

Modelación cinética de capas de boruro de hierro sobre un hierro puro ARMCO® usando un enfoque de Lagrange-Hamilton

Kinetic modeling of iron boride layers on pure ARMCO® iron using a Lagrange-Hamilton approach

Fredy Flores Flor ^a, Arturo Cruz Avilés ^b, Jorge Zuno Silva ^c, Martín Ortiz Domínguez ^d

Abstract:

This study focused on the solid-state boriding of pure ARMCO iron using a Durborid powder with a reduced active boron content. The processes were carried out at temperatures ranging from 850 to 1000°C and with holding times of 2 to 8 hours. The interfaces between the layers and the substrate exhibited a very high degree of columnarity. X-ray diffraction analysis confirmed the presence of Fe₂B-type iron borides. The growth of the boride layers followed a parabolic relationship with time, determined using the Lagrangian formulation. The thickness of the boride coatings ranged from 41.50 ± 7.7 to 250 ± 29.5 μm. The activation energy value for B was 157.32 kJ mol⁻¹. The results obtained are useful for determining the optimal layer thickness for industrial applications in which wear is the most important factor.

Keywords:

Powder packing technique; boriding; hard surface; mass transfer model; activation energy; wear

Resumen:

Este estudio se centró en el borurado en estado sólido del hierro puro ARMCO, utilizando un polvo Durborid con un contenido reducido de boro activo. Los procesos se llevaron a cabo a temperaturas comprendidas entre 850 y 1000°C y con tiempos de mantenimiento de 2 hasta 8 horas. Las interfaces entre las capas y el sustrato obtenidas mostraron un grado muy alto de columnaridad. El análisis por difracción de rayos X confirmó la presencia de boruros de hierro tipo Fe₂B. El crecimiento de las capas de boruro siguió una relación parabólica con el tiempo determinada a partir de la formulación Lagrangiana. El espesor de los recubrimientos de boruro varió entre 41.50 ± 7.7 y 250 ± 29.5 μm. El valor de la energía de activación del B se 157.32 kJ mol⁻¹. Los resultados obtenidos son útiles para determinar el espesor óptimo de la capa para aplicaciones industriales en las que el desgaste es el factor más importante

Palabras Clave:

Técnica de empaquetamiento en polvo; borurización; superficie dura; modelo de transferencia de masa; energía de activación; desgaste

Introducción

El proceso de borurización se lleva a cabo con el objetivo de modificar la superficie de los componentes tratados

mediante la formación de una capa dura a base de boro sobre diversas aleaciones (Litoria et al., 2020; Aktas et al., 2020; Yildiz, 2022; Kara y Purcek, 2019). Consiste en la difusión térmica de átomos de boro, que establecen

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo | Escuela Superior de Ciudad Sahagún | Ciudad Sahagún-Hidalgo | México, <https://orcid.org/0009-0004-1755-1033>, Email: fl403345@uaeh.edu.mx

^b 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

^c 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

^d 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

enlaces químicos con el metal base para formar compuestos de boruro extremadamente duros. En el caso de las aleaciones ferrosas, el proceso se lleva a cabo deliberadamente a temperaturas que oscilan entre 800 y 1050°C, con tiempos de tratamiento que no superan las 10 h (Kulka, 2019). Las principales ventajas de aplicar este proceso de endurecimiento superficial al acero incluyen un aumento significativo de la dureza superficial, un mejor rendimiento tribológico y una mayor resistencia a la corrosión. En el caso de los aceros, la formación de fases específicas de boruro de hierro está influenciada por la concentración de boro en la mezcla de polvo. El segundo factor responsable de la constitución de las fases de las capas boruradas es la composición química real del acero tratado. En la práctica, se suele preferir la capa monofásica de Fe₂B frente a la bifásica de FeB + Fe₂B. Esto se debe a las grandes diferencias en las propiedades mecánicas y físicas entre el FeB y el Fe₂B, lo que a menudo provoca grietas en las interfaces FeB/Fe₂B.

Por ejemplo, el FeB tiene una dureza que oscila entre 2000 y 2300 HV, mientras que la dureza del Fe₂B suele situarse entre 1400 y 1750 HV (Kulka et al., 2017; Christiansen et al., 2017; Keddum et al., 2021; Campos-Silva et al., 2013). La capa de Fe₂B está sometida a esfuerzos de compresión, mientras que la capa de FeB está sometida a esfuerzos de tracción. El compuesto FeB es más frágil que el Fe₂B, lo que se refleja en los diferentes valores de tenacidad a la fractura típicos de estas fases (1–2.5 MPa·m^{1/2} para el FeB frente a 3–5.5 MPa·m^{1/2} para el Fe₂B (Kulka et al., 2017; Campos-Silva et al., 2013; Rodríguez-Castro et al., 2013; Hernández-Sánchez et al., 2013). Los boruros también difieren entre sí en cuanto a sus coeficientes de expansión térmica y conductividad térmica. Las diferencias mencionadas suelen provocar la formación de grietas en la interface de crecimiento entre estos dos boruros incluso antes de poner en servicio los componentes tratados (Kartal Sireli et al., 2023; Yu et al. 2025). Las aplicaciones típicas de las capas boruradas son aquellas en las que la superficie del acero debe soportar un desgaste abrasivo severo. A presiones de contacto más elevadas, superiores a aproximadamente 200 MPa, se generan tensiones adicionales en la fase de FeB, lo que da lugar a una fractura frágil de la capa de boruro. Las partículas de boruro desprendidas pueden actuar como abrasivos adicionales, acelerando así el desgaste de toda la capa (Krukovich et al., 2016). Sin embargo, la presencia de grandes cantidades de elementos de aleación en el acero (principalmente cromo) favorece la formación de FeB en lugar de Fe₂B. En aceros de alta aleación, el compuesto FeB puede representar aproximadamente el 50% del espesor total de la capa (Pereira et al., 2016; Dybkoy,

2016; Oliveira et al., 2010). Además, resulta muy difícil o imposible hacer crecer solo a la fase Fe₂B sobre aceros de alta aleación. Para eliminar la presencia de FeB, Campos et al. (2013), Kartal et al. (2011) y Rayane et al. (2017) han propuesto un recocido de homogeneización de fases (PH) tras el tratamiento de borurización. Consiguieron eliminar la fase FeB y formar solo capas de Fe₂B sobre los aceros AISI 1018, AISI 1045 o XC38. El uso de una mezcla de polvos con un potencial de boro reducido puede ser un método alternativo al recocido de homogeneización de fases para formar solo la fase Fe₂B. Sin embargo, aún no se ha demostrado experimentalmente.

Existen varios métodos de borurización (entre ellos, el de empaquetamiento en caja (Morales Robles et al., 2024; Mendoza et al., 2014; Campos-Silva et al., 2011; Ortiz-Domínguez et al., 2019), el reactor de lecho fluidizado (Anthymidis et al., 2001), la pasta de plasma (Yoon et al., 1999; Gunes et al., 2013) y el de empaquetamiento en caja de polvo con corriente continua (Campos-Silva et al., 2021)) que pueden aplicarse para el tratamiento superficial de aleaciones metálicas. Sin embargo, a escala industrial, la técnica de borurización en estado sólido (ya sea con polvo o pasta) se ha adoptado ampliamente debido a sus numerosas ventajas, como la facilidad de aplicación, la asequibilidad y la mínima inversión de capital (Kulja, 2019). Por el contrario, algunos métodos de borurización (en el reactor de lecho fluidizado (Anthymidis et al., 2001) y la pasta de plasma (Yoon et al., 1999; Gunes et al., 2013)) siguen limitándose, en la actualidad, al uso a escala de laboratorio. Las mezclas de polvo disponibles en el mercado, como Ekabor y Durborid, se utilizan habitualmente como agentes de borurización. Para reducir el desperdicio de material, estos polvos se reutilizan en ocasiones. Sin embargo, el agotamiento gradual del contenido de boro activo durante el uso repetido debe supervisarse cuidadosamente, ya que puede afectar significativamente a la calidad, uniformidad y compacidad de las capas de boruro resultantes. Por ejemplo, la mezcla comercial de polvo Durborid nuevo suele contener un 65% de Durborid nuevo (sin usar) y un 35% de Durborid reutilizado.

De hecho, Morales-Robles et al. (2024) estudiaron sistemáticamente la variación del potencial de boro durante la cinética de borurización del acero ASTM A36 mediante el método de empaquetamiento en caja de polvo, lo que dio lugar a la formación de capas Fe₂B. Tras tres ciclos, el estudio reveló que la energía de activación del boro no se veía afectada por el potencial de boro. Sin embargo, el factor preexponencial aumentó, mientras que los tiempos de incubación disminuyeron debido a la

reducción de la concentración de átomos de boro en el medio de reacción.

La estimación de la energía de activación del boro para cualquier acero es esencial para optimizar el espesor de su capa. Resulta especialmente importante en aplicaciones en las que la resistencia al desgaste es un factor clave. Según Davis (2002), el espesor óptimo de la capa de boruro oscila entre 25 μm y 76 μm para los aceros aleados. Por lo tanto, la determinación de la energía de activación de B resulta valiosa para elaborar diagramas de contornos de espesor isométrico que sirvan de apoyo al diseño y la optimización de los procesos industriales. Para este fin, la energía de activación del B puede calcularse utilizando un enfoque empírico (Kara y Purcek, 2019) o modelos de difusión (Ortiz-Domínguez et al. 2019; Morales-Robles et al., 2024; Ortiz-Domínguez et al., 2024).

