

Comportamiento de crecimiento de recubrimientos de Fe₂B modelado mediante el método inverso de Stefan

Growth behavior of Fe₂B coatings modeled with Stefan's inverse method

Juan D. Bautista Hernández ^a, Arturo Cruz Avilés ^b, Jorge Zuno Silva ^c, Martín Ortiz Domínguez ^d

Abstract:

In this study, a new mathematical model based on the inverse Stefan model was developed to estimate the growth of Fe₂B phase coatings formed on the surface of ASTM A29 steel. Morphological characterization and analysis of the average thickness of the coatings were performed using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Optical Microscopy (OM). The tribological properties of the base steel and the boronized material were evaluated through pin-on-disc wear tests. The results revealed a significant reduction in the coefficient of friction, which decreased from 0.725 in the untreated material to 0.35 in the treated material, representing an approximate 99.97% improvement in wear resistance. Finally, an Analysis of Variance (ANOVA) was performed to determine the influence of process parameters on the layer thickness (u). The results showed that both temperature (T) and treatment time (t) exert a significant influence, with relative contributions of 64.68% and 27.37%, respectively, while the interaction between both factors (T × t) contributed 5.13%.

Keywords:

Boriding, Borides, Kinetics, Activation Energy, Wear, ANOVA Analysis

Resumen:

En este estudio se desarrolló un nuevo modelo matemático basado en el modelo inverso de Stefan, con el propósito de estimar el crecimiento de los recubrimientos de fase Fe₂B formados sobre la superficie del acero ASTM A29. La caracterización morfológica y el análisis del espesor promedio de los recubrimientos se realizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Óptica (OM). Las propiedades tribológicas del acero base y del material borurado se evaluaron a través de ensayos de desgaste tipo pin-on-disc. Los resultados revelaron una reducción significativa en el coeficiente de fricción, que disminuyó de 0.725 en el material sin tratar a 0.35 en el material tratado, lo que representa una mejora aproximada del 99.97% en la resistencia al desgaste. Finalmente, se llevó a cabo un Análisis de Varianza (ANOVA) para determinar la influencia de los parámetros de proceso sobre el espesor de la capa (u). Los resultados evidenciaron que tanto la temperatura (T) como el tiempo de tratamiento (t) ejercen una influencia significativa, con contribuciones relativas del 64.68% y 27.37%, respectivamente, mientras que la interacción entre ambos factores (T × t) aportó un 5.13%.

Palabras Clave:

Boruración, boruros, cinética, energía de activación, desgaste, análisis ANOVA

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo | Escuela Superior de Ciudad Sahagún | Ciudad Sahagún-Hidalgo | México,

<https://orcid.org/0009-0006-4668-3195>, Email: ba465842@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

Introducción

La fricción y el desgaste representan fenómenos tribológicos fundamentales que tienen un impacto significativo en la eficiencia energética, los costos económicos y las emisiones de CO₂, tanto en entornos industriales como residenciales. Se estima que aproximadamente el 23% del consumo energético mundial está directamente relacionado con procesos tribológicos. De este total, un 20% corresponde a la energía utilizada para superar la fricción, mientras que alrededor del 3% se destina a la remanufactura y sustitución de componentes desgastados. En la industria, la fricción excesiva se traduce en pérdidas de energía mecánica, sobrecalentamiento de maquinaria, reducción de la vida útil de los componentes y mayor necesidad de mantenimiento. En sectores como el transporte, la manufactura y la generación eléctrica, estas pérdidas pueden representar miles de millones de dólares anuales. De igual manera, en entornos residenciales como en electrodomésticos, sistemas de calefacción o equipos de ventilación, los efectos tribológicos incrementan el consumo eléctrico de forma significativa. El desgaste de materiales, por su parte, no solo afecta la eficiencia operativa, sino que también implica una demanda creciente de recursos naturales y energía para fabricar piezas de reemplazo. Este ciclo de producción y sustitución contribuye de forma indirecta a un mayor nivel de emisiones de CO₂, agravando el impacto ambiental y afectando los ecosistemas (Woyt, 2021).

Diversos estudios en ingeniería tribológica han demostrado que las pérdidas de energía asociadas a la fricción y al desgaste pueden reducirse de forma significativa mediante la implementación de nuevas tecnologías de materiales, recubrimientos y lubricación avanzada. Se estima que, a nivel global, estas pérdidas podrían disminuirse en un 18% a corto plazo (alrededor de 8 años) y hasta en un 40% a largo plazo (15 años), especialmente en los sectores industriales de mayor consumo energético, como el transporte, la manufactura, la generación eléctrica y la maquinaria pesada. De alcanzarse tales niveles de optimización, el ahorro energético global equivaldría aproximadamente al 8.7% del consumo total de energía, lo que se traduce en un impacto económico equivalente al 1.4% del Producto Interno Bruto (PIB) mundial anual. Estas cifras reflejan el enorme potencial de la ingeniería de superficies y de los sistemas de lubricación para mejorar la eficiencia energética y la sostenibilidad ambiental en escala global. En términos de confiabilidad operativa, el desgaste de componentes representa un desafío aún más crítico que la fricción misma, ya que provoca fallas catastróficas, paradas imprevistas y disminución de la productividad.

Estos eventos generan costos elevados por mantenimiento, pérdida de producción y sustitución de piezas, afectando directamente la rentabilidad y la competitividad industrial. Por ello, el control del desgaste junto con la reducción de la fricción constituye uno de los pilares estratégicos para avanzar hacia una industria más eficiente, resiliente y ambientalmente responsable (Holmberg y Erdemir, 2019).

Una de las estrategias más efectivas para mitigar el desgaste en componentes tribológicos consiste en el empleo de materiales tratados superficialmente o modificados mediante procesos de difusión. Entre los tratamientos más comunes se encuentran la carburización, la nitruración y la borurización, los cuales permiten incrementar de manera significativa la dureza superficial, la resistencia al desgaste y la vida útil de los componentes metálicos. Estos procesos se basan en la difusión de masa, fenómeno que implica el movimiento de átomos o moléculas dentro de un material bajo la influencia de gradientes de concentración o temperatura. Debido a la agitación térmica inherente a los átomos, estos se desplazan continuamente dentro del sólido, líquido o gas. En el caso de los sólidos metálicos, el movimiento atómico se ve facilitado por la presencia de vacantes, dislocaciones y otras imperfecciones en la red cristalina, que actúan como rutas preferenciales para la difusión. Durante tratamientos como la carburización, los átomos de carbono se difunden en la superficie del acero, formando una capa endurecida rica en carburos. En la nitruración, los átomos de nitrógeno generan compuestos duros (nitruros) que mejoran la resistencia al desgaste y a la fatiga. Por su parte, la borurización produce capas con alta dureza (por encima de 1800 HV), incrementando la resistencia a la abrasión, la adhesión y la corrosión a altas temperaturas. Estos tratamientos de endurecimiento superficial se han utilizado por décadas en la industria automotriz, aeronáutica, minera y energética, con el objetivo de incrementar la durabilidad y confiabilidad de piezas críticas como engranajes, ejes, válvulas y cojinetes (Holmberg y Erdemir, 2017).

Entre los tratamientos termoquímicos de endurecimiento superficial, la borurización en especial el proceso en polvo o "en caja" se destaca por su bajo costo operativo, facilidad de implementación industrial y excelente rendimiento tribológico. Este tratamiento consiