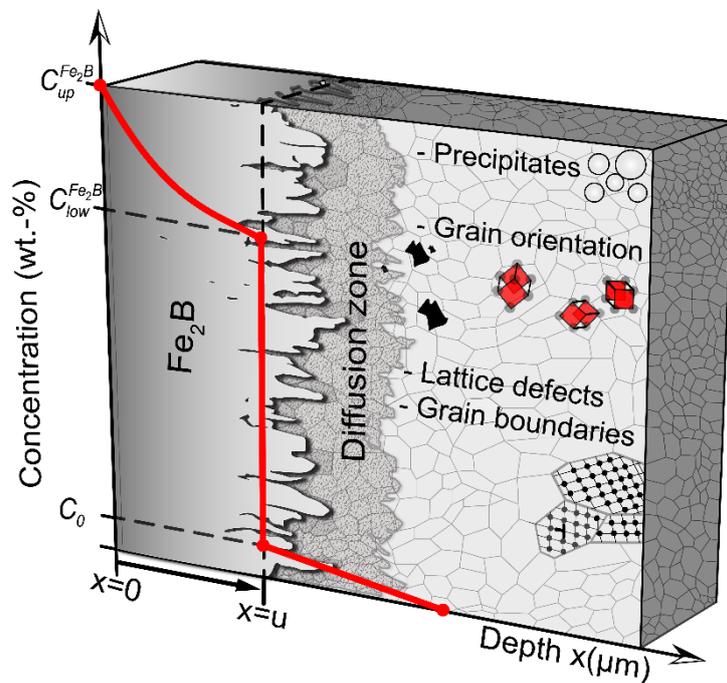


Figura 5. Ilustración gráfica del revestimiento Fe₂B formado en la superficie del acero 35NiCrMo4. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 6, se muestra una ilustración esquemática del perfil de concentración de boro a través de la capa de Fe₂B. En contacto con el agente borurante, los átomos de boro penetran en la red de hierro por termodifusión para formar una solución sólida saturada. Transcurrido un tiempo superior al tiempo de incubación del boruro $t_0^{Fe_2B}$,

comienza a formarse la capa Fe₂B, que se hace continua y más compacta tras un tiempo de tratamiento prolongado. C_{ads} se refiere al contenido de boro activo adsorbido en la superficie del sustrato, C_{up}^{Fe₂B} denota la concentración superior de boro en la fase Fe₂B (= 9 wt.%)

B), $C_{low}^{Fe_2B}$ es la concentración inferior de boro en la fase Fe_2B ($= 8.83 \text{ wt.\% B}$) y $x(t) = u$ representa el espesor de la capa de Fe_2B . Los valores de concentración en la superficie e interface son presentan un rango de concentración muy estrecho (de aproximadamente 1 at.% B), tal y como informaron Brakman et al. (1989). El término C_0 ($= 35 \times 10^{-4} \text{ wt.\% B}$) representa el límite de solubilidad del boro dentro del sustrato que puede despreciarse.

Las condiciones iniciales y de frontera se expresan de la siguiente manera:

Condición inicial:

$$C_{Fe_2B}(x, t_u = 0) = C_0 = 35 \times 10^{-4} \text{ wt.\% B.} \quad (5)$$

Condiciones a la frontera:

$$\begin{aligned} C_{Fe_2B}(x = u_0 \approx 0, t_u = t_0^{Fe_2B}) &= C_{up}^{Fe_2B} \\ &= 9 \text{ wt.\% B, for } C_{ads} > 8.83 \text{ wt.\% B,} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} C_{Fe_2B}(x = u, t_u = t_u) &= C_{low}^{Fe_2B} \\ &= 8.83 \text{ wt.\% B, for } C_{ads} < 8.83 \text{ wt.\% B.} \end{aligned} \quad (7)$$

El parámetro ' u_0 ' denota un recubrimiento fundamental Fe_2B (m) que termina en el punto de aparición de los primeros boruros de hierro siguiendo una duración característica específica de los boruros.

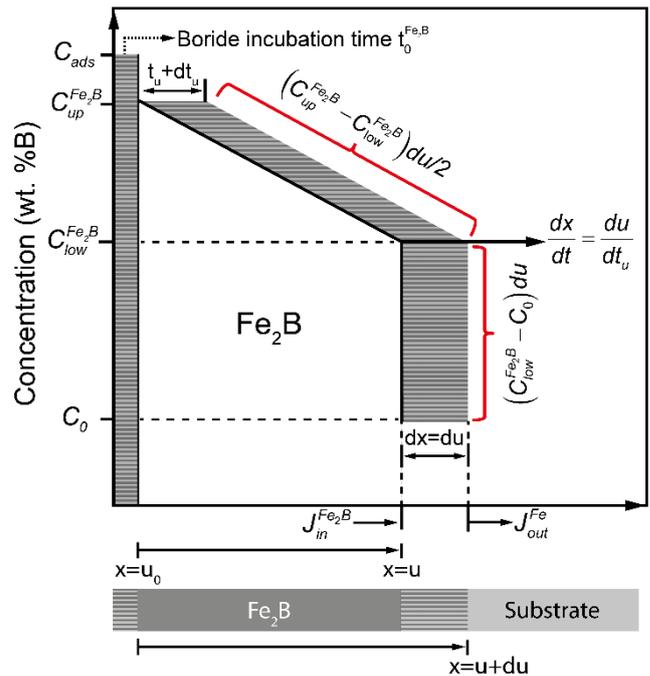


Figura 6. Ilustración gráfica del perfil de concentración de boro a través de la capa de Fe_2B capa. Fuente: Elaboración propia.

El perfil de concentración de boro se describe mediante la segunda ley de Fick como sigue:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial t_u} = D_{Fe_2B} \frac{\partial^2 C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x^2}. \quad (8)$$

Donde el coeficiente de difusión del boro sólo depende de la temperatura de borurización. Es posible obtener la expresión del perfil de concentración de boro a través de la capa de Fe_2B utilizando el desarrollo en serie de Taylor:

$$\begin{aligned} C_{Fe_2B}(x, t_u) &= C_{Fe_2B}(a, t_u) + \left. \frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x} \right|_{x=a} (x - a) \\ &+ \left. \frac{\partial^2 C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x^2} \right|_{x=a} \frac{(x - a)^2}{2!}. \end{aligned} \quad (9)$$

Las concentraciones de boro de la Figura 6 ($C_{up}^{Fe_2B}$, $C_{low}^{Fe_2B}$ y C_0) permanecen constantes y están determinadas por el diagrama de fases, mencionado en la Figura 2. Bajo estas condiciones específicas, la ecuación de conservación de la masa en la interfaz de crecimiento Fe_2B /sustrato se expresa como:

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{dx}{dt_u} \right) \Big|_{x=u} \\
 &= J_{in}^{Fe_2B}(x) \Big|_{x=u} - J_{out}^{Fe}(x) \Big|_{x=u+du} \\
 &= -D_{Fe_2B} \left(\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x} \right) \Big|_{x=u} \\
 & \quad - \left(-D_{Fe} \left(\frac{\partial C_{Fe}(x, t_u)}{\partial x} \right) \Big|_{x=u+du} \right).
 \end{aligned} \tag{11}$$

Donde $t_u (= t - t_0^{Fe_2B})$ (s) es el tiempo efectivo de formación de la fase, el cual está en términos del tiempo de tratamiento t (s) y $t_0^{Fe_2B}$ (s) el tiempo de característico de incubación del boruro de hierro. Asimismo, $J_{in}^{Fe_2B}(x, t_u)$ (átomos/m².s) representa el flujo entrante de boro en la fase Fe₂B y $J_{in}^{Fe_2B}(x, t_u)$ se refiere al flujo saliente en el sustrato (átomos/m².s). D_{Fe_2B} se refiere al coeficiente de difusión del boro en la fase Fe₂B (m²/s) y D_{Fe} se refiere al coeficiente de difusión en el sustrato (m²/s). En particular, los coeficientes de difusión de la Ecuación (11) son independientes de la concentración. Por lo tanto, existen métodos directos para abordar el problema de las diversas condiciones en la frontera. En particular, no hay flujo de boro desde el recubrimiento superficial Fe₂B al sustrato como se indica en la Figura 6, que ilustra el perfil de concentración de boro para este sistema. El espesor de la capa borurada se especifica como u (m). Reescribiendo la Ecuación (11), se tiene:

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{dx}{dt_u} \right) \Big|_{x=u} \\
 &= -D_{Fe_2B} \left(\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x} \right) \Big|_{x=u}.
 \end{aligned} \tag{12}$$

Multiplicando ambos lados de la Ecuación (12) por $\partial x / \partial t_u$ se tiene:

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial t_u} \right) \Big|_{x=u} \\
 &= -\frac{1}{D_{Fe_2B}} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{du}{dt_u} \right)^2.
 \end{aligned} \tag{13}$$

Combinando la Ecuación (13) y la Ecuación (8), se obtiene:

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{\partial^2 C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x^2} \right) \Big|_{x=u} \\
 &= -\frac{1}{D_{Fe_2B}^2} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{du}{dt_u} \right)^2.
 \end{aligned} \tag{14}$$

También la Ecuación (12), se puede expresar como:

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x} \right) \Big|_{x=u} \\
 &= -\frac{1}{D_{Fe_2B}} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{du}{dt_u} \right).
 \end{aligned} \tag{15}$$

Ahora, sustituyendo las Ecuaciones (14) y (15) en la Ecuación (10)

$$\begin{aligned}
 C_{Fe_2B}(x, t_u) &= C_{low}^{Fe_2B} \\
 & - \frac{1}{D_{Fe_2B}} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{du}{dt_u} \right) (x-u) \\
 & - \frac{1}{D_{Fe_2B}^2} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{du}{dt_u} \right)^2 \frac{(x-u)^2}{2}.
 \end{aligned} \tag{16}$$

Aplicando la condición a la frontera de la Ecuación (6), se tiene:

$$\begin{aligned}
 C_{up}^{Fe_2B} &= C_{low}^{Fe_2B} \\
 & + \frac{1}{D_{Fe_2B}} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{du}{dt_u} \right) u \\
 & - \frac{1}{D_{Fe_2B}^2} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{du}{dt_u} \right)^2 \frac{u^2}{2}.
 \end{aligned} \tag{17}$$

Reescribiendo a la Ecuación (17) de la siguiente manera:

$$u \left(\frac{du}{dt_u} \right) - u^2 \frac{1}{2D_{Fe_2B}} \left(\frac{du}{dt_u} \right)^2 = 2D_{Fe_2B} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0} \right). \quad (18)$$

Considerando que:

$$a = \frac{1}{2D_{Fe_2B}}, \quad (19)$$

$$b = 2D_{Fe_2B} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0} \right). \quad (20)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (19) y (20) en la Ecuación (18), obtenemos:

$$u \left(\frac{du}{dt_u} \right) - au^2 \left(\frac{du}{dt_u} \right)^2 = b. \quad (21)$$

La solución de la Ecuación (21) se expresa como:

$$u^2 = -\frac{\sqrt{1-4ab}}{a} t_u + \frac{t_u}{a} + C_1. \quad (22)$$

La constante C_1 se puede determinar considerando que cuando $x = u_0 \approx 0$ para $t_u = t_0^{Fe_2B}$, la Ecuaciones (22), se transforman en:

$$u^2 = (1 - \sqrt{1-4ab}) \left(t_u - t_0^{Fe_2B} / a \right). \quad (23)$$

Ahora, sustituyendo las Ecuaciones (19) y (20) en la Ecuación (23), se llega a lo siguiente:

$$u^2 = 2D_{Fe_2B} (t_u - t_0^{Fe_2B}) \left(1 - \sqrt{1 - 4 \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0} \right)} \right). \quad (24)$$

Reescribiendo la Ecuación (24), se llega a la ley de crecimiento parabólico:

$$u^2 = 4\varepsilon_{Fe_2B}^2 D_{Fe_2B} (t_u - t_0^{Fe_2B}), \quad (25)$$

donde:

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

$$= 9.6 \times 10^{-3}.$$

Resultados

Caracterización microestructural de la capa de boruro (Microscopía Óptica)

La Figura 7, muestra imágenes capturadas de las secciones verticales de muestras boruradas utilizando la técnica de MO. Las fotografías revelan una estructura interna que comprende dos regiones: una capa de boruro en la superficie y una región de matriz debajo de ella. Al examinar la formación de recubrimientos de boruro en todas las muestras, se observó que los recubrimientos eran continuos en la superficie del material y exhibían espesores homogéneos.