El objetivo principal de este trabajo era proporcionar una comprensión más profunda de la cinética de difusión del boro en el hierro puro ARMCO y demostrar una estrategia alternativa para lograr capas de Fe_2B monofásicas. La innovación radica en el uso de un agente borurante con actividad de boro reducida para formar una capa de Fe_2B monofásica sobre el hierro puro. Se realizaron observaciones microestructurales para caracterizar la interfaz de las capas de boruro, complementadas con un análisis por difracción de rayos X (XRD) para la identificación de fases. Además, se evaluó la cinética de borurización mediante la estimación de la energía de activación del proceso utilizando el enfoque Lagrangiano de modelación cinética. Con este fin, se compararon las constantes dimensionales asociadas al régimen de difusión y luego se aplicaron para determinar la difusividad del boro en las capas Fe_2B . Además, la energía de activación obtenida se comparó con los datos de la bibliografía para evaluar su consistencia experimental.

Modelación cinética del boro

Sea $x(t)$ el espesor de la capa Fe_2B que se forma durante el proceso de borurización del hierro puro. Queremos determinar cómo x evoluciona con el tiempo mediante un enfoque basado en el formalismo de Onsager La Figura 1 ilustra esquemáticamente la variación teórica de la concentración de B a lo largo de la capa de boruro durante la difusión a una temperatura de borurización dada y para un tiempo de tratamiento especificado.

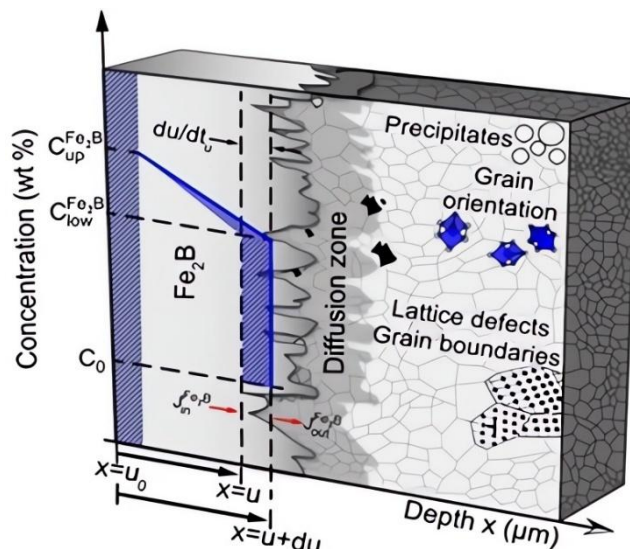


Figura 1. Ilustración gráfica del recubrimiento de Fe_2B formado en la superficie del hierro puro ARMCO. Fuente: Elaboración propia.

En crecimiento controlado por difusión (como Fe_2B), se sabe que la velocidad de la interfase Fe_2B /Substrato disminuye al crecer el espesor:

$$\dot{x} \approx \frac{1}{x} \tag{1}$$

La Ecuación (1) no es una ley parabólica, es simplemente una hipótesis física: que se refiere a que, si tenemos más espesor (x), vamos a tener más resistencia y por lógica menor velocidad (\dot{x}). Reescribiendo la Ecuación (1), tenemos:

$$\dot{x} = \frac{a}{x} \tag{2}$$

Donde a es una constante ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Derivando la Ecuación (1), se llega a:

$$\ddot{x} = -\frac{a}{x^2} \dot{x} \tag{3}$$

Donde \ddot{x} corresponde a la aceleración de la capa ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$). Combinando las Ecuaciones (2) y (3), se tiene:

$$\ddot{x} = -\frac{a^2}{x^3} \tag{4}$$

$$\ddot{x} + \frac{a^2}{x^3} = 0. \quad (5)$$

Usamos la regla general, es decir si se cumple que:

$$\ddot{x} + f(x) = 0. \quad (6)$$

Entonces, la fuerza (N) es derivable de la energía potencial (J):

$$\frac{dV(x)}{dx} = f(x). \quad (7)$$

Comparando la Ecuación (6) con la Ecuación (5), podemos reescribir la Ecuación (7), de la siguiente forma:

$$\frac{dV(x)}{dx} = \frac{a^2}{x^3}. \quad (8)$$

Separando variables e integrando la Ecuación (8), produce:

$$\int dV(x) = a^2 \int x^{-3} dx + b, \quad (9)$$

$$V(x) = -\frac{a^2}{2x^2} + b. \quad (10)$$

Donde b es una constante de integración (J). Por otro lado, planteando la Lagrangiana, generalmente denotada como L (J), es una función que describe el comportamiento dinámico de un sistema físico. Se define como la diferencia entre la energía cinética T (J) y la energía potencial V del sistema (J):

$$L = T - V. \quad (11)$$

El objetivo de la lagrangiana es formular las ecuaciones de movimiento del sistema a través del principio de acción mínima, también llamado principio de Hamilton. Según este principio, el sistema sigue la trayectoria para la cual la acción S es mínima (J·s):

$$S = \int L dt_u. \quad (12)$$

A partir de esto se derivan las ecuaciones de Euler-Lagrange, que son:

$$\frac{d}{dt_u} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0. \quad (13)$$

Tomando el Lagrangiano más general en 1D y la Ecuación (10), se tiene:

$$L = \frac{1}{2} \dot{x}^2 - V(x) = \frac{1}{2} \dot{x}^2 + \frac{a^2}{2x^2} + b. \quad (14)$$

La derivada con respecto a \dot{x} :

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = \dot{x}. \quad (15)$$

La derivada total en el tiempo:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) = \ddot{x}. \quad (16)$$

Ahora, la derivada con respecto a x :

$$\frac{\partial L}{\partial x} = -\frac{a^2}{x^3}. \quad (17)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (16) y (17) en la Ecuación (13), se produce:

$$\ddot{x} + \frac{a^2}{x^3} = 0. \quad (18)$$

La Ecuación (18) es exactamente igual a la Ecuación (5). Para determinar la Ecuación de crecimiento parabólico

para la fase Fe₂B, partimos de la Ecuación (18), multiplicamos por \dot{x} en ambos lados:

$$\ddot{x}\dot{x} + \frac{a^2}{x^3}\dot{x} = 0. \tag{19}$$

De la Ecuación (19), se tiene:

$$\ddot{x}\dot{x} = \frac{d}{dt_u} \left(\frac{1}{2} \dot{x}^2 \right), \tag{20}$$

$$\frac{a}{x^3} \dot{x} = \frac{d}{dt_u} \left(-\frac{a^2}{2x^2} \right). \tag{21}$$

Sustituyendo las Ecuaciones (20) y (21) en la Ecuación (19), se produce lo siguiente:

$$\frac{d}{dt_u} \left(\frac{1}{2} \dot{x}^2 - \frac{a^2}{2x^2} \right) = 0. \tag{22}$$

Lo que quiere decir que se cumple:

$$E = cte. \tag{23}$$

En particular podemos tomar el caso físico relevante, es decir que:

$$E = 0. \tag{24}$$

Entonces la Ecuación (22), se cumple

$$\frac{1}{2} \dot{x}^2 = \frac{a^2}{2x^2}. \tag{25}$$

Simplificando la Ecuación (25), se tiene:

$$\dot{x} = \frac{a}{x}. \tag{26}$$

Separando variables:

$$x dx = a dt_u. \tag{27}$$

Integrando

$$\int_{x=0}^{x=u} x dx = a \int_{t_u=t_0^{Fe_2B}}^{t_u=t} dt_u. \tag{28}$$

Con lo que se determina la ley de crecimiento parabólico de la fase Fe₂B:

$$u^2 = 2a(t - t_0^{Fe_2B}). \tag{29}$$

Comprender el proceso de difusión de los átomos de boro para formar recubrimientos de Fe₂B sobre superficies del hierro puro ARMCO es fundamental para optimizar los parámetros del proceso, lo que a su vez contribuye a minimizar el tiempo de fabricación y a reducir los costes asociados. Minimizar el tiempo necesario para alcanzar las características deseadas del recubrimiento puede suponer un ahorro significativo tanto de energía como de materiales. En este contexto, se desarrolló un novedoso modelo matemático de difusión para analizar el crecimiento de los recubrimientos de Fe₂B (véase la Figura 1) depositados sobre el hierro puro ARMCO mediante borurización en estado sólido. La Figura 6 presenta una representación esquemática del recubrimiento de Fe₂B, superpuesta con el perfil de concentración de boro, en la que se destacan los límites de concentración en la superficie exterior y en la interfaz Fe₂B/Fe. También se indica el espesor medio del recubrimiento, denotado como u (m).

La ecuación de difusión en la fase Fe₂B:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial t_u} = D_{Fe_2B} \frac{\partial^2 C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x^2}. \tag{30}$$

En este modelo, $C_{Fe_2B}(x, t_u)$ representa el perfil de concentración de boro (mol·m⁻³), D_{Fe_2B} denota el coeficiente de difusión (m² s⁻¹), y $t_u = t - t_0^{Fe_2B}$ corresponde al tiempo de formación de la fase Fe₂B (s).

Condición a la frontera en la superficie:

$$C_{Fe_2B}(x(t_u = t_0^{Fe_2B}) = u_0 \approx 0) = C_{up}^{Fe_2B}. \tag{31}$$

Donde u_0 : representa el espesor inicial de la capa

(nm), $t_0^{Fe_2B}$: corresponde al periodo de incubación

asociado a la formación del boruro de Fe_2B (s), y $C_{up}^{Fe_2B}$:

indica la concentración de boro en la superficie, que se ha fijado en $60.4 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ (Ortiz-Domínguez et al, 2024).

Condición de la interface Fe_2B /Substrato:

$$C_{Fe_2B}(x(t_u = t_u)) = u = C_{low}^{Fe_2B}. \quad (32)$$

Donde u representa el espesor medio de la capa de Fe_2B

(m), y $C_{low}^{Fe_2B}$ representa la concentración de boro en la interfaz Fe_2B/Fe ($59.8 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$) [30]. A partir de estos parámetros, la condición de Stefan se formula de la siguiente manera:

$$J_{Fe_2B}(x(t_u)) = -D_{Fe_2B} \left. \frac{dC_{Fe_2B}(x(t_u))}{dx} \right|_{x=u}. \quad (33)$$

Donde $J_{Fe_2B}(x(t_u))$: representa el flujo atómico a través de la fase Fe_2B ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). De la Figura 1, se tiene que el flujo de átomos de boro se puede expresar también como:

$$(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 / 2) \left. \frac{dx}{dt_u} \right|_{x=u} = J_{Fe_2B}(x(t_u)). \quad (34)$$

La solución de la Segunda ley de Fick sin dependencia en el tiempo (ver Ecuación (30)) se expresa como:

$$C_{Fe_2B}(x(t_u)) = \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{u} x + C_{up}^{Fe_2B}. \quad (35)$$

Sustituyendo a las Ecuaciones (29) y (35) en la Ecuación (33), se obtiene una ecuación trascendental del siguiente tipo:

$$D_{Fe_2B} = a \frac{(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 / 2)}{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}. \quad (36)$$

Procedimiento experimental

El substrato seleccionado para esta investigación fue el hierro puro ARMCO (American Rolling Mill Company), es un material metálico no aleado caracterizado por su altísima pureza, con un contenido de hierro generalmente superior al 99.8%. Se produce mediante procesos controlados que reducen al mínimo la presencia de elementos como carbono, azufre, fósforo, nitrógeno y oxígeno. Debido a esta pureza, su microestructura es prácticamente 100% ferrítica, lo que le confiere un comportamiento muy homogéneo. El contenido extremadamente bajo de carbono hace que no pueda endurecerse por tratamientos térmicos convencionales, por lo que su resistencia mecánica es relativamente baja en comparación con la de los aceros al carbono, aunque presenta una ductilidad y maleabilidad muy elevadas. En cuanto a su comportamiento químico, el hierro puro ARMCO presenta una resistencia a la corrosión ligeramente superior a la de los aceros de bajo carbono, aunque no es un material inoxidable y puede oxidarse en ambientes húmedos o agresivos si no se protege adecuadamente.

Su excelente trabajabilidad permite conformarlo con facilidad tanto en frío como en caliente, y su soldabilidad es muy buena debido a la ausencia de elementos que generen fragilidad. Por estas características, el hierro puro ARMCO se utiliza principalmente en la fabricación de núcleos de transformadores, motores eléctricos, generadores, blindajes magnéticos, componentes electromagnéticos y aplicaciones científicas o industriales donde se requiere un material con propiedades magnéticas superiores y una composición química nominal de 0.02 % de C, 0.20 % de Mn, 0.015 % de P, 0.015 % de S, 0.007 % de N y 0.06 % de Cu. Sus propiedades físicas incluyen una densidad media de $7.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, una conductividad térmica entre $75\text{-}80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y un coeficiente de expansión térmica de aproximadamente $11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. En su estado original, la dureza suele oscilar entre 80 y 90 HV. El hierro puro también presenta una resistencia a la tracción de 250–300 MPa y un límite elástico entre 120–180 MPa.

Para este estudio, se prepararon muestras cúbicas de 10 mm de lado para su posterior ensayo. Las muestras se produjeron cortando una barra de hierro puro cuadrada con una sierra de precisión Buehler IsoMet™ 1000. Antes del proceso de borurización, las superficies de las muestras se prepararon meticulosamente mediante un pulido secuencial con papeles abrasivos de carburo de silicio (SiC), con granos de 80 a 2500, utilizando un sistema de pulido manual EcoMet™ 30. Después del

desbaste, las muestras se sometieron a una limpieza ultrasónica durante 20 minutos en un baño SONOREX SUPER RK 52, empleando una mezcla binaria de disolventes de n-heptano y etanol para garantizar la eliminación completa de residuos y contaminantes.

Tras el proceso de limpieza, las muestras se colocaron dentro de un recipiente cilíndrico fabricado con acero inoxidable de grado médico AISI 316L, donde se incrustaron en una mezcla de polvo rico en boro (véase la Figura 2). El medio de borurización se formuló utilizando carburo de boro (B_4C) al 33.5 % como principal fuente de boro, combinado con un 5.4 % de tetrafluoroborato de potasio (KBF_4) como agente activador, mientras que el carburo de silicio (SiC), que comprende el 61.1 %, se empleó como relleno inerte. Cuando la temperatura supera el punto de fusión del KBF_4 , se espera que se disocie en fluoruro de potasio (KF) y trifluoruro de boro (BF_3) (Rodríguez-Castro et al., 2013), tal y como se representa en la Ecuación (37).

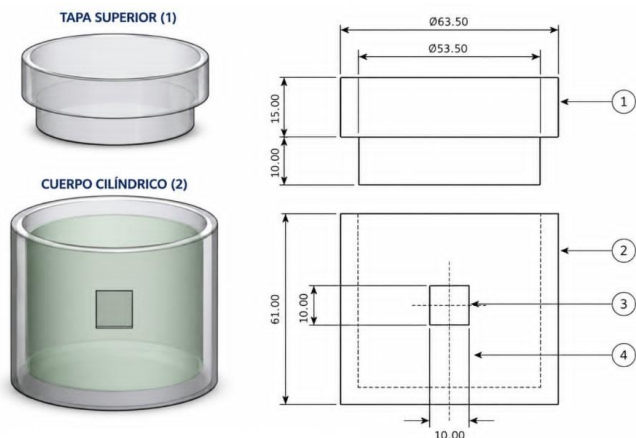
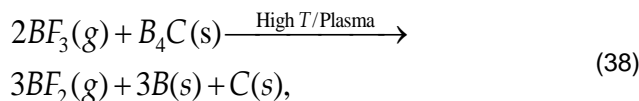


Figura 2. Diagrama que ilustra la sección transversal del recipiente metálico cilíndrico fabricado en acero inoxidable AISI 316L de grado médico, utilizado durante el tratamiento de borurización. El montaje experimental se compone de cuatro componentes clave: (1) una tapa con una abertura para liberar los gases producidos durante la reacción química de la mezcla de boro, (2) una mezcla de sales enriquecida con boro que contiene B_4C , KBF_4 y SiC , (3) la muestra de hierro puro ARMCO y (4) el cuerpo principal del recipiente metálico. Todas las dimensiones se indican en milímetros (mm). Fuente: Elaboración propia.

Este proceso implica una reacción de descomposición térmica, que suele desencadenarse a temperaturas superiores a $500^\circ C$. Durante el calentamiento, el KBF_4 se descompone y libera trifluoruro de boro (BF_3) gaseoso,

mientras que el fluoruro de potasio (KF) permanece en estado sólido. Las reacciones químicas posteriores responsables de la formación de recubrimientos de boruro de Fe_2B se resumen de la siguiente manera:



En sistemas de alta temperatura o entornos de plasma que contienen compuestos de fluoroborato, se puede generar la especie BF_2 . Esta especie no es estable como molécula discreta y existe principalmente como radical BF_2 . Debido a su inestabilidad electrónica, el radical tiende a sufrir desproporción, un tipo de reacción redox interna en la que intervienen múltiples unidades del mismo radical. El proceso global puede representarse mediante la siguiente reacción:



Resultados y discusión

Observación microestructural del Fe_2B mediante microscopía óptica

La Figura 3 presenta micrografías ópticas de las secciones transversales de las muestras boruradas. Las micrografías indican una capa continua de Fe_2B en la superficie del material, que recubre el sustrato metálico, con una interfaz clara y bien definida entre el recubrimiento y la matriz subyacente (Yu et al., 2025; Morales-Robles et al., 2024). Además, la capa de Fe_2B presenta un espesor uniforme en todas las muestras, lo que indica que el proceso de boruración se llevó a cabo de forma controlada y consistente. La capa presenta una morfología distintiva, con un crecimiento que penetra en el sustrato, lo cual es típico de la fase Fe_2B durante la difusión del boro (Makuch et al., 2023). Esta microestructura uniforme y densa mejora el rendimiento del material, ya que la capa de Fe_2B bien formada contribuye significativamente a aumentar la dureza y mejorar la resistencia al desgaste del recubrimiento. El hierro puro ARMCO y los aceros de bajo carbono (Yu et al., 2025), presentan una morfología en forma de dedos (Makuch et al., 2023; Hernández-Sánchez et al., 2019; Simooğlu et al., 2024; Manthani et al. 2018).