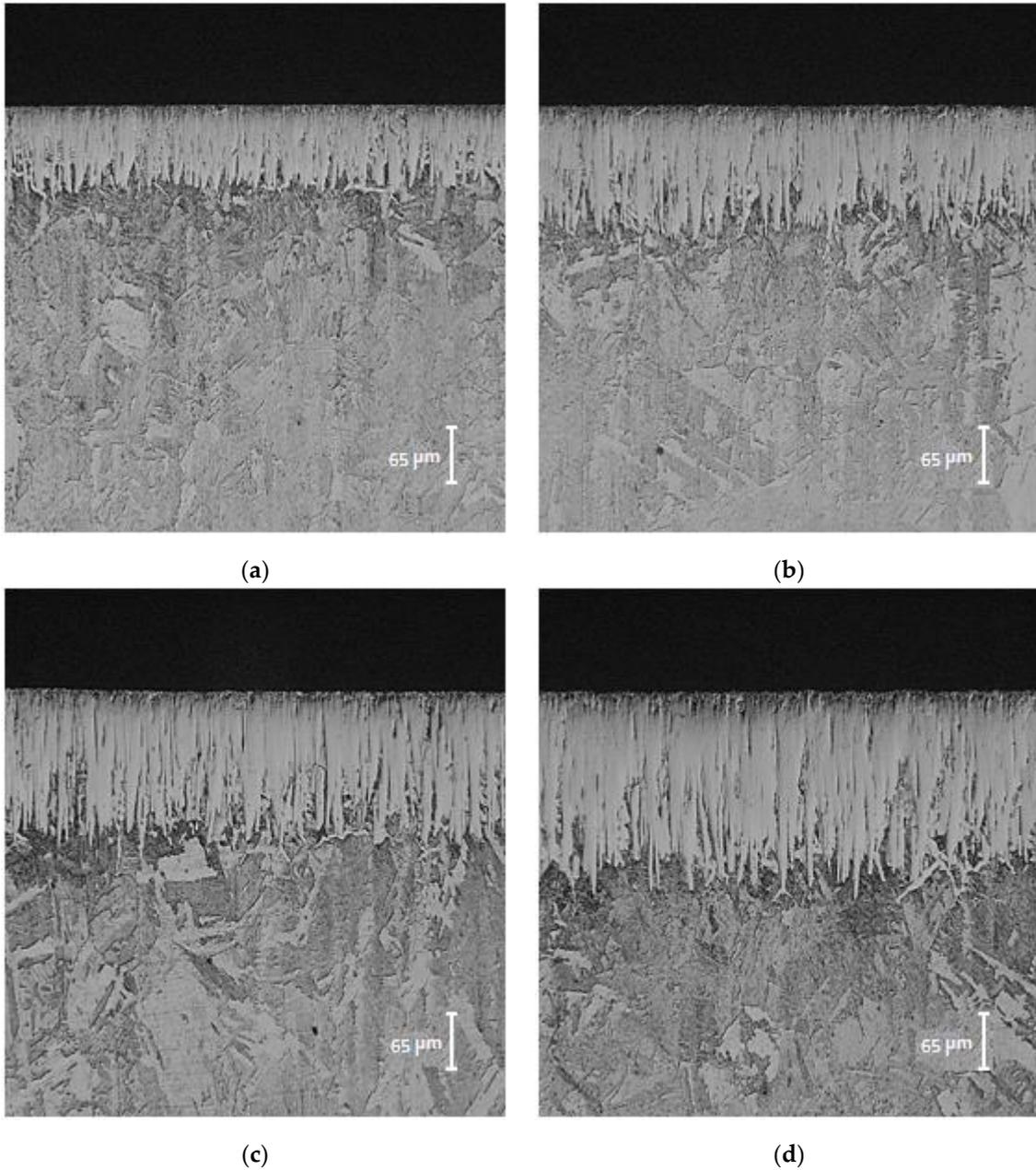


Figura 7. Las imágenes MO muestran vistas transversales de recubrimientos borurados formados sobre acero 35NiCrMo4, calentado a 1273 K durante periodos variables. Las imágenes corresponden a las siguientes duraciones de tratamiento: (a) 2 horas, (b) 4 horas, (c) 6 horas y (d) 8 horas. Fuente: Elaboración propia.

La Figura 8, ilustra que los recubrimientos de boruro presentan una morfología de dientes de sierra y son monofásicas (Fe_2B).

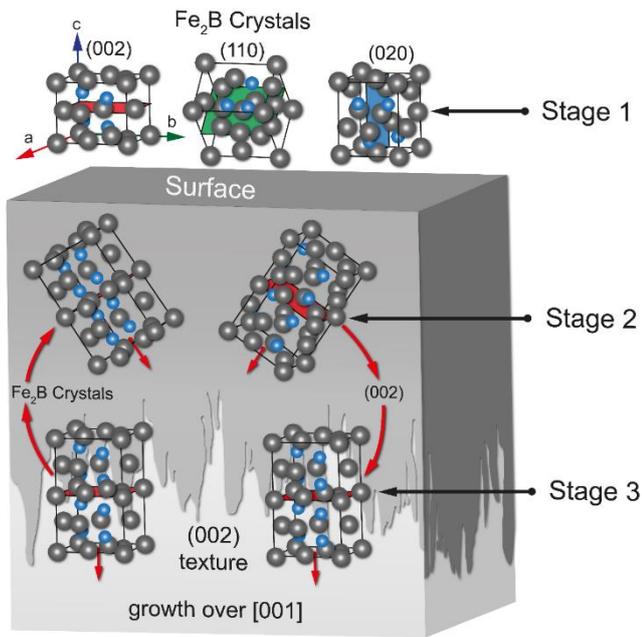


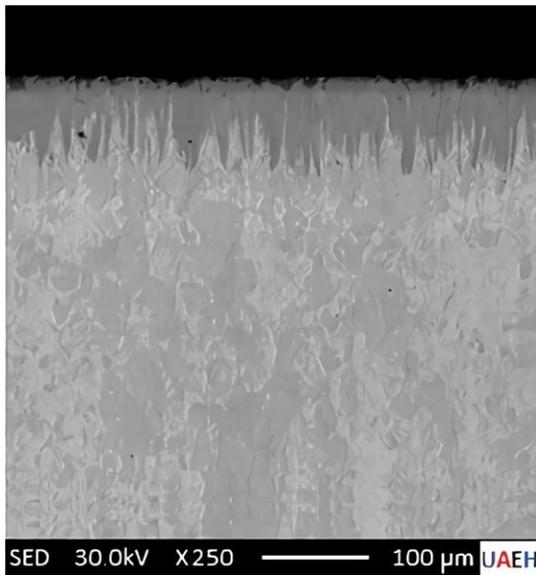
Figura 8. Patrones de difracción de rayos X obtenidos en la superficie del acero 35NiCrMo4 borurado a 1273 K

durante: (a) 2 h y (b) 8 h de tratamiento. Fuente: Elaboración propia. Fuente: Elaboración propia.

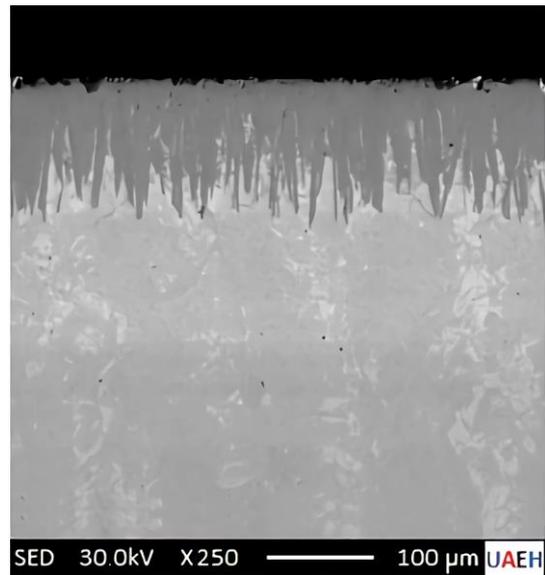
En la red tetragonal de la fase Fe₂B, la densidad atómica del boro es mayor a lo largo de la dirección cristalográfica [001] (ver Figura 8), que es perpendicular a la superficie de la muestra. Esta dirección facilita la difusión del boro en la red, convirtiéndola en la dirección de crecimiento preferida para los cristales de Fe₂B. En consecuencia, los cristales presentan una morfología de dientes de sierra en la interfaz de crecimiento (Fe₂B/sustrato), como lo reportaron Palombarini y Carbuicchio (2004) en aceros de baja aleación.

Caracterización microestructural de la capa de boruro (Microscopía Electrónica de Barrido)

En la Figura 9, se presentan micrografías MEB de las secciones transversales de las muestras boruradas utilizando diversos parámetros de procesamiento.



(a)



(b)

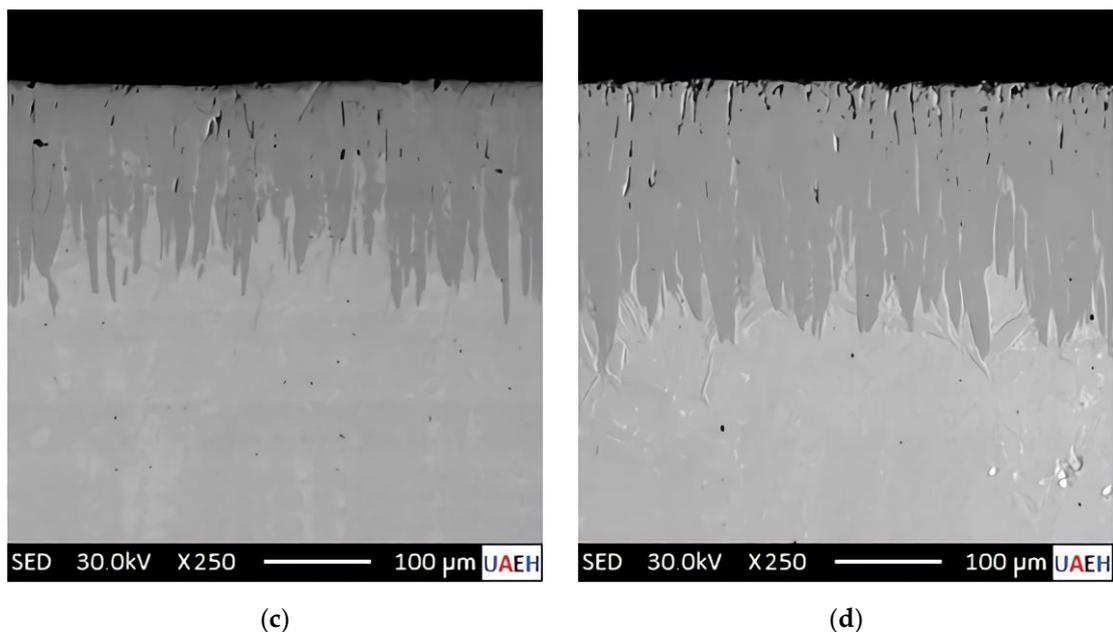


Figura 9. Fuente: *Elaboración propia*. Micrografías ópticas de recubrimientos de dihierro boronizado desarrollados sobre la superficie de acero 35NiCrMo4, obtenidas a una temperatura máxima de 1273 K, con diferentes duraciones de exposición: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h, y (d) 8 h. Fuente: *Elaboración propia*.

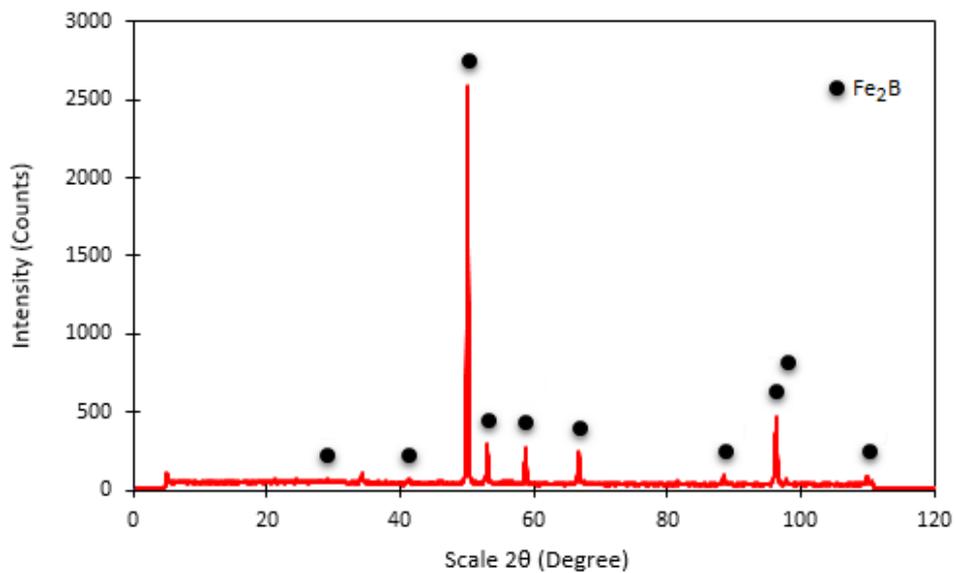
Al examinar las fotografías de las microestructuras tomadas de las secciones transversales de las muestras endurecidas se observa una diferencia de contraste entre los recubrimientos en la región en la que se produce la formación de la monocapa (Fe_2B) y el sustrato (Fe). Esto es atribuido a que la fase Fe_2B tiene una concentración atómica de boro en solución sólida de 9 wt.% B y una densidad $\rho_{Fe_2B} = 7430 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, tal y como se ha expresado en estudios anteriores (Campos-Silva et al. 2023). Tras examinar las fotografías de la microestructura de todas las muestras de este estudio y considerar esta situación, puede deducirse que los recubrimientos de boruro están formados únicamente por la fase Fe_2B . Esta conclusión se ve corroborada por el análisis DRX de la siguiente subsección.

Caracterización química (DRC, EDS)

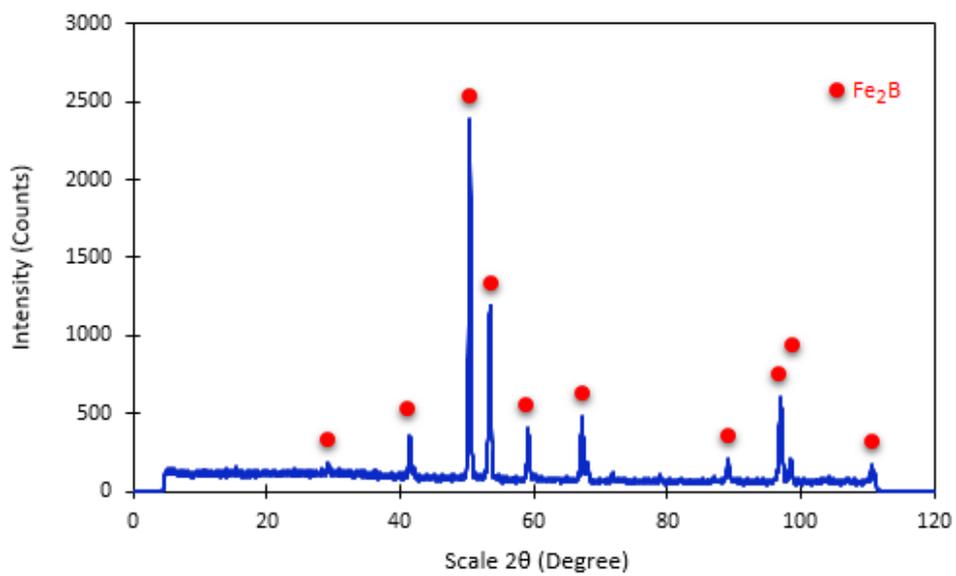
Se realizaron análisis de difracción de rayos X en muestras boruradas para determinar la fase o fases que

forman la capa de boruro. El hecho de que la capa de boruro tenga una estructura monofásica o multifásica puede afectar a las propiedades tribológicas, mecánicas y de adhesión del material borurado. Los patrones de DRX obtenidos del análisis de las muestras tratadas a la temperatura de 1273 K para tiempos de 2 h, 6 h y 8 h se representan en la Figura 10. Basándose en los resultados del análisis, se determinó que la capa de boruro tenía una estructura monofásica (Fe_2B). Según los resultados obtenidos en la Figura 10, los picos obtenidos en el ángulo de difracción de 52 grados representan los tres valores de intensidad más altos para la fase Fe_2B .

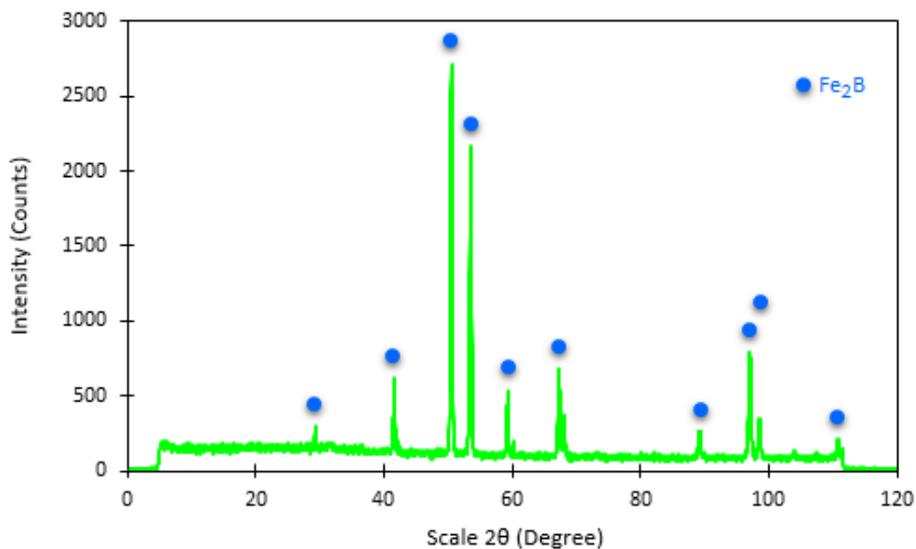
Estos picos son visibles en los patrones de DRX de todas las muestras analizadas. Estos resultados refuerzan la presencia de la fase Fe_2B en los recubrimientos. La idea de la formación de una estructura de capa monofásica, expresada en los resultados del examen microestructural de las Secciones anteriores, fueron confirmadas por los datos del análisis DRX.



(a)



(b)

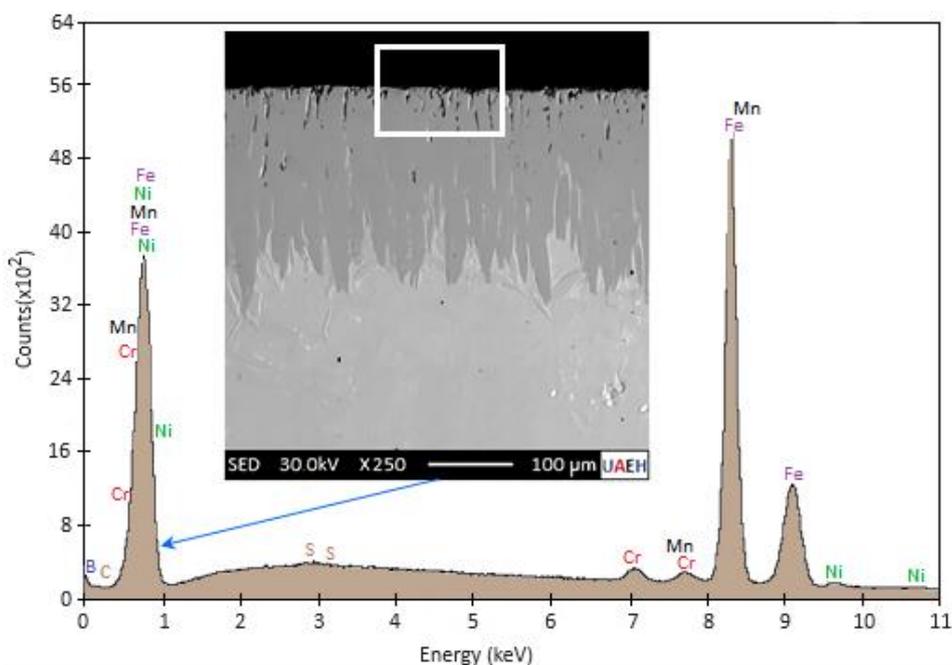


(c)

Figura 10. Se obtuvieron patrones de difracción de rayos X en las superficies boruradas del acero 35NiCrMo4 a una temperatura elevada de 1273 K durante tres tiempos distintos de (a) 2 horas, (b) 6 horas y (c) 8 horas. Los patrones de difracción de rayos X obtenidos se analizaron para determinar la fase cristalina presente en el material. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 11, se muestra la sección transversal vertical de una muestra borurada a la temperatura de 1273 K con un tiempo de tratamiento de 8 horas obtenida con MEB y los resultados de los análisis EDS de área. El objetivo de los análisis EDS era determinar la posible presencia de

elementos como Fe y B en la capa de boruro, así como sus concentraciones. El análisis elemental se realizó en un total de dos regiones, en la superficie de la capa de boruro y en la interface de crecimiento.



(a)

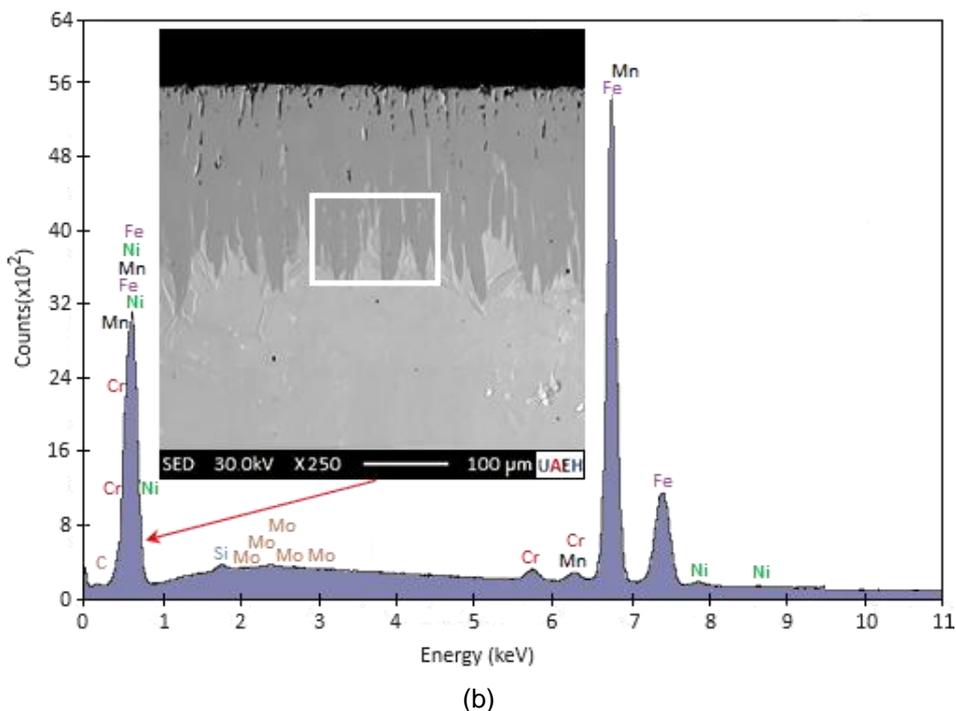


Figura 11. Análisis por Espectroscopia de Electrones Dispersivos (EDS) se realizó en la vista transversal del acero 35NiCrMo4 sometido al proceso de borurización a 1273 K durante 8 horas. Se analizaron dos lugares distintos, concretamente (a) cerca de la superficie de la muestra y (b) cerca de la interfaz de crecimiento Fe₂B/substrato. Fuente: Elaboración propia

Tras la evaluación de los resultados obtenidos en las regiones 1 y 2 en la muestra borurada, se determinó la presencia del elemento B (boro). Está bien establecido que la capa de boruro formada a través de la borurización de aceros no aleados o de baja aleación base hierro pueden contener la fase Fe₂B o bien Fe₂B+FeB. De acuerdo con el diagrama de fases Fe-B (ver Figura 2), las fases Fe₂B y FeB contienen aproximadamente 9%wt. B y 16.23% wt. B, respectivamente (Milinovic et al., 2022). Se determinó que la cantidad de elemento B en la capa de boruro era de alrededor de 8.25% wt. B Si se compara este valor con el porcentaje teórico en peso del elemento B en la fase Fe₂B, queda claro que está relativamente próximo. Debe tenerse en cuenta que el método EDS puede no detectar con precisión elementos con números atómicos bajos, en particular los inferiores a ocho. Como resultado, se concluyó que la capa Fe₂B (fase única) se formó en la superficie del acero 35NiCrMo4 mediante procesos de borurización. Se observa en los resultados que elementos como Si, C y Mo, no son solubles (Davis, 2002; Graf von Matuschka, 1980). Asimismo, se observó que la capa contenía elementos como Cr, Mn y Ni. Como se indica en las bibliografías (Graf von Matuschka, 1980; Hu et al., 2023; Milinovic et al., 2023; Santaella et al., 2023; Chino-Ulloa et al., 2022; Campo-Silva et al., 2023; Ortiz-Domínguez et al., 2024; Brakman et al., 1989;

Martini et al., 2004; Milinovic et al., 2022; Makuch et al., 2006), los recubrimientos de boruro pueden disolver elementos como Cr, Ni y Mn. Observando el cambio en la cantidad de elemento B desde la superficie hasta la matriz (1→2), es evidente que la cantidad de elemento B disminuye hacia la matriz.