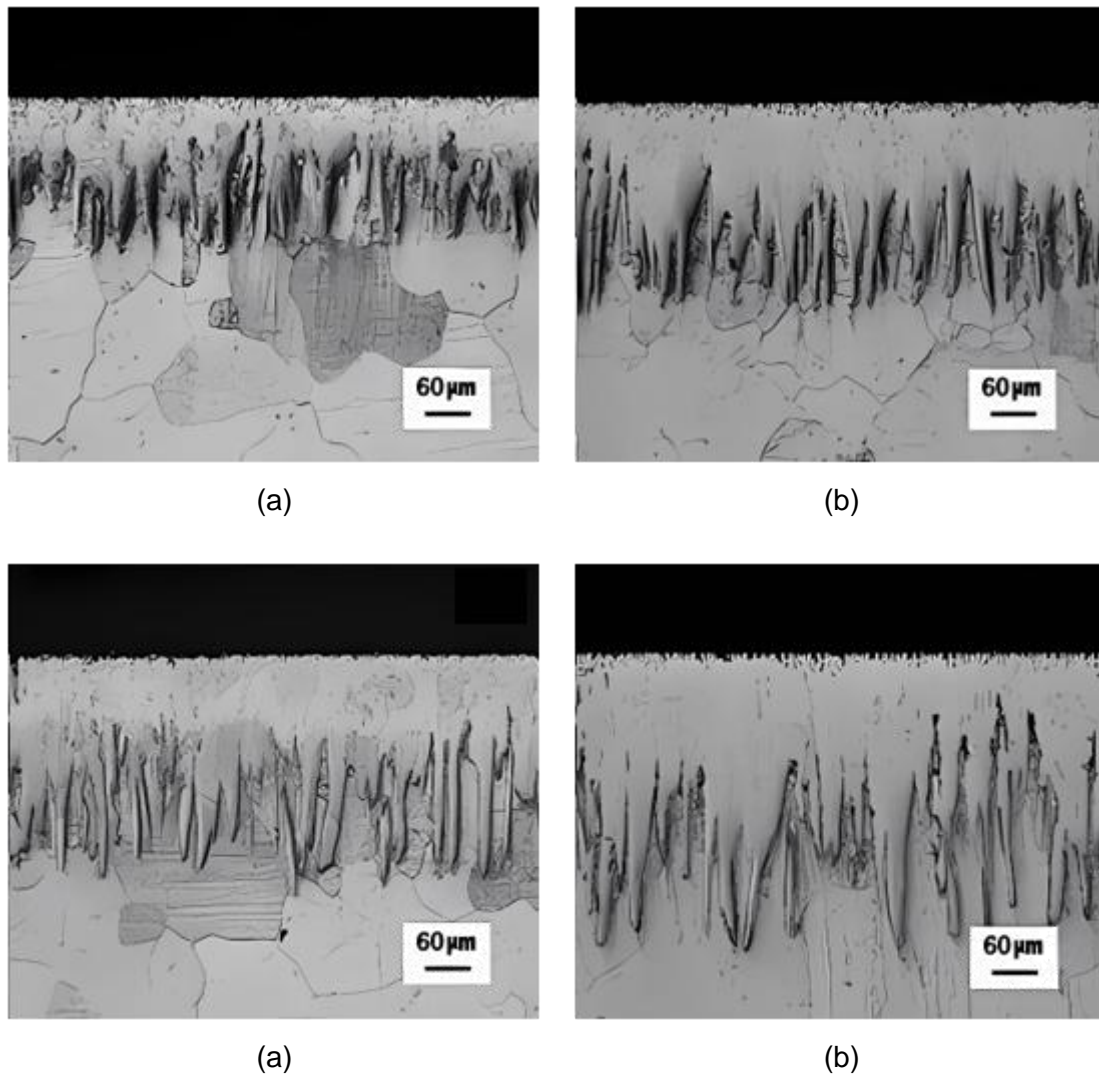


Figura 3. Micrografías ópticas de recubrimientos de Fe_2B formados en la superficie superior del hierro puro ARMCO. Las imágenes corresponden a muestras boruradas a la temperatura de tratamiento de 1273 K a diferentes tiempos: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. Las micrografías ofrecen una visión clara de cómo cambian el espesor y la morfología de la capa de boruro con la temperatura de tratamiento. Fuente: Elaboración propia.

En los aceros de bajo carbono (Yu et al. 2025), los cristales de boruro conservan una forma acicular con crecimiento preferencial a lo largo de la dirección cristalográfica [100]. El espesor del recubrimiento aumenta de 41.50 a 250.01 μm a medida que aumenta la temperatura de borurización, para un tiempo de constante de 8 h. Las micrografías ópticas mostraron la presencia de una porosidad máxima en la sección transversal de la capa borurada sobre el hierro puro ARMCO, tal y como se muestra en la Figura 3a, 3b para temperaturas de procesamiento más bajas. Por otro lado, el grado de porosidad disminuye al elevar la temperatura de procesamiento, Figura 3c, 3d. De hecho, varios estudios han señalado la presencia de porosidad en las capas

boruradas. Por ejemplo, Özbek y Bindal (2002) examinaron el efecto del tiempo de borurización en la formación de porosidad durante la borurización en lecho de acero AISI W4 a temperaturas entre 850°C y 1050°C durante tiempos de tratamiento de 2 a 8 h. En particular, la porosidad se hizo más pronunciada tras 8 h de tratamiento.

En otro estudio, Carbuicchio y Sambagna (1985) boruraron aceros resistentes a la corrosión con un 13 % de Cr utilizando un agente de borurización que contenía un 20 % en peso de B_4C , un 2.5 % en peso de KBF_4 y SiC. Observaron que el alto contenido en cromo reducía la velocidad de crecimiento de los recubrimientos de

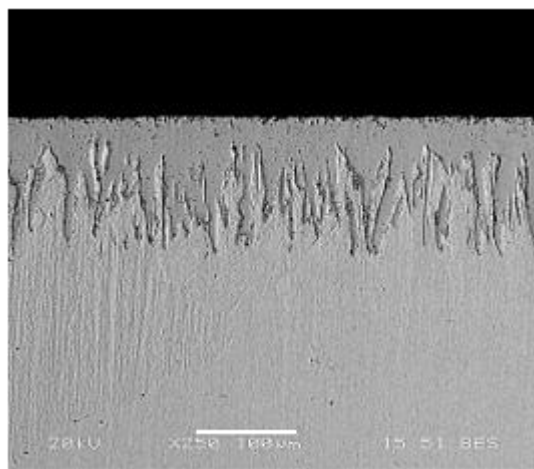
boruro y provocaba un aplanamiento de la interfaz. Además, el proceso de saturación de boro fue seguido por la formación y progresión de porosidad, así como por la división de las capas de boruro. Estos efectos se atribuyeron a la redistribución de los elementos de aleación dentro de la subcapa y al desarrollo de tensiones residuales de tracción en la superficie. Zagkliveris et al. [39] informaron de una porosidad superficial notable en el acero AISI 4140 borurado a 950°C durante 8 h. Según sus hallazgos, esta porosidad se debió a la difusión hacia el interior de los átomos de boro, que se produce a una velocidad diferente en comparación con la difusión hacia el exterior de los átomos de hierro. Este desajuste en las velocidades de difusión de las diferentes especies atómicas conduce a la formación de huecos debido al fenómeno de supersaturación, lo que en última instancia provoca una porosidad visible a gran escala a través del efecto Kirkendall.

Alkan et al. (2024) realizaron borurización en polvo de un acero HSLA utilizado en sistemas de amarre offshore y señalaron la aparición de porosidad cerca de la superficie de las muestras boruradas, atribuyéndola al efecto Kirkendall. De manera similar, Milinovič et al. (2022) llevaron a cabo la borurización en polvo de un acero C70W2 y observaron porosidad superficial en la mayoría

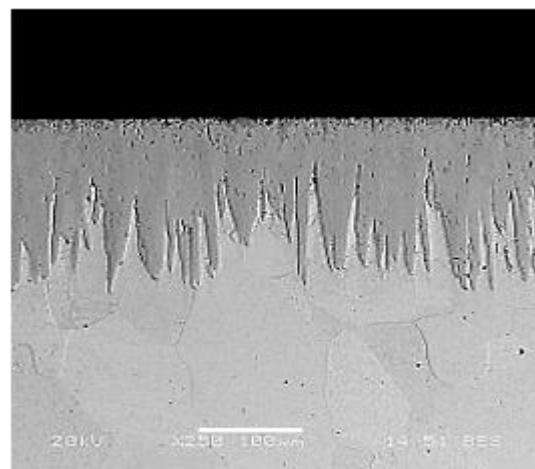
de las muestras. El nivel de porosidad aumentó con el incremento de la temperatura de procesamiento. Esta observación concuerda con los resultados reportados por Meric et al. (2006), quienes también informaron un aumento de la porosidad en fundiciones boruradas a temperaturas elevadas. En general, se acepta que la porosidad en la capa de boruros se origina principalmente debido a la distribución no uniforme del boro a lo largo de la capa, como señalaron Jain y Sundararajan [43]. Además, también se ha observado porosidad tipo Kirkendall tras la borurización de aleaciones a base de cobalto (Delgado-Brito et al., 2019; Campos-Silva et al. 2020).

Evaluación microestructural de recubrimientos borurados mediante SEM

La Figura 4 muestra la morfología transversal SEM de muestras boruradas sometidas a diferentes parámetros de procesamiento. La evaluación microestructural detallada de las muestras confirma que la fase Fe_2B es la única responsable de la formación de los recubrimientos borurados.



(a)



(b)

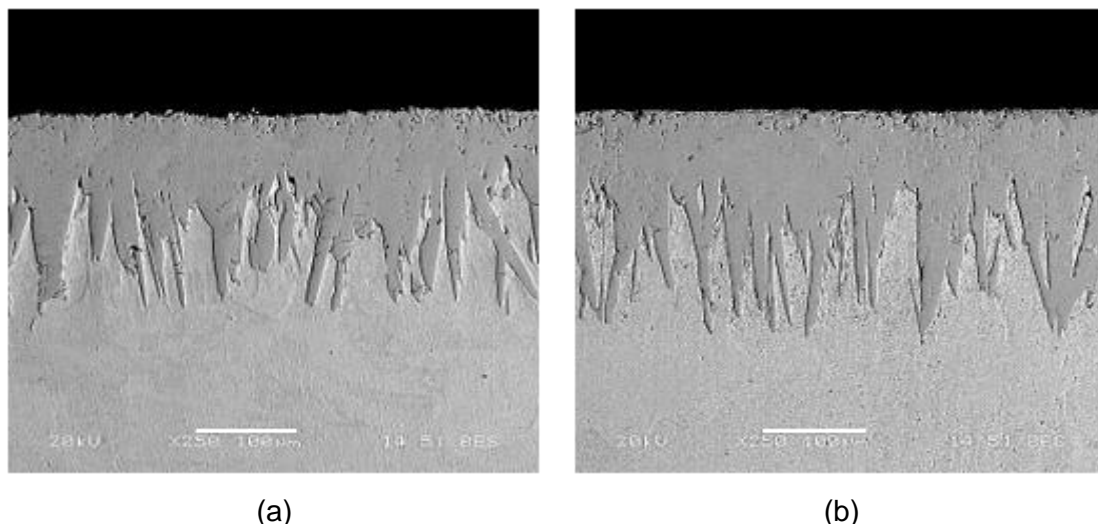


Figura 4. Micrografías SEM transversales que ilustran los recubrimientos de boruro desarrollados sobre el hierro puro ARMCO para una temperatura de tratamiento de 1273 K para diferentes tiempos: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. Las imágenes ilustran el crecimiento progresivo de la capa de Fe₂B, mostrando un aumento del espesor y una mayor uniformidad con tiempos de tratamiento más altos. Fuente: Elaboración propia.