Microdureza

Los valores medios de dureza de la capa de boruro y de las regiones de la matriz se obtuvieron mediante mediciones de microdureza Vickers realizadas en las secciones transversales de las muestras tras la borurización (Figura 12). Se evaluó el efecto de los parámetros de tratamiento sobre los valores de dureza. Los recubrimientos de la superficie de las muestras presentan una estructura monofásica y, según la bibliografía, la dureza de una capa monofásica de boruro compuesta únicamente por la fase Fe₂B puede alcanzar aproximadamente 1800-2000 HV (Turkmen y Yalamac, 2022). El examen de los resultados de las mediciones reveló que los materiales borurados presentaban una elevada dureza superficial, atribuible a la formación de la capa de boruro en su superficie.

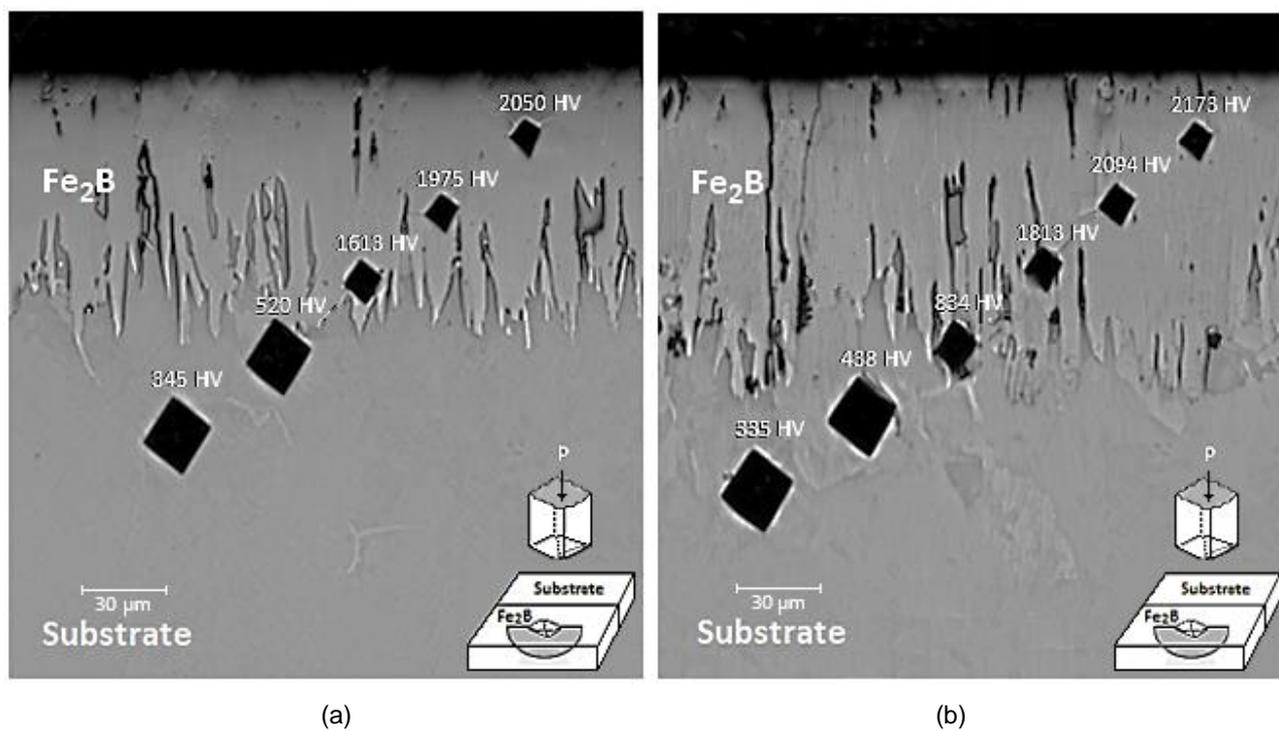


Figura 12. Perfiles de dureza Vickers a lo largo de los recubrimientos endurecidos por borurización para dos muestras boruradas de acero 35NiCrMo4 durante: (a) 2 h a 1273 K y (b) 4 h a 1223 K. La carga aplicada fue de 98.1×10^{-2} N. Fuente: Elaboración propia.

Los valores medios de dureza de la superficie de la capa de las muestras 12(a) y (b) se determinaron en 2050 HV y 2173 HV, respectivamente. Es evidente que los valores de dureza de los recubrimientos se incrementan al aumentar el tiempo y la temperatura de borurización. Al examinar los valores de dureza obtenidos en la región de la matriz, es evidente que el valor medio de dureza es de 340 HV. Esto indica que el proceso de borurización aumenta la dureza superficial del material 35NiCrMo4 en aproximadamente 6.2 veces. Diferentes estudios (Genel et al., 2003; Ucar et al., 2012) han establecido que los valores de dureza de los boruros de hierro se ven afectados principalmente por los siguientes parámetros: esfuerzos residuales térmicos, la temperatura, el tiempo de tratamiento, la composición química del sustrato y el grado de anisotropía de la capa de boruro.

Pruebas de adherencia de capa mediante indentación Rockwell-C

Los ensayos tribológicos son necesarios para evaluar la adherencia de la capa borurada al sustrato. En la Figura 13, se presentan las diferentes configuraciones de la calidad de la adherencia (HF1-HF6) con las que se comparó el daño de la capa de boruro. Normalmente, se considera que la cohesión de la capa de boruro es suficiente para las configuraciones HF1-HF4, mientras que las configuraciones HF5 y HF6 se consideran insuficientes. Los cráteres obtenidos en los ensayos se compararon con la norma 3198 aprobada por la Asociación de Ingenieros Alemanes (Verein Deutscher Ingenieure Normen) (VDI 3198, 1991).

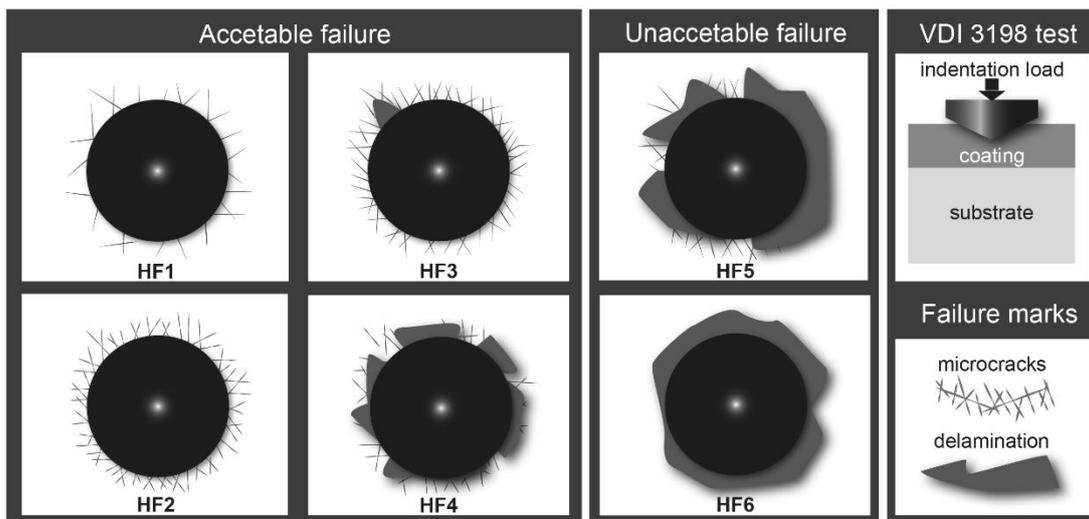
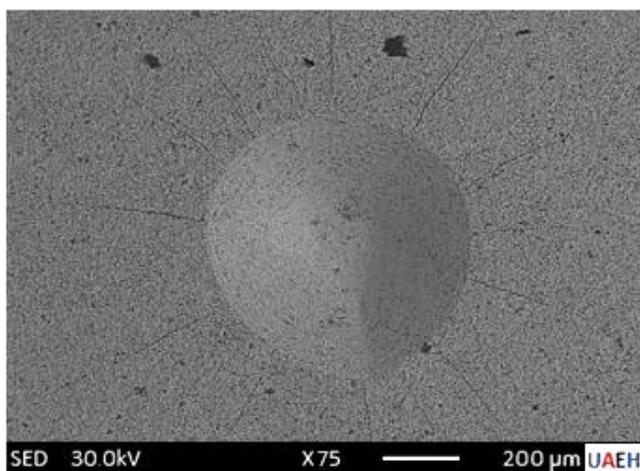
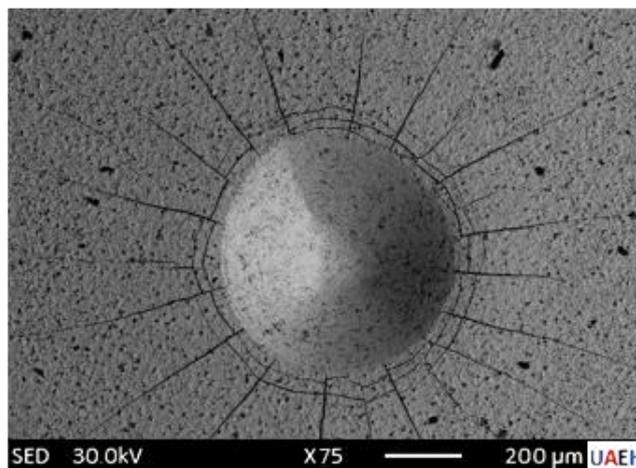


Figura 13. Se utilizan diferentes configuraciones de calidad de resistencia cohesiva para determinar la cohesión de los recubrimientos Fe_2B adheridos a la aleación metálica, determinada mediante el ensayo de indentación Daimler-Benz Rockwell-C. Fuente: Elaboración propia.

Por lo tanto, las pruebas de cohesión Daimler-Benz se realizaron en las superficies de los aceros 35NiCrMo4 tratados durante 8 h a 1123 y 1273 K. En la Figura 14, se muestran las imágenes de MEB de los dos cráteres dejados por el penetrador aplicado en las superficies de las muestras tratadas. En la Figura 14a, no se observó delaminación en la superficie del cráter de la muestra borurada a 1123 K durante 2 h. Sólo reveló la presencia de grietas radiales que emergían de la periferia del cráter y satisfacía la categoría HF1. En la Figura 14b, se observó delaminación en la periferia del cráter con grietas radiales producidas en la superficie endurecida de la muestra después de 8 h a 1273 K. La calidad cohesiva de la capa de Fe_2B al sustrato obtenida a 1273 K durante 8 h cumple con la categoría HF4 aceptable.



(a)



(b)

Figura 14. Micrografías MEB que muestran indentaciones de la prueba de adherencia VDI en superficies de acero 35NiCrMo4 boruradas para: (a) 2 h a 1123 K y (b) 8 h a 1273 K. Fuente: Elaboración propia.

Según los resultados de la bibliografía (VDI 3198, 1991), la cohesión interfacial de los recubrimientos borurados está estrechamente relacionada con la composición de la fase en términos de relación entre el espesor de la capa Fe_2B y depende también de la temperatura de tratamiento. En el presente trabajo, Kayali y Kara (2021) obtuvieron resultados similares. Los recubrimientos de Fe_2B formados sobre la superficie del acero Hardox-450 se probaron mediante el ensayo de cohesión Daimler-Benz. El resultado mostró la mejor cohesión interfacial de los recubrimientos de boruro formados a 1123 K durante

2 h correspondientes a la categoría HF1 en comparación con las producidos a 1223 K durante 6 h que se relacionaron con la inaceptable categoría HF5.

Coeficiente de fricción

La Figura 15, muestra la variación del coeficiente de fricción con respecto a la distancia de deslizamiento en la superficie de las muestras sin tratar y tratadas con boro a 1273 K durante 2, 6 y 8 horas. El comportamiento tribológico de las cuatro superficies en condiciones secas se evaluó presionando un penetrador de diamante sobre las superficies ensayadas. Los resultados indican una diferencia significativa en los coeficientes de fricción entre las tres superficies boruradas y el sustrato, debido a la formación de una capa dura de boro en la superficie de las muestras boruradas. El coeficiente medio de fricción de las superficies boruradas a la temperatura de 1273 K

osciló entre 0.283 para 8 horas, 0.371 para 6 horas y 0.397 para 2 horas, mientras que el del sustrato no tratado se registró alrededor de 0.756. El estudio comparó además los resultados con la bibliografía publicada anteriormente, y los resultados coincidieron con los datos comunicados por otros autores, independientemente de las condiciones de tratamiento. Los valores del coeficiente de fricción obtenidos en este trabajo para el acero 35NiCrMo4 son muy comparables con los datos de la bibliografía. Por ejemplo, Selçuk et al. (2003) han obtenido valores de coeficiente de fricción variable que oscilan entre 0.36 y 0.62 en aceros al carbono. Venkataraman y Sundararajan (1985) han investigado la resistencia al desgaste de un acero de medio carbono borurado y han encontrado un valor de coeficiente de fricción entre 0.3 y 0.5 dependiendo de la velocidad de deslizamiento.

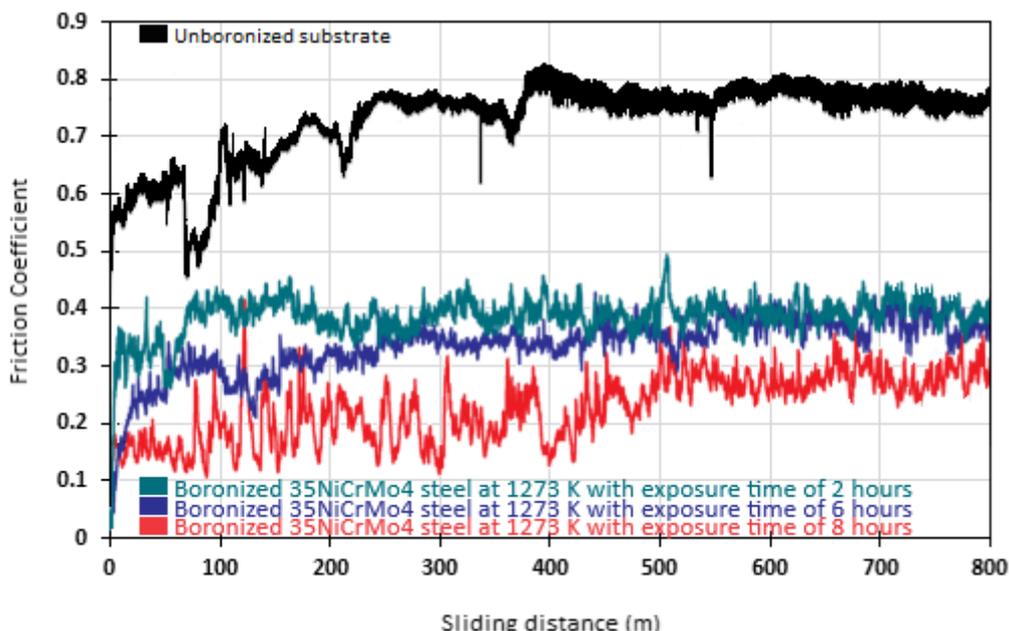


Figura 15. Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento L en los ensayos de desgaste del acero 35NiCrMo4: en el estado inicial (sustrato), después de 2 horas, 6 horas y 8 horas de tratamiento para la temperatura de tratamiento de 1273 K. Fuente: Elaboración propia.

Evaluación de la energía de activación del boro para el acero 35NiCrMo4

Para calcular los coeficientes de difusión del boro se requirió de la determinación de las constantes de crecimiento parabólico experimentales y las Ecuaciones (25) y (26), como se indica en la Tabla 1. Las pendientes de las curvas que representan la relación entre el espesor del recubrimiento al cuadrado y el tiempo de exposición (véase la Figura 16). En particular, los periodos de

incubación se mantuvieron similares en toda la gama de temperaturas elegidas.

Tabla 1. Constantes cinéticas experimentales en la interfase de crecimiento (recubrimiento Fe₂B/sustrato) con la presencia de tiempos de incubación. Fuente: Elaboración propia.

Temperaturas de tratamiento	Constante $\epsilon_{Fe_2B}^2$	Constante cinética de crecimiento $4\epsilon_{Fe_2B}^2 D_{Fe_2B}$	Diffusion coefficient D_{Fe_2B}	Tiempo de incubación $t_0^{Fe_2B}$
T (K)	(sin unidades)	(m ² ·s ⁻¹)	(m ² ·s ⁻¹)	(s)
1123	9.6309931×10 ⁻³	1.5019×10 ⁻¹³	3.8988×10 ⁻¹²	2052.9652
1173		3.6266×10 ⁻¹³	9.4140×10 ⁻¹²	2052.9889
1223		8.1478×10 ⁻¹³	2.1150×10 ⁻¹¹	2052.9943
1273		1.7177×10 ⁻¹²	4.4590×10 ⁻¹¹	2052.9487

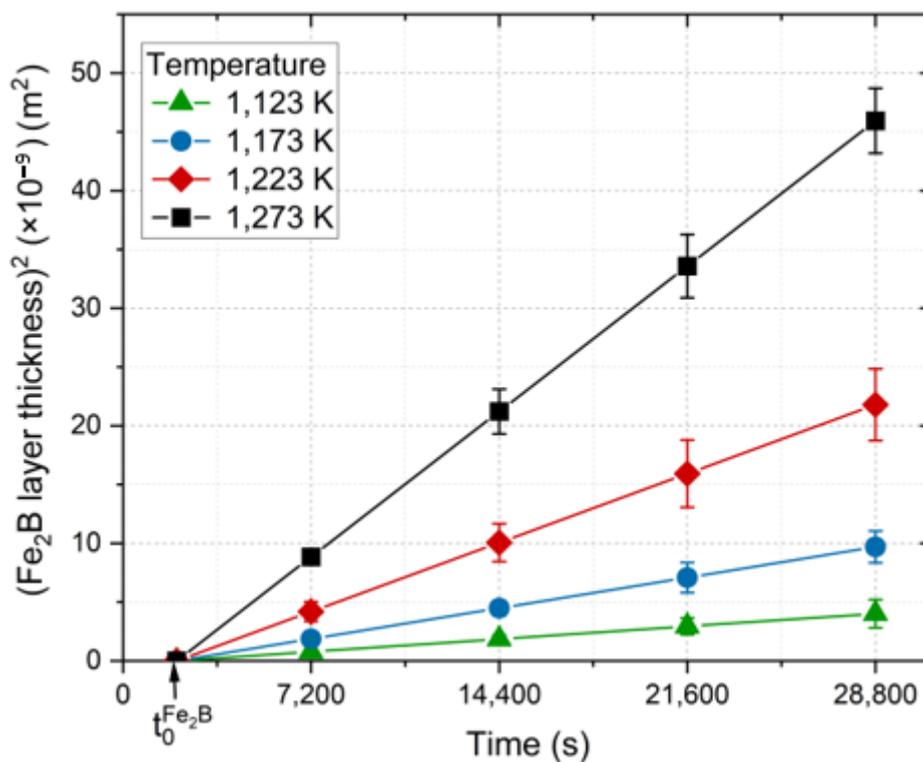


Figure 16. Proporciona información sobre el espesor al cuadrado u^2 de la capa Fe₂B formada en la superficie del acero 35NiCrMo4. El gráfico muestra la correlación entre el tiempo y las temperaturas de tratamiento. Fuente: Elaboración propia.

Con diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento, los recubrimientos de boruro formados en la superficie del acero 35NiCrMo4 cambiaron de 27.806 a 214.35 μm . La relación entre el espesor de los recubrimientos con el tiempo y la temperatura se muestra en la Figura 17. El espesor del recubrimiento borurado aumenta con el incremento del tiempo y la temperatura de tratamiento (Zong et al., 2022).

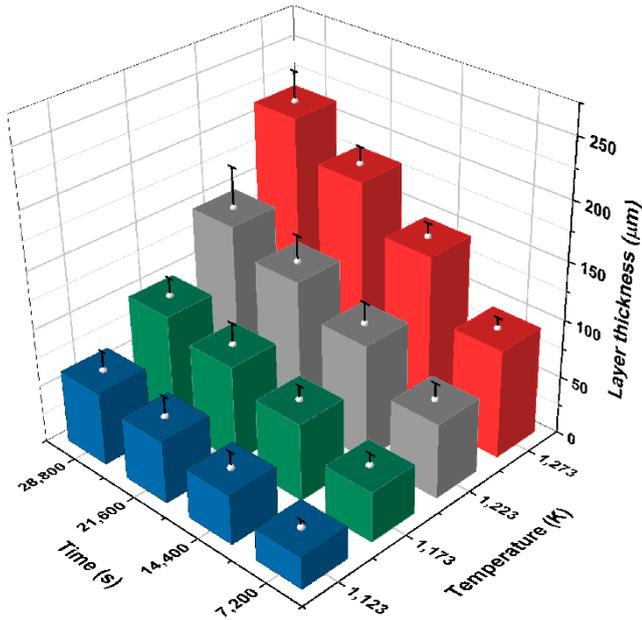


Figura 17. El valor del espesor de capa borurada varía con respecto al tiempo y la temperatura de tratamiento. Fuente: Elaboración propia.

De la Tabla 1, los coeficientes de difusión (D_{Fe_2B}) se ajustaron a la relación de Arrhenius (Kavali y Kara, 2021), como se muestra en la Figura 18.

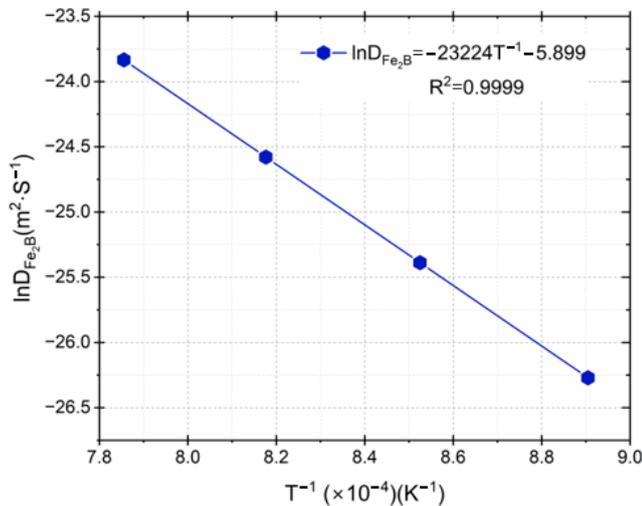


Figure 18. Relación de Arrhenius entre la difusividad estimada del boro en la fase Fe_2B y la temperatura del proceso. Fuente: Elaboración propia.