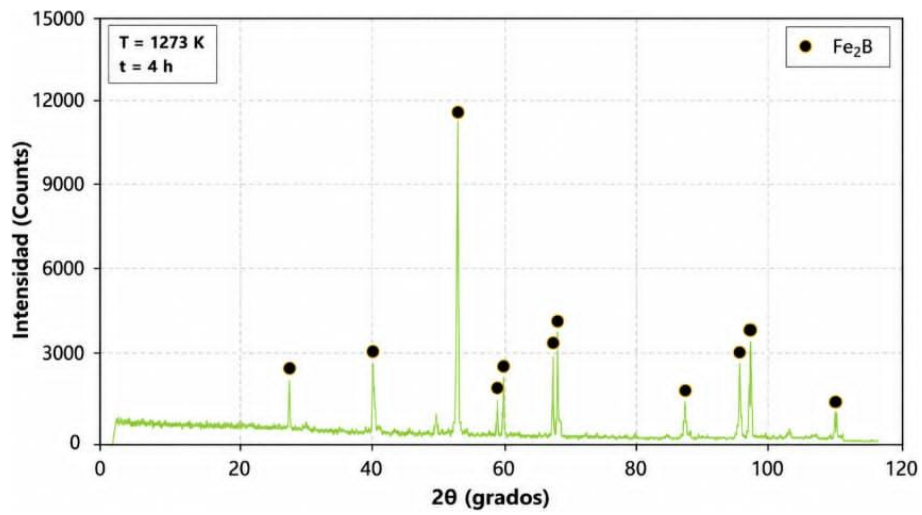
Análisis por XRD

Las Figuras 5 muestran los difractogramas de XRD obtenidos de las superficies del hierro puro ARMCO boruradas a 1000°C durante tiempos de 2, 6 y 8 h. Se observan picos de difracción correspondiente a la fase Fe₂B (número de referencia JCPDS 00-036-1332). Tal y como se indica en la referencia ICDD 00-036-1332, los picos de difracción situados cerca de 52° corresponden a los reflejos más intensos de la fase Fe₂B y se observan de forma sistemática en todos los patrones de difracción, lo que confirma la presencia de esta fase en los recubrimientos. Las imágenes SEM revelan la formación de capas compactas, prácticamente monofásicas. Después de 2 h de tratamiento, únicamente se detectan

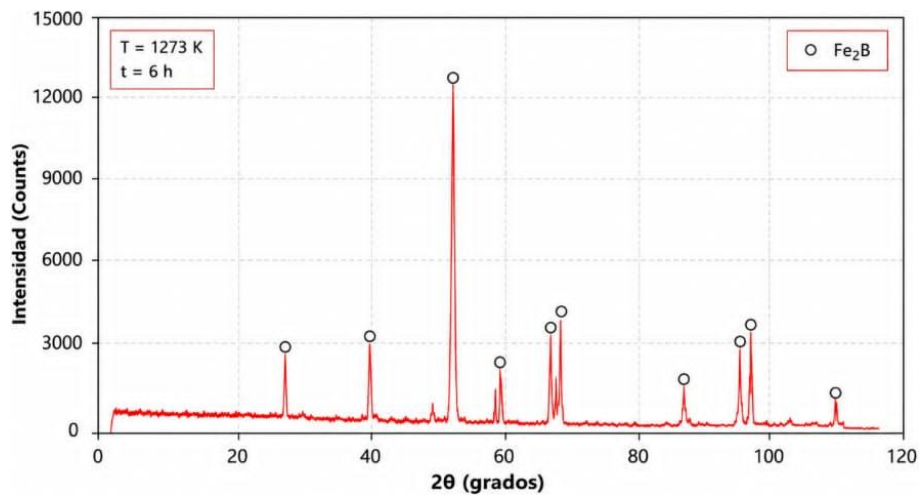
picos de difracción asociados a la fase Fe₂B, independientemente de la temperatura de borurización. Con tiempos de tratamiento más prolongados, puede ocurrir la reacción de transformación de fase:



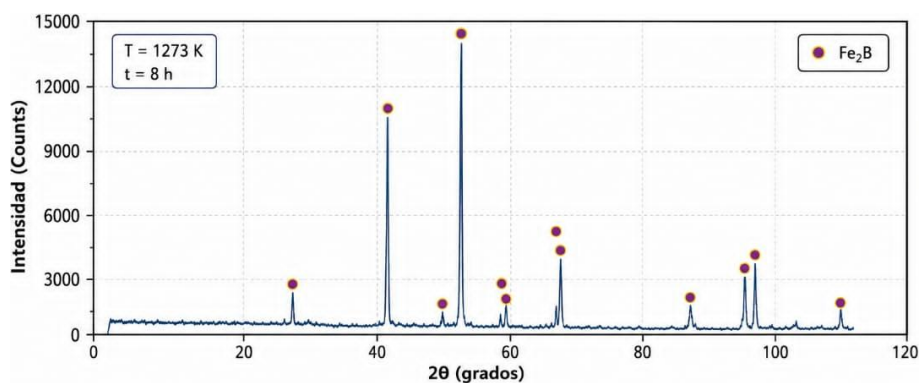
Es importante destacar que el agente en polvo utilizado en el proceso de borurización (Simooğlu et al., 2024; Genel, 2006; Boumaali et al., 2021; Günen et al., 2020; Krelling et al., 2014) constituye un parámetro clave que controla la naturaleza cristalina de las fases formadas en las capas boruradas de los aceros.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. Patrones de XRD obtenidos en las superficies del hierro puro ARMCO tras la borurización a 1273 K durante (a) 4 h, (b) 6 h y (c) 8 h. Un análisis detallado de estos difractogramas permitió identificar las fases cristalinas formadas en el sustrato como resultado del tratamiento termoquímico. Fuente: Elaboración propia.

Por ejemplo, Medvedovski et al. (2014) estudiaron la borurización de hierro puro enfocándose en propiedades tribológicas. Se reporta la formación de capas compactas de Fe₂B con alta dureza, así como una mejora significativa en la resistencia al desgaste. Los resultados muestran que el comportamiento tribológico está directamente relacionado con el espesor de la capa y la calidad de la microestructura obtenida. Asimismo, Brakman et al. (1989) evaluaron la formación de capas de boruro en hierro bajo diferentes condiciones de borurización. El análisis por XRD indicó la presencia de fases Fe₂B y FeB, cuya proporción depende del potencial químico del boro en el medio de tratamiento. Se encontró que la fase Fe₂B se forma inicialmente como capa interna, mientras que la fase FeB puede desarrollarse como capa externa cuando existe un suministro elevado de boro. Estos resultados evidencian que la formación de fases está controlada por el gradiente de concentración de boro y las condiciones de proceso.

Sutrisno et al. (2012), investigaron la borurización de un hierro de baja aleación mediante XRD, confirmando la formación de las fases Fe₂B y FeB. Los resultados mostraron que la aparición de FeB depende de condiciones más severas de tratamiento, como mayor temperatura y tiempo de exposición. Asimismo, se evidenció que la microestructura de las capas boruradas está directamente relacionada con la disponibilidad de boro en el sistema.

Resultados del análisis cinético utilizando dos modelos

Para simular la cinética de borurización del hierro puro ARMCO, es fundamental representar el espesor de la capa en función de la raíz cuadrada del tiempo. El objetivo es determinar la energía de activación del boro durante la formación de una capa monofásica de Fe₂B sobre el hierro puro ARMCO las RPM mientras se realiza la prueba.

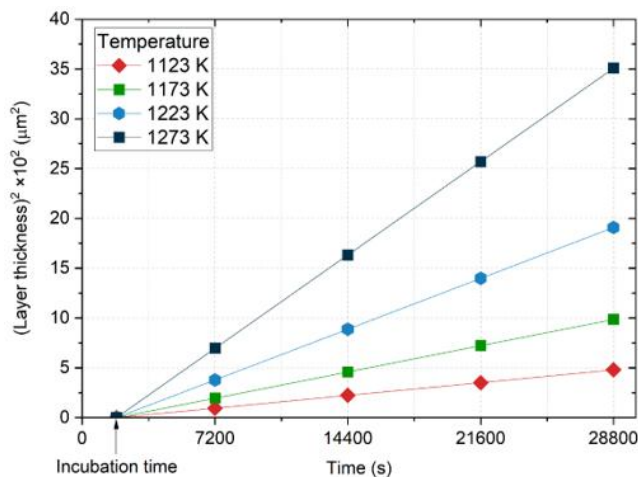


Figura 6. Variación del espesor cuadrado del recubrimiento sobre el hierro puro ARMCO con la temperatura de tratamiento, en relación con el tiempo de formación de la fase. Fuente: Elaboración propia.

En este análisis, se considera el período de incubación requerido para la formación de la fase Fe₂B. En consecuencia, se empleó un enfoque cinético. La Figura 6 muestra la variación del espesor de la capa de Fe₂B en función del tiempo de tratamiento a cuatro temperaturas de proceso. Mediante el ajuste de los datos experimentales presentados en la Figura 6 utilizando la Ecuación (28), los valores de *a* pueden obtenerse a partir de las pendientes de las rectas resultantes. Estos resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Resume las mediciones obtenidas del gráfico, que muestra la progresión del espesor al cuadrado a lo largo del desarrollo de la fase Fe₂B. Fuente: Elaboración propia.

T (K)	2 <i>a</i> × 10 ⁻¹³ (m ² s ⁻¹)	t ₀ ^{Fe₂B} (s)
1123	2.99	1788.2
1173	7.00	1778.3
1223	12.9	1768.9
1273	22.0	1765.2

Varios artículos que tratan sobre la cinética de crecimiento de capas dopadas con boro utilizan concentraciones expresadas en porcentaje en peso. Para una concentración superficial de C_{up}^{Fe₂B} = 60.4 × 10³ mol

m⁻³ [51], la concentración de boro correspondiente en porcentaje en peso es:

$$C_{up}^{Fe_2B} = \frac{\text{Boron mass concentration}}{\text{Density of the } Fe_2B \text{ phase}} \times 100 \quad (41)$$

≈ 9 wt.% B.

Donde la concentración másica de boro = (60.4 × 10³ mol m⁻³) · (masa molar del boro) = 652.924 kg m⁻³, siendo la masa molar del boro = 1.081 × 10⁻² kg mol⁻¹ y la densidad nominal de la fase Fe₂B = 7343.4 kg m⁻³. De manera similar, el porcentaje en peso de la concentración a través de la interfaz es del 8.83 % en peso [30]. La figura 7 muestra la estructura cristalina de la fase Fe₂B, que se identifica como tetragonal centrada en el cuerpo y se caracteriza por la longitud axial a = b = 0.5109 × 10⁻⁹ m, y c = 0.4249 × 10⁻⁹ m [30].

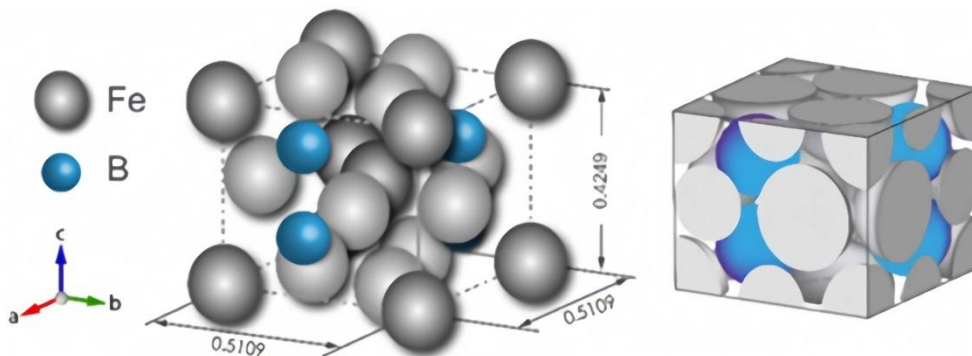


Figura 7. Representación de la estructura cristalina de la fase Fe₂B, con una densidad típica de 7343,4 kg/m³. Fuente: Elaboración propia.

Cada celda contiene 4 átomos de boro y 16 átomos de hierro, pero debido a la simetría y a los átomos compartidos, solo hay 8 átomos «efectivos» por celda. Por celda unidad, hay un total de: 8 Fe + 4 B = 4 (Fe₂B), también denominado número de unidades de fórmula por celda (Z = 4). Para un sistema tetragonal, el volumen de la celda unidad se puede expresar como:

$$V_{Fe_2B} = a^2 c = (0.5109 \times 10^{-9} \text{ m})^2 (0.4249 \times 10^{-9} \text{ m}) = 1.11 \times 10^{-28} \text{ m}^3 \quad (42)$$

La masa molar de la fase Fe₂B = M_{Fe₂B} = 2(5.5845 × 10⁻² kg mol⁻¹) + 1.081 × 10⁻² kg mol⁻¹ = 122.5 × 10⁻³ kg mol⁻¹. Por lo tanto, la masa de la celda se calcula como:

$$m_{Fe_2B} = \frac{Z M_{Fe_2B}}{N_A} = \frac{4 (122.5 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 8.1368 \times 10^{-25} \text{ kg} \quad (43)$$

Por último, la densidad de la fase Fe₂B se determina mediante las Ecuaciones (42) y (43):

$$\rho_{Fe_2B} = \frac{m_{Fe_2B}}{V_{Fe_2B}} = \frac{8.1368 \times 10^{-25} \text{ kg}}{1.11 \times 10^{-28} \text{ m}^3} = 7343.4 \text{ kg m}^{-3} \quad (44)$$

De la Tabla 1, se obtienen los valores de la constante *a* correspondientes a cada temperatura. En la Tabla 2, se presentan los valores de los coeficientes de difusión obtenidos de la Ecuación (36) correspondientes a cada temperatura.

Tabla 2. Valores de los coeficientes de difusión B estimados a partir de la Ecuación (36). Fuente: Elaboración propia.

T(K)	$D_{Fe_2B} = a \frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 / 2}{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}$ (m ² s ⁻¹)
1123	1.49 × 10 ⁻¹¹
1173	3.50 × 10 ⁻¹¹
1223	6.46 × 10 ⁻¹¹
1273	1.10 × 10 ⁻¹⁰

Se examinó la dependencia de la temperatura de la difusividad del boro en la fase Fe₂B utilizando la constante de los gases ideales R (J·mol⁻¹·K⁻¹). La Figura 8 ilustra la relación entre el logaritmo natural (lnD_{Fe₂B}) del coeficiente de difusión y la recíproca de la temperatura (

1/T). A partir del ajuste lineal de este gráfico, se calculó que la energía de activación mínima asociada a la difusión del boro en el recubrimiento Fe₂B formado sobre la superficie del hierro puro ARMCO era de 157.3 kJ·mol⁻¹.

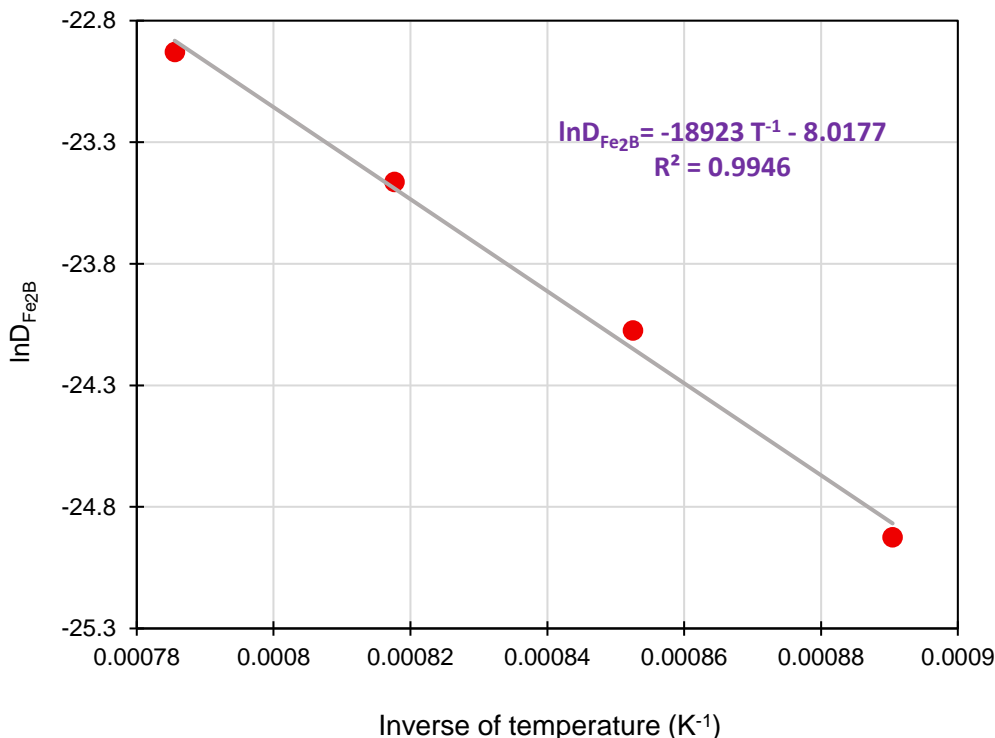


Figura 8. Ilustra la relación lineal entre el logaritmo natural del coeficiente de difusión y el inverso de la temperatura, a partir de la cual se obtiene la energía de activación. Fuente: Elaboración propia.

De la Figura 8 se obtiene la relación clásica de Arrhenius (Ortiz-Domínguez et al., 2024).

$$D_{Fe_2B} = 3.29 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{157.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right). \quad (45)$$

La Tabla 3 presenta las energías de activación del boro calculadas a partir del modelo de difusión, junto con los valores citados en la bibliografía existente. En el caso del borurado con polvo, las energías de activación descritas para diversos aceros (Demirci y Tünçay, 2025; Žanetič et al., 2024; Hariharan et al., 2024; Boonplook y Juijerm, 2014; Mei et al., 2022; Ortiz-Domínguez et al., 2024) varían en función de los parámetros de procesamiento.

Tabla 3. Comparación entre la energía de activación de B calculada y los valores recogidos en la bibliografía.