La Ecuación (27) representa al coeficiente de difusión del boro en la fase Fe_2B , la cual se obtuvo mediante una regresión lineal a partir de los datos de la Figura 18, de la siguiente manera:

$$D_{Fe_2B} = 3.7355 \times 10^{-3} \exp(-193 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT), \quad (27)$$

donde $R (= 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})$ es la constante universal de los gases ideales y T corresponde a la temperatura. La Figura 18 representa $\ln D_{Fe_2B}$ frente a la inversa de la temperatura; la pendiente obtenida permite asociarla con el valor mínimo de energía del boro en Fe_2B para el acero 35NiCrMo4 que es igual a $193 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La Tabla 2 compara el valor de la energía de activación del boro estimada en el presente trabajo con los reportados para algunos aceros borurados (Kavali y Kara, 2021; Zong et al., 2022; Turqçkmen y Yalamac, 2018; Ruiz et al. 2021; Makuch et al., 2021; Uslu et al., 2007; Ortiz-Domínguez et al., 2017).

Tabla 2. Comparación de los valores de energía de activación del boro de este trabajo con los datos de la bibliografía.

Acero	Energía de activación Q (kJ·mol ⁻¹)	Método	Referencias
Hardox-450	157.9	Ley de crecimiento parabólico	(Kavali y Kara, 2021)
AISI 9840	193.08	Modelo de difusión	Ortiz-Domínguez et al., 2017
AISI 1018	91.20-155.2	Ley de crecimiento parabólico	(Türkmen y Yalamaç, 2018)
Aleación Nimonic 80A	190.93	Modelo de difusión	(Makuch et al., 2021)
X65Cr14 martensitic	206.53	Ley de crecimiento parabólico	(Zong et al., 2022)
AISI P20	200.0	Ley de crecimiento parabólico	(Uslu et al., 2007)
SAE 1020	183.15	Ley de crecimiento parabólico	(Türkmen y Yalamaç, 2018)
35NiCrMo4	193.0	Modelo de difusión	Presente estudio

En la Figura 19, se muestran las imágenes obtenidas a través de MEB de las vistas transversales de muestras tratadas con dos condiciones de borurización. La Tabla 3, contiene a los espesores de capa determinados experimentalmente a 1323 K durante 1.5 h y 2.5 h, los

calculados fueron determinados con la Ecuación (25). Los espesores estimados de los recubrimientos de Fe₂B concordaron con los datos experimentales.

Tabla 3. Datos experimentales de los espesores de capa producidos a 1323 K durante 1.5 h y 2.5 h comparados con los valores calculados con la Ecuación (25) para $C_{up}^{Fe_2B} = 9 \text{ wt. \% B}$.

Temperatura T (K)	Tiempo de tratamiento (s)	Espesores de capa experimentales (µm)	Espesores de capa calculados con la Ecuación (25) (µm)
1323	5400	102.3 ± 12.9	107.28
	9000	151.7 ± 19.2	154.55

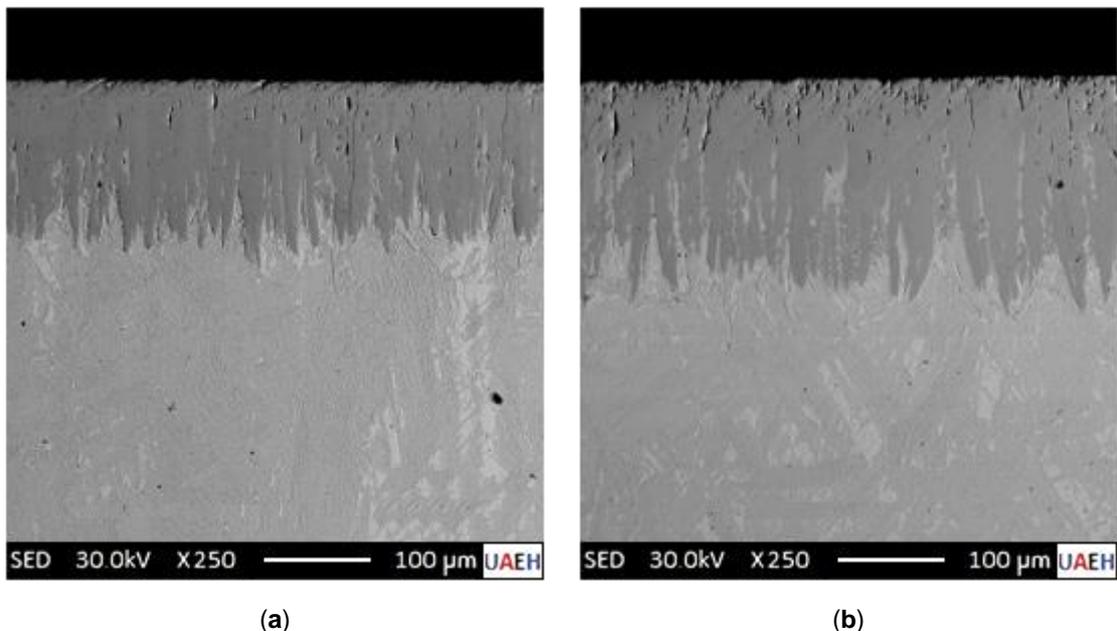


Figura 19. Imágenes MEB de vistas transversales de los recubrimientos borurados formados sobre acero 35NiCrMo4 tratado a la temperatura de 1323 K: (a) 1.5 horas, (b) 2.5 horas. Fuente: Elaboración propia.

Se trazó un isodiagrama de espesores donde la temperatura se expresó en términos del tiempo de exposición $(T = -Q / R \ln(u^2 / 4\epsilon_{Fe_2B}^2 D_0 (t_u - t_0^{Fe_2B})))$, como se muestra en la Figura 20. Este diagrama de contorno puede utilizarse como una potente herramienta para seleccionar el valor óptimo del espesor de la capa de Fe₂B en relación con las aplicaciones potenciales del acero 35NiCrMo4 borurado para aplicaciones industriales.

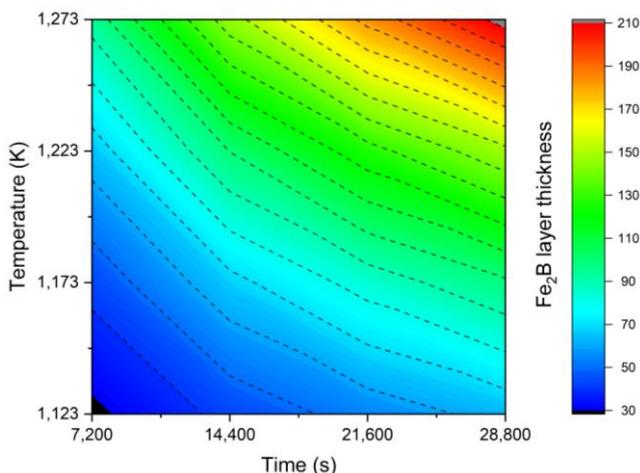


Figura 20. Gráfico de contorno del espesor de la capa de Fe₂B en función de los parámetros de borurización. Fuente: Elaboración propia.

Análisis ANOVA

La técnica de análisis de varianza (ANOVA) también conocida como análisis factorial y desarrollada por Fisher en 1930, constituye la herramienta básica para el estudio del efecto de uno o más factores (cada uno con dos o más niveles) sobre la media de una variable continua. Es por lo tanto el test estadístico a emplear cuando se desea comparar las medias de dos o más grupos. Esta técnica puede generalizarse también para estudiar los posibles efectos de los factores sobre la varianza de una variable. La hipótesis nula de la que parten los diferentes tipos de ANOVA es que la media de la variable estudiada es la misma en los diferentes grupos, en contraposición a la hipótesis alternativa de que al menos dos medias difieren de forma significativa. ANOVA permite comparar múltiples medias, pero lo hace mediante el estudio de las varianzas. Para nuestro análisis consideramos dos factores como lo es el tiempo (t) (7200, 14400, 21600, 28800 s) y la temperatura de tratamiento (T) (1123, 1173, 1223 y 1273 K) para establecer el impacto en el crecimiento del espesor de la capa Fe₂B en el acero 35NiCrMo4 borurado. Debido a que ambos factores tienen 4 niveles se utilizó el diseño de experimento factorial 4x4 predeterminado en el software Minitab (State College, Pennsylvania, EE.UU.). En la hipótesis nula H₀, se considera que no hay efecto significativo de los factores de tiempo y temperatura de tratamiento, así como tampoco de su interacción (txT) sobre el espesor de la capa Fe₂B. Para la hipótesis alternativa H₁, al menos uno de los factores (tiempo o temperatura de

tratamiento) o su interacción (t×T), tienen un efecto significativo en el espesor de la capa Fe₂B.

En la Tabla 4 se presentan los resultados de la evaluación del experimento factorial, en donde los grados de libertad se refieren al número de valores que pueden variar en el análisis, la suma de cuadrados representan una medida de variabilidad total en los datos, los cuadrados principales se refieren a la suma de cuadrados dividida

por los grados de libertad correspondientes, el valor F es la relación entre la variabilidad entre los grupos y la variabilidad dentro de los grupos, la contribución es el porcentaje de variabilidad total por cada factor, y el valor-p es la probabilidad de que las diferencias observadas sean debidas al azar.

Tabla 4. Análisis de variancia para los modelos de regresión. Fuente: Elaboración propia.

Acero borurado	Factor	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados principales	Valor F	Contribución	Valor-p
35NiCrMo4	Temperatura (T)	3	56802	18934	122.36	64.68%	0
	Tiempo (t)	3	24040	8013.3	51.79	27.37%	0
	t×T	9	4504	500.4	3.23	5.13%	0.02
	Error	16	2476	154.7	-	2.82%	-
	Total	31	87821	-	-	100%	-

Como se puede observar en los resultados de análisis ANOVA los valores altos del valor F sugiere que las diferencias observadas entre los grupos no fueron el resultado del azar si no que probablemente son significativas. Finalmente se definió un umbral de significancia estadística $\alpha = 0.05$ y se comparó con los resultados de valor-p y se observó que todos los valores están por debajo del umbral y con esto se concluyó que la probabilidad de que las diferencias sean debidas al azar es bastante baja como para rechazar la hipótesis nula H₀ y aceptar la hipótesis alternativa H₁. Se comprobó que los factores son estadísticamente significativos en la respuesta y se pudo determinar la contribución de cada factor donde la temperatura contribuye con un 64.68%, el tiempo de tratamiento con un 27.37%, la combinación t×T un 5.13% y un error de 2.82% en el espesor de la capa Fe₂B (ver Figura 21).

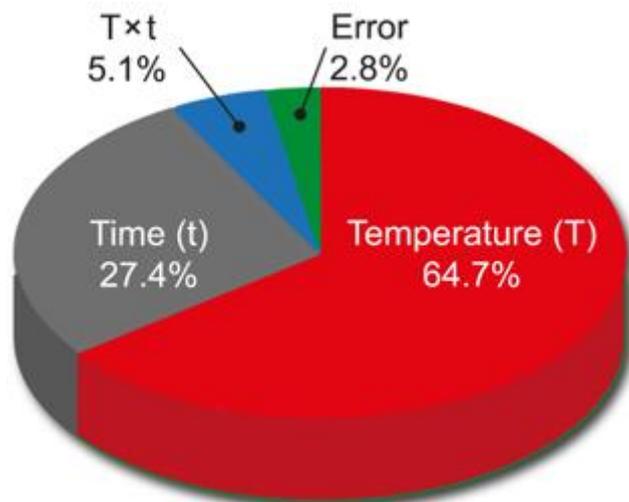


Figura 21. Contribución de los factores en el análisis de variancia para el modelo de regresión. Fuente: Elaboración propia.

Tomando como base los resultados del análisis ANOVA del diseño factorial 4x4 el software pudo determinar un modelo de regresión múltiple para estimar el espesor de la capa Fe₂B con las interacciones de la temperatura (T), el tiempo (t) y la combinación entre ambos t×T, el modelo se expresa como sigue:

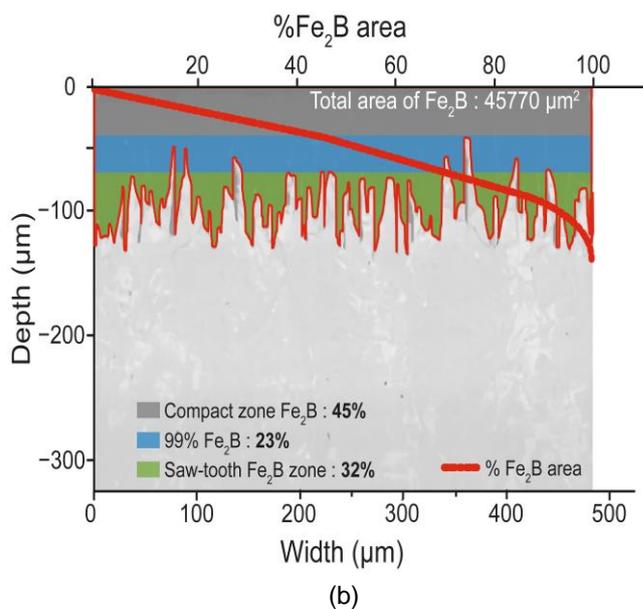
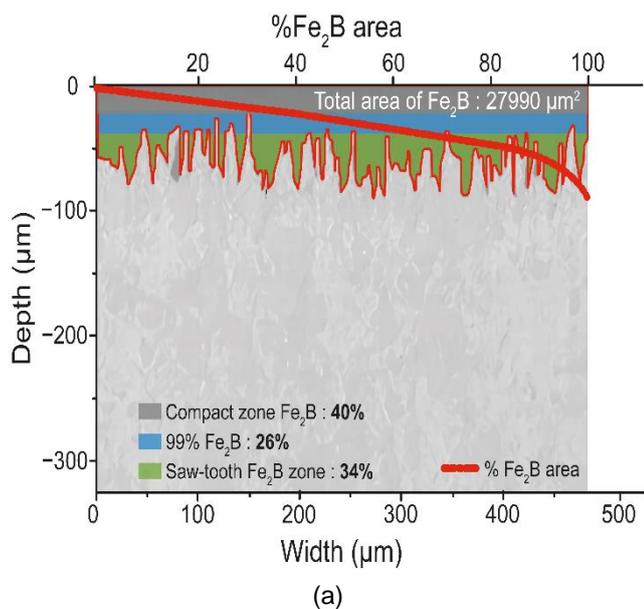
$$u(t, T) = -298 + 0.2798T - 0.02768t + 0.000026(t \times T). \tag{28}$$

Análisis morfológico de las micrografías

Se realizó un análisis digital con ayuda del software Adobe Photoshop versión 24.7 (San José, California, USA) de las micrografías obtenidas por MEB (ver Figura 9) de los frentes de crecimiento de la capa Fe₂B formadas sobre la superficie del acero 35NiCrMo4 para determinar el área total de la fase Fe₂B y el área acumulada en función de la profundidad de penetración (µm). Se observa que los recubrimientos Fe₂B tienen una morfología aserrada, donde el espesor aumenta en función del tiempo y la temperatura. Con ayuda del software MATLAB versión R2024a (Natick, Massachusetts, USA), graficó el porcentaje de área de la fase Fe₂B, el cual se expresa con una línea roja y cuyos valores aparecen en el eje superior (ver Figura 22). Asimismo, se puede apreciar que la variación que existe en la distribución del área con la profundidad de la capa aparece en el eje izquierdo. Mientras que, en el eje inferior, se observa el ancho de la sección analizada en

micrómetros para tener una noción clara del área que se está calculando.

En la Figura 22, se pudieron reconocer tres regiones características de la capa Fe₂B, la primera región esta coloreada de color gris, cual se denominó la zona compacta de la fase Fe₂B y ocupa toda la superficie, en esta región la curva de % de área Fe₂B crece de manera proporcional a la profundidad; la segunda zona detectada esta iluminada con color azul y en esta se pueden observar los puntos más bajos o valles de los dientes de sierra típicos de la fase Fe₂B sin embargo la curva de % de área Fe₂B sigue siendo proporcional a la profundidad debido a la alta concentración de la fase Fe₂B. La tercera región identificada con color verde corresponde a la morfología de dientes de sierra y en esta se observa claramente una distribución de área completamente diferente ya que en esta región la curva de % de área Fe₂B aumenta su valor rápidamente en función de la profundidad.



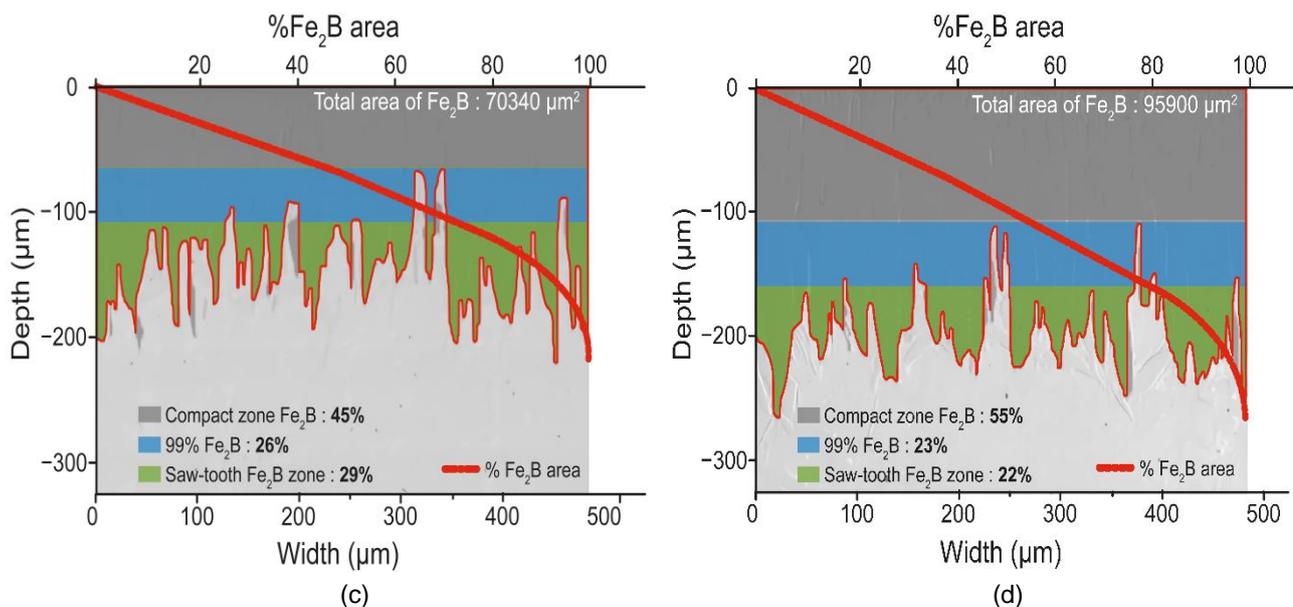


Figura 22. Análisis digital de las micrografías obtenidas por MEB a la temperatura de 1273 K durante periodos variables. Las imágenes corresponden a las siguientes duraciones de tratamiento: (a) 2 horas, (b) 4 horas, (c) 6 horas y (d) 8 horas. Fuente: Elaboración propia.

Discusiones

Cinética de crecimiento de los recubrimientos borurados

En esta sección, analizamos el modelo de difusión de transferencia de masa propuesto para determinar la cinética de crecimiento de los recubrimientos de boro formados sobre la superficie del acero 35NiCrMo4; según el resultado obtenido, se puede apreciar que el valor estimado para la constante interfacial unidimensional

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

$$= 9.6 \times 10^{-3},$$

coincide con otros modelos de transferencia de masa propuestos para estudiar la cinética de crecimiento de la fase Fe₂B [8,26]. Para determinar cómo es posible esta coincidencia, desarrollaremos en serie de Taylor el término de la raíz cuadrada

$$\sqrt{1 - 4 \left(C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} / C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 \right)},$$

considerando sólo hasta el primer orden de la serie de Taylor, de tal manera que se obtiene:

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

≈ 1 - 2(C_{up}^{Fe₂B} - C_{low}^{Fe₂B} / C_{up}^{Fe₂B} + C_{low}^{Fe₂B} - 2C₀) así que la Ecuación (26), se expresa como:

$$\varepsilon_{Fe_2B}^2 = C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B} / C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0,$$

lo cual coincide con los trabajos reportados (Ortiz-Domínguez et

al., 2024; Brak et al., 1989; Martini et al., 2004; Milinovic et al., 2022; Makuch et al., 2006; Turken y Yamalac, 2022; Genel et al., 2003; Ucar et al., 2012; VDI 3189, 1991; Kavali y Kara, 2021; Selcuk et al., 2003; Venkataraman et al., 1985; Zong et al., 2022; Ruiz-Trabolsi et al., 2021; Makuch et al., 2021; Uslu et al., 2007; Ortiz-Domínguez, et al., 2017; Ortiz-Domínguez et al., 2022).

Aunque el modelo de difusión es muy diferente en su planteamiento y solución a los reportados (Ortiz-Domínguez et al., 2024; Brakman et al., 1989; Martini et al., 2004; Milinovic et al., 2022; Makuch et al., 2006; Turken y Yamalac, 2022; Genel et al., 2003; Ucar et al., 2012; VDI 3189, 1991; Kavali y Kara, 2021; Selcuk et al., 2003; Venkataraman et al., 1985; Zong et al., 2022; Ruiz-Trabolsi et al., 2021; Makuch et al., 2021; Uslu et al., 2007; Ortiz-Domínguez, et al., 2017; Ortiz-Domínguez et al., 2022), tenemos una equivalencia entre los modelos matemáticos de transferencia de masa para la cinética de crecimiento de los recubrimientos Fe₂B. El estudio de la cinética de crecimiento de los recubrimientos borurados es esencial en el campo de la metalurgia y la ingeniería de materiales, especialmente en aplicaciones en las que se busca mejorar la resistencia al desgaste, la dureza y otras propiedades mecánicas de los materiales metálicos. Conocer la cinética de crecimiento de los recubrimientos borurados es esencial para optimizar y automatizar el tratamiento superficial, controlar la calidad de los recubrimientos formados y diseñar materiales con propiedades específicas para aplicaciones industriales que requieran resistencia al desgaste y a la corrosión.

Caracterización microestructural de los recubrimientos borurados (MEB)

Las imágenes presentadas en la Figura 9, ilustran las secciones verticales de muestras boruradas, obtenidas mediante MEB. Estas representaciones visuales revelan una estructura interna caracterizada por dos regiones distintas: un recubrimiento de boruro de hierro Fe_2B superficial y una región de matriz subyacente. Al examinar minuciosamente la formación de los recubrimientos de boruro en todas las muestras, se observó que los recubrimientos presentaban una cobertura continua en la superficie del material con un grosor consistente y uniforme. La Figura 9, muestra la morfología monofásica en diente de sierra (Fe_2B) de los recubrimientos borurados. Dentro de la red tetragonal del Fe_2B , la mayor densidad atómica de boro se alinea a lo largo de la dirección cristalográfica [001], que es perpendicular a la superficie de la muestra. Esta orientación facilita la difusión del boro dentro de la red, estableciéndola como la dirección de crecimiento favorecida para los cristales de Fe_2B .

En consecuencia, los cristales manifiestan una morfología de dientes de sierra, notablemente prominente en los boruros de hierro. El desarrollo de esta morfología depende de varios factores, como la presencia de elementos de aleación en el material base, sus concentraciones respectivas, la temperatura del proceso y la duración. Normalmente, los recubrimientos borurados formados durante los procesos de borurización de aceros no aleados y de baja aleación presentan una morfología de dientes de sierra. Esta configuración estructural particular mejora significativamente la interconexión y la adhesión entre el material del sustrato y el recubrimiento borurado. Tras un examen cuidadoso de las fotografías de la microestructura de todas las muestras de este estudio y teniendo en cuenta las circunstancias, se puede deducir que los recubrimientos borurados están compuestos exclusivamente por la fase Fe_2B .

El análisis de DRX presentado en la Sección (Caracterización química (DRX, EDS)) corrobora aún más esta deducción. La determinación del espesor medio de los recubrimientos borurados en las muestras implicó el uso de software de microscopio óptico (Image-Pro Plus 6.3). Para garantizar datos precisos en la evaluación del espesor del recubrimiento borurado, es vital realizar un examen exhaustivo que abarque un número significativo de mediciones de varios segmentos del recubrimiento.