Acero	Variables de procesamiento	Q (kJmol ⁻¹)	Método aplicado	Referencia
AISI 316 L	1123-1223 K para 2-6 h	256.56 (FeB)	Modelo de régimen transitorio	(Demirci y Tünçay, 2025)
		161.61 (Fe ₂ B)		

X90CrMoV-18	1123-1273 K para 1-5 h	402.77 (FeB + Fe ₂ B)	Ley de la parábola	(Žanetič et al., 2024)
Nitronic-50	1198-1248 K para 1-5 h	186.5 (FeB + Fe ₂ B)	Ley de la parábola	(Hariharan et al., 2024)
AISI D2	1123-1273 K para 2-5 h	177.40 (FeB + Fe ₂ B)	Ley de la parábola	(Boonplook y Juijerm, 2014)
AISI H13	1123-1273 K para 2-5 h	185.70 (FeB + Fe ₂ B)	Ley de la parábola	(Mei et al., 2022)
AISI H13	1123-1273 K para 2-8 h	240.37 (FeB) 232.62 (Fe ₂ B)	Modelo de régimen estable	(Ortiz-Domínguez et al., 2024)
Hierro puro	1123-1273 Para 2-8 h	157.32 (Fe ₂ B)	Método de Lagrange	Presente trabajo

Entre estos factores clave se incluyen la presencia o ausencia de dopantes en las mezclas de polvo, las proporciones de los componentes de la mezcla y el método de cálculo utilizado. Para ilustrarlo, Demerci y Tuncay (2025) aplicaron el boruro en masa al acero AISI 316L fabricado mediante impresión 3D. Se empleó un modelo de difusión transitoria para calcular las difusividades del B en FeB y Fe₂B, que resultaron ser 256.56 y 161.61 kJmol⁻¹, respectivamente. La energía de activación del B obtenida en Fe₂B se atribuyó al crecimiento concomitante de la capa, donde la aparición de FeB se vio influida por la presencia y el crecimiento de Fe₂B. Žanetič et al. (2024) boraron el acero inoxidable martensítico X90CrMoV-18. Evaluaron la energía de activación del boro durante la formación de la bicapa de FeB/Fe₂B y observaron un valor superior a los indicados en la Tabla 3. Esto se relacionó con la composición química específica del acero, en la que los elementos de aleación restringen la difusión del boro. La aleación Nitronic-50 fue borada por Hariharan et al. (2025) a temperaturas comprendidas entre 1198 y 1248 K (925-975°C). Sus características superficiales se analizaron mediante un estudio paramétrico estadístico con ANOVA, y se determinó que los resultados eran óptimos en cuanto al espesor de la capa, la dureza y la resistencia al desgaste. El valor calculado de la energía de activación de B en este caso fue de 186.5 kJ·mol⁻¹. Boonplook y Juijerm (2014) trataron los aceros AISI D2 y AISI H13 utilizando una mezcla de polvo Ekabor I. Se determinaron las energías de activación B y se generaron gráficos de contorno de espesor isométrico para evaluar la idoneidad

del proceso para aplicaciones industriales basándose en estudios cinéticos. Aunque el AISI D2 contiene niveles más altos de elementos de aleación, su energía de activación B fue ligeramente inferior a la del AISI H13. No obstante, los resultados concuerdan bien con las observaciones experimentales. Mei et al. (2022) añadieron óxido de cerio, un elemento de tierras raras (RE), al agente en polvo utilizado para el borurado del acero AISI H13. El ajuste de la cantidad de óxido de cerio en la mezcla dio lugar a una reducción del 10 % en la energía de activación del proceso, lo que se atribuyó al aumento de los defectos estructurales que favorecen la difusión del boro.

Conclusiones

El hierro puro se sometió a un tratamiento de boruración utilizando una mezcla de polvo Durborid con un contenido reducido de boro activo, a temperaturas de entre 850 y 1000°C, durante 2, 4, 6, 7, 8 horas. Las principales conclusiones de este estudio pueden resumirse de la siguiente manera:

- Las capas de boruro generadas sobre las superficies del hierro puro ARMCO son casi completamente monofásicas, con solo trazas de FeB formadas a temperaturas más altas o durante tiempos de procesamiento más prolongados.

- Las interfaces entre los boruros y el sustrato mostraron un grado muy alto de columnaridad, lo que puede atribuirse a la ausencia de elementos de aleación, en el hierro puro.
- Los patrones de XRD confirmaron el predominio del boruro de hierro Fe₂B en la capa borurada.
- La presencia de poros en las capas boruradas puede interpretarse mediante el efecto Kirkendall, que implica diferencias en las velocidades de difusión de los elementos.
- El crecimiento de las capas de boruro de hierro siguió una relación parabólica con el tiempo. El espesor de los recubrimientos de boruro varió entre 41.50 ± 7.7 y 250 ± 29.5 μm .

Las energías de activación de B se evaluaron mediante un modelo. El método de Lagrange permitió estimar la energía de activación (cerca de $157.32 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Los resultados obtenidos pueden utilizarse para determinar el espesor óptimo de la capa en aplicaciones industriales en las que el desgaste es el factor más importante.

Referencias

- Aktas, B., Toprak, M., Calik, A., Tekguler, A. (2020) Effect of pack-boriding on the tribological behavior of Hardox 450 and HiTuf steels. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 59, 314–320. <https://doi.org/10.1515/rams-2020-0030>
- Alkan, S., Günen, A., Gülen, M., Gok, M.S. (2024). Effect of boriding on tribocorrosion behaviour of HSLA offshore mooring chain steel. *Surf. Coat. Technol.* 476, 130276. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130276>
- Anthymidis, K.G., Stergioudis, E. Tsipas, D.N. (2001). Boriding in a fluidized bed reactor. *Mater. Lett.* 51(2), 156–160. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00283-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00283-X)
- Boonplook, Y., Juijerm, P. (2014). Prediction of boride thickness on tool steels AISI D2 and AISI H13 using boriding kinetics. *Adv. Mater. Res.* 931–932, 296–300. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.931-932.296>
- Boumaali, B., Nait Abdellah, Z., Keddami, M. (2021). Characterization of bilayer (FeB/Fe₂B) on AISI H13 hot work tool steel. *Koroze Ochr. Mater.* 65(2), 40–48. <https://doi.org/10.2478/kom-2021-0005>
- Brakman, C. M., Gommers, A.W. J. and Mittermeijer, E. J. (1989). Boriding of Fe and Fe–C, Fe–Cr, and Fe–Ni alloys; Boride-layer growth kinetics. *Journal of Materials Research*, 4 (6), pp. 1354–1370. <https://doi.org/10.1557/JMR.1989.1354>
- Campos-Silva, I., Contla-Pacheco, A.D., Castrejon-Sánchez, V.H., Delgado-Brito, A.M., Garduno-Alva, A., Lopez-Suero, D., Martínez-Trinidad, J. (2020). Wear and scratch resistance of cobalt boride layer exposed to a diffusion annealing process. *Mater. Perform. Charact.* 9, 20190101 (2020). <https://doi.org/10.1520/MPC20190101>
- Campos-Silva, I., Flores-Jiménez, M. Rodríguez-Castro, G., Hernández-Sánchez, E., Martínez-Trinidad, J. Tadeo-Rosas, R. (2013). Improved fracture toughness of boride coating developed with a diffusion annealing process. *Surf. Coat. Technol.* 237, 429–439. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.05.050>
- Campos-Silva, I., Hernandez-Ramirez, E.J., Contreras-Hernandez, A., Rosales-Lopez, 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. *Surf. Coat. Technol.* 421, 127404. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127404>
- Campos-Silva, I., Ortiz-Domínguez, M., Tapia-Quintero, C., Rodríguez-Castro, G., Jiménez-Reyes, M.Y., Chávez-Gutiérrez, E. (2011). Kinetics and boron diffusion in the FeB/Fe₂B layers formed at the surface of borided high-alloy steel. *J. Mater. Eng. Perform.* 21(8), 1714–1723.
- Carbucicchio M., Sambagna, G. (1985). Influence of chromium on boride coatings produced on iron alloys. *Thin Solid Films* 125, 299–305. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(85\)90324-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(85)90324-4)
- Christiansen, T.L., Bottoli, F., Dahl, K., Gammeltoft-Hansen, N.B., Laursen, M.B., Somers, M.A.J. (2017). Hard surface layers by pack boriding and gaseous thermo-reactive deposition and diffusion treatments. *Mater. Perform. Charact.* 6, 475–491. <https://doi.org/10.1520/MPC20160106>
- Davis, J.R. (2002) *Surface hardening of steels: understanding the basics*, 1st edn. (ASM International, USA)
- Delgado-Brito, A.M., Lopez-Suero, D., Ruiz-Ríos, A., García-Leon, R.A., Martínez-Trinidad, J., Oseguera-Peña, J., Campos-Silva, I. (2019). Effect of the diffusion annealing process in the indentation properties of cobalt boride layer. *Ceram. Int.* 45, 7767–7777. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.081>
- Demirci, S., Tünçay, M.M. (2025). Growth kinetics of borided 316L stainless steel obtained by selective laser melting. *J. Cent. South Univ.* 32, 332–349. <https://doi.org/10.1007/s11771-024-5733-1>
- Dybkov, V.I. (2016). Boriding of high chromium steels. *Curr. Phys. Chem.* 6, 137–144. <https://doi.org/10.2174/1877946806666160331203824>
- Genel, K., (2006). Boriding kinetics of H13 steel. *Vacuum* 80, 451–457. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.07.013>
- Günen, A., Karahan, İ.H., Karakaş, M.S., Kurt, B., Kanca, Y., Çay, V.V., Yıldız, M. (2020). Properties and corrosion resistance of AISI H13 hot-work tool steel with borided B₄C powders. *Metals and Mater. Int.* 26(9), 1329–1340. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00421-0>
- Gunes, I., Ulker, S., Taktak, S. (2013). Kinetics of plasma paste boronized AISI 8620 steel in borax paste mixtures. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 49, 567–573. <https://doi.org/10.1134/S2070205113050122>
- Hariharan, R., Balasundaram, R., Lenin, K., Jeffrey, D.J. (2025). Enhancing the surface characteristics of Nitronic-50 through pack boronizing. *Chem. Pap.* 79, 4303–4316. <https://doi.org/10.1007/s11696-025-04057-w>
- Hernández-Sánchez, E., Rodríguez-Castro, G. Meneses-Amador, A. Bravo-Bárceñas, D. Arzate-Vázquez, I. Martínez-Gutiérrez, H. Romero-Romo, M. Campos-Silva, I. (2013). Effect of the anisotropic growth on the fracture toughness measurements obtained in the Fe₂B layer. *Surf. Coat. Technol.* 237, 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.064>
- Hernández-Sánchez, E., Velázquez, J.C., Castrejón-Flores, J.L., Chino-Ulloa, A., Torres Avila, I.P., Carrera-Espinoza, R., Yescas-Hernández, J.A., Orozco-Alvarez, C. (2019). Tribological behavior of borided AISI 316L