Caracterización química (DRX, EDS)

Se llevaron a cabo análisis de difracción de rayos X en las muestras boruradas para determinar la fase o fases que forman el recubrimiento borurado. El hecho de que el recubrimiento borurado tenga una estructura monofásica o multifásica puede afectar a las propiedades tribológicas, mecánicas y de adherencia del material borurado. En la Figura 10, se muestran los patrones de DRX obtenidos a partir del análisis de tres muestras boruradas a una temperatura de 1273 K durante tres tiempos distintos de 2 h, 6 h y 8 h. Basándose en los resultados del análisis, se determinó que el recubrimiento borurado tenía una estructura monofásica (Fe_2B).

En el análisis por DRX de las muestras correspondientes se utilizó una gama más amplia de ángulos de difracción. Los datos del análisis XRD confirmaron la idea de la formación de una estructura de recubrimiento monofásica, tal y como se expresa en los resultados del examen microestructural de la anterior. En la Figura 9, se muestran las imágenes obtenidas vía MEB de las secciones transversales verticales de las muestras boruradas y los resultados de los análisis EDS realizados en dos regiones. Los análisis EDS tenían como objetivo determinar la posible presencia de elementos como Fe y B en el recubrimiento borurado y sus concentraciones.

Tras evaluar los resultados obtenidos en las regiones 1 y 2 de la muestra (a 1273 K durante 8 h), se determinó la presencia del elemento B. Está bien establecido que el recubrimiento borurado formado mediante la borurización de materiales no aleados o de baja aleación a base de hierro puede contener la fase Fe_2B o Fe_2B+FeB . El diagrama de fases Fe-B muestra que las fases Fe_2B y FeB constan de aproximadamente 9 y 16.4 wt.% B, respectivamente. Se determinó que la cantidad del elemento B en los recubrimientos borurados era de al menos 7.03 y 8.25 wt.% B. Si se comparan estos valores con el porcentaje teórico en peso del elemento B en la fase Fe_2B , queda claro que están relativamente próximos. Debe tenerse en cuenta que el método EDS puede no detectar con precisión elementos con números atómicos bajos, en particular los inferiores a ocho. Como resultado, se concluyó que el recubrimiento Fe_2B se formó en la superficie del acero 35NiCrMo4 mediante procesos de borurización, ya que los valores determinados estaban por debajo de la cantidad de boro en la estructura FeB y más cerca de la cantidad de boro en la estructura Fe_2B .

Prueba de Pin-on-disc (COF)

Los gráficos de la Figura 12 presentan la variación del COF (coeficiente de fricción) observada durante el ensayo de desgaste de las muestras. Los valores del COF se obtuvieron a partir de las fuerzas de fricción registradas sobre la distancia de deslizamiento, calculadas en condiciones de desgaste estacionario (200-800 m). Al analizar los valores iniciales del COF obtenidos tras la prueba de desgaste, se observa que el coeficiente de fricción inicial de la muestra no borurada es aproximadamente 2.2 veces en promedio superior al de la muestra boruradas. El bajo coeficiente de fricción (COF) exhibido por los acros boruradas puede atribuirse a la interacción entre el hierro (Fe) y el boro (B) dentro del recubrimiento borurado y el oxígeno presente en la atmósfera circundante (Ulutan et al., 2010). Se postula que esta disminución observada de la fricción es el resultado de la formación de una película de óxido. En el estudio se observó que los valores iniciales de COF de la muestra borurada eran inferiores a los de la muestra no borurada.

Conclusiones

Este estudio se centró en el estudio de la cinética de crecimiento de los recubrimientos borurados y en la mejora de las propiedades superficiales del acero 35NiCrMo4, comúnmente empleado en la fabricación de partes mecánicas de maquinaria en general, como elementos de sujeción o transmisión de movimiento (ejes, flechas, engranes de baja velocidad, sinfines, catarinas, pernos, tornillería de alta resistencia, cuerpos de máquina, barras de torsión, etc.), mediante el tratamiento de borurización. El recubrimiento de boruro formado en la superficie del acero 35NiCrMo4 borurado con una mezcla rica en boro comercial se examinó en detalle en términos de propiedades microestructurales, químicas, mecánicas y tribológicas. Los procesos de borurización se llevaron a cabo a temperaturas entre 1123 y 1273 K, con 2, 4, 6 y 8 h de tratamiento. A continuación, se enumeran los principales resultados:

- Como resultado de los procesos de borurización, se observó la formación de una capa de boruro monofásico (Fe_2B) con morfología de dientes de sierra, homogéneamente distribuida en la superficie del material del sustrato. El mayor espesor de capa de boruro se obtuvo en la muestra borurada a 1273 K durante 8 horas. Se determinó que el espesor de la capa aumentaba con el incremento de la temperatura y el tiempo de proceso. Los análisis XRD y EDS confirmaron

que las capas de boruro tienen una estructura monofásica (Fe_2B).

- Se demostró que la cinética de crecimiento del recubrimiento borurado obedece la ley de crecimiento parabólico.
- La energía de activación para el crecimiento del recubrimiento borurado se determinó en $193 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el nuevo modelo de transferencia de masa.
- Según los resultados presentados en la Figura 15, los valores de los coeficientes de fricción (COF) obtenidos tras la prueba de desgaste muestran que el coeficiente de fricción de la muestra no borurada era aproximadamente 2.2 veces en promedio superior al de la muestra borurada.
- Se investigó la cinética de crecimiento de los recubrimientos borurados proponiendo un nuevo modelo matemático de transferencia de masa. Los resultados revelaron una constante adimensional ($\varepsilon_{\text{Fe}_2\text{B}}^2 = 9.6 \times 10^{-3}$) compartida por otros modelos de difusión reportados en la literatura, concluyendo que los modelos son equivalentes.
- Se emplearon dos parámetros adicionales (1323 K durante 1.5 h y durante 2.5 h) para validar empíricamente el modelo matemático de transferencia de masa. Según la Tabla 3, los espesores del recubrimiento estimados coincidían con los datos experimentales.
- Como se pudo observar en los resultados de análisis ANOVA, se pudo determinar la contribución de cada factor en el tratamiento de borurización, donde la temperatura contribuye con un 64.68%, el tiempo de tratamiento con un 27.37%, la combinación $t \times T$ un 5.13% y un error de 2.82% en el espesor de la capa Fe_2B (ver Figura 21).

El proceso de borurización dio lugar a una mejora de las propiedades mecánicas y tribológicas del material 35NiCrMo4 utilizado en la fabricación de ejes, flechas, engranes de baja velocidad, sinfines, catarinas, pernos, tornillería de alta resistencia, cuerpos de máquina, barras de torsión, etc. En consecuencia, puede concluirse que el proceso de boronización puede contribuir a prolongar la vida útil del acero. Finalmente, el proceso de borurización ha experimentado avances significativos en las últimas

décadas y se espera que continúe desarrollándose en varias direcciones; una de ellas es comprender la cinética de crecimiento con otras alternativas de modelación matemática, como lo son las redes neuronales artificiales, ya que es esencial optimizar el proceso para maximizar la eficiencia y minimizar los costos, y garantizar así una producción constante.

Referencias

- Brakman, C.M.; Gommers, A.W.J.; Mittemeijer, E.J., (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.; Castillo-Vela, L.E.; Mejía-Caballero, I.; Rosales-Lopez, J. L.; Olivares-Luna, M.; Chaparro-Pérez, K.D.; Espino-Cortes, F. P.; González-Carmona, J.M., (2023). Impact of the DC intensity and electrode distance on pulsed DC powder-pack boride layer growth kinetics. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 41, 063115.
- Chino-Ulloa, A.; Ruiz-Trabolsi, P.A.; Torres-Avila, I.P.; Orozco-Álvarez, C.; Tadeo-Rosas, R.; Velázquez, J.C.; Hernández-Sánchez, E., (2022). Kinetics and Mechanical Characterization of Hard Layers Obtained by Boron Diffusion in 80/20 Nickel–Chromium Alloy. *Coatings*, 12, 1387.
- Davis, J.R., (2002). *Bonding. Surface Hardening of Steels - Understanding the Basics*, 1st ed.; ASM International: Ohio, USA; pp. 1–349.
- Graf von Matuschka, A., (1980). *Boronizing*, 1st ed.; Carl Hanser Verlag: München, Germany; pp. 1–97.
- Genel, K.; Ozbek, I.; Bindal, C., (2003). Mater. Kinetics of boriding of AISI W1 steel. *Materials Science and Engineering: A*, 347, 311–314.
- Hu, M.; Ouyang, X.; Yin, F.; Zhao, X.; Zhang, Z.; Wang, X., (2023) Effect of Boronizing on the Microstructure and Mechanical Properties of CoCrFeNiMn High-Entropy Alloy. *Materials*, 16, 3754.
- Kayali, Y.; Kara, R., (2021) Investigation of Wear Behavior and Diffusion Kinetic Values of Boronized Hardox-450 Steel. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 57, 1025–1033.
- Makuch, N.; Kulka, M.; Keddám, M.; Piasecki, A., (2022). Growth kinetics, microstructure evolution, and some mechanical properties of boride layers produced on X165CrV12 tool steel. *Materials*, 16, 26.
- Makuch, N.; Dziarski, P.; Kulka, M.; Keddám, M., (2021). Growth kinetics and some mechanical properties of plasma paste borided layers produced on Nimonic 80A-Alloy. *Materials*, 14, 5146.
- Martini, C.; Palombarini, G.; Carbuicchio, M., (2004). Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron. *Journal of Materials Science*, 39, 933–937.
- Milinović, A.; Marušić, V.; Konjatić, P.; Berić, N., (2003). Effect of carbon content and boronizing parameters on growth kinetics of boride layers obtained on carbon steels. *Materials*, 15, 1858.
- Milinović, A.; Marušić, V.; Konjatić, P.; Berić, N., (2022). Effect of carbon content and boronizing parameters on growth kinetics of boride layers obtained on carbon steels. *Materials*, 15, 1858.
- Ortiz-Domínguez, M.; Morales-Robles, A.J.; Gómez-Vargas, O.A.; Moreno-González, G., (2024). Surface Growth of Boronize Coatings Studied with Mathematical Models of Diffusion. *Metals*, 14, 670.
- Ortiz-Domínguez, M.; Gómez-Vargas, O.A.; Keddám, M.; Arenas-Flores, A.; García-Serrano, J., (2017). Kinetics of boron diffusion and characterization of Fe₂B coatings 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.
- 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 coatings obtained on AISI 1018 steel by considering the amount of matter involved. *Coatings*, 11, 259.
- Santaella, C.R.K.; Cotohino, S.P.; Correa, O.V.; Pillis, M.F., (2022) Enhancement of the RE-boronizing process through the use of La, Nd, Sm, and Gd compounds. *Journal of Engineering Research*, 2, 1–7.
- Selçuk, B.; Ipek, R.; Karamis, M.B., (2003). A study on friction and wear behaviour of carburized, carbonitrided and borided AISI 1020 and 5115 steels. *Journal of Materials Processing Technology*, 141, 189–196.
- Venkataraman, B.; Sundararajan, G., (1995) The high speed sliding wear behaviour of boronized medium carbon steel. *Surface and Coating Technology*, 73, 177–184.
- Türkmen, İ.; Yalamaç, E., (2022). 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., (2018). Growth of the Fe₂B coating on SAE 1020 steel employed a boron source of H₃BO₃ during the powder-pack boriding method. *J. Alloys Compd.*, 744, 658–666.
- Ucar, N.; Aytar, O.B.; Calik, A., (2012) Temperature behaviour of the boride layer of a low-carbon microalloyed steel. *Mater. Technol.*, 46, 621–625.
- Ulutan, M.; Yildirim, M.M.; Çelik, O.N.; Buytoz, S., (2010). Tribological properties of borided AISI 4140 steel with the powder pack-boriding method. *Tribol. Lett.*, 38, 231–239.
- Uslu, I.; Comert, H.; Ipek, M.; Ozdemir, O.; Bindal, C., (2007). Evaluation of borides formed on AISI P20 steel. *Mater. Des.*, 28, 55–61.
- VDI 3198; Verein Deutscher Ingenieure Normen. VDI-Verlag Düsseldorf: Düsseldorf, Germany, 1991.
- Zong, X.; Xia, R.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Zhu, Q., (2022) Boriding kinetics and mechanical properties of X65Cr14 martensitic stainless steel by pack method. *Journal of Physics: Conference Series*, 2368, 1–8.