- steel with reduced friction coefficient and enhanced wear resistance. *Mater. Trans.* 60(1), 156–164. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2018282>
- Jain, V., Sundararajan, G. (2002). Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel. *Surf. Coat. Technol.* 149, 21–26. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01385-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01385-8)
- Kara, G., Purcek, G. (2019). Boriding behaviour of titanium alloys with different crystalline structures. *Surf. Eng.* 35(7), 611–617. <https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1552646>
- Kartal, G. Timur, S., Sista, V. Eryilmaz, O.J., Erdemir, A. (2011). The growth of single Fe₂B phase on low carbon steel via phase homogenization in electrochemical boriding (PHEB). *Surf. Coat. Technol.* 206, 2005–2011. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.049>
- Kartal Sireli, G., Yuçe, H. Arslan, M. Karimzadehkhoei, M. Timur, S. (2023). Improving the surface performance of discarded AISI T1 steel by cathodic reduction and thermal diffusion-based boriding. *J. Mater. Eng. Perform.* 32, 9504–9514 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11665-023-07817-5>
- Keddám, M., Hudáková, M., Ptačinová, J., Moravčík, R., Gogola, P., Gabalcová, Z., Jurčí, P. (2021). Characterization of boronized layers on Vanadis 6 tool steel. *Surf. Eng.* 37, 445–454. <https://doi.org/10.1080/02670844.2020.1781377>
- Krelling, A.P., Milan, J.C.G., da Costa, C.E. (2014). Tribological behaviour of borided H13 steel with different boriding agents. *Surf. Eng.* 31(8), 581–587. <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000423>
- Krukovich, M.G., Prusakov, B.A., Sizov, I.G. (2016). *Plasticity of boronized layers* (Springer International Publishing, Switzerland)
- Kulka, M (2019) Trends in thermochemical techniques of boriding, in: *Current Trends in Boriding*. Engineering Materials, Springer, Cham, Switzerland
- Kulka, M., Makuch, N. Piasecki, A. (2017). Nanomechanical characterization and fracture toughness of FeB and Fe₂B iron borides produced by gas boriding of Armco iron. *Surf. Coat. Technol.* 325, 515–532. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.020>
- Kunst, H., Schaaber, O. (1967). Beobachtungen beim Oberflaechenborieren von Stahl. *HTM Haert.-Tech. Mitt.* 22, 1–25.
- Litoria, A. K., Figueroa, C.A., Bim, L.T., Pruncu, C.I., Joshi, Hosmani, A. S., (2020) Pack-boriding of low alloy steel: microstructure evolution and migration behaviour of alloying elements. *Philos. Mag.* 100(3), 353–378. <https://doi.org/10.1080/14786435.2019.1680890>
- 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, 26. <https://doi.org/10.3390/ma16010026>
- Manthani N., N., Joshi A., A., Pawar V., V., Singh R., R. (2018). Improvement in Wear Resistance of AISI H13 Steel by Pack-Boronizing Method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Research.* 2(1):1–4. <http://www.imedpub.com/journal-nanoscience-nanotechnology-research/>
- Medvedovski, E., Jiang, J., and Robertson, M. (2014) Tribological properties of the boride-based thermal diffusion coatings, *Advances in Applied Ceramics.* 113 (7), pp. 427–437. <https://doi.org/10.1179/1743676114Y.0000000175>
- Mei, S., Zhang, Y., Zheng, Q., Fan, Y., Lygdenov, B., Guryev, A. (2022). Compound boronizing and its kinetics analysis for H13 steel with rare earth CeO₂ and Cr₂O₃. *Appl. Sci.* 12, 3636. <https://doi.org/10.3390/app12073636>
- Mendoza, C.I.V., Mendoza, J.L.R. Galván, V.I., Hodgkins, R.P. Valdivieso, A.L., Palacios, L.L.S. Junquera, V.I. (2014). Effect of substrate roughness, time and temperature on the processing of iron boride coatings: experimental and statistical approaches. *Int. J. Surf. Sci. Eng.* 8, 71–91. <https://doi.org/10.1504/IJSURFSE.2014.059315>
- Meric, C., Sahin, S., Backir, B., Koksál, N.S. (2006). Investigation of the boronizing effect on the abrasive wear behavior in cast irons. *Mater. Des.* 27(9), 751–757. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2005.01.018>
- Milinovič, A., Stojšič, J., Kladarič, I., Matijević, B. (2022). Evaluation of boride layers on C70W2 steel using a new approach to characterization of boride layers. *Materials* 15, 3891. <https://doi.org/10.3390/ma15113891>
- Morales Robles, A.J., Ortiz Domínguez, M., Cardoso Legorreta, E., Cruz Avilés, A. (2024). Influencia del potencial químico en el tratamiento de borurización en caja. *Ingenio Y Conciencia Boletín Científico De La Escuela Superior Ciudad Sahagún* 11(22), 28–52. <https://doi.org/10.29057/escs.v11i22.12722>
- Morales-Robles, Á.J., Ortiz-Domínguez, M., Gómez-Vargas, O.A., Moreno-González, M.D.L.L. (2024) Boronize coatings studied with a new mass transfer model. *Materials* 17(21), 5309. <https://doi.org/10.3390/ma17215309>
- Okamoto, H. (2004). B-Fe (boron-iron). *J. Phase Equilib. Diffus.* 25, 297–298. <https://doi.org/10.1007/s11669-004-0128-3>
- Oliveira, C.K.N., Casteletti, L.C., Lombardi Neto, A., Totten, G.E., Heck, S.C. (2010). Production and characterization of boride layers on AISI D2 tool steel. *Vacuum* 84, 792–796. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.10.038>
- 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. *Metall. Res. Technol.* 116, 102. <https://doi.org/10.1051/metal/2018081>
- Ortiz-Domínguez, M., Keddám, M., Morales-Robles, A.J. (2024). Characterizations and boron diffusion modelling on the AISI H13 steel. *J. Min. Metallurgy Sect. B-Metallurgy.* 60(3), 353–365. <https://doi.org/10.2298/JMMB2404230290>
- 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(6), 670. <https://doi.org/10.3390/met14060670>
- Ozbek, I., Bindal, C. (2002). Mechanical properties of boronized AISI W4 steel. *Surf. Coat. Technol.* 154(1), 14–20. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01409-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01409-8)
- Pereira, R.G., Mariani, F.E., Lombardi, A.N., Totten, G.E., Casteletti, L.C. (2016). Characterization of layers produced by boriding and Boriding-PVD on AISI D2 Tool Steel. *Mater. Perform. Charact.* 5(4), 406–413. <https://doi.org/10.1520/MPC20150067>
- Rayane, K., Allaoui, O., Allaoui, A. (2017). Effect of diffusion annealing on borides layers produced on XC38 steel. *Acta Phys. Pol. A.* 132, 521–523 (2017). <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.521>
- Rodríguez-Castro, G., Campos-Silva, I., Chávez-Gutiérrez, E., Sánchez, H., Martínez-Trinidad, E., Torres-Hernández, A. (2013). Mechanical properties of FeB and Fe₂B layers estimated by Berkovich nanoindentation on tool borided steel. *Surf. Coat. Technol.* 215, 291–299 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.145>
- Simooglu Sari, E., Zeren, M., Gül Koç, F.G. (2024). The effect of different powder mixtures used in the boriding process on the surface properties of AISI 304 stainless steel material. *Mater. Res. Express* 11, 066511. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ad526a>

- Sutrisno, et al. (2012). Characterization of boride layer on steel, *AIP Conference Proceedings*, 1454, pp. 279–282. <https://doi.org/10.1063/1.4730703>
- Yildiz, I. (2022). Surface characterization and boriding of nickel and cobalt alloys. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 58, 772–778. <https://doi.org/10.1134/S2070205122040244>
- Yoon, J.H., Jee, Y.K., Lee, S.Y. (1999). Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304. *Surf. Coat. Technol.* 112(1–3), 71–75. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00743-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00743-9)
- Yu, L.G., Chen, X.J., Khor, A.K. Sundararajan, G. (2025). FeB/FeB phase transformation during SPS pack-boriding: boride layer growth kinetics. *Acta Mater.* 53, 2361–2368. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.01.043>
- Zagkliveris, D.I., Mavropoulos, A., Triantafyllidis, G.K.(2023). Corrosion behavior of boronized and borochromized AISI 4140 steel after acid exposure evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Mater. Eng. Perform.* 32(19), 8831–8845. <https://doi.org/10.1007/s11665-023-07940-3>
- Žanetič, F., Landek, D., Matijevic, B., Jacan, J. (2024). Boride layer growth kinetics on X90CrMoV-18 steel. *Mater. Technol.* 58(3), 295–300. <https://doi.org/10.17222/mit.2023.1064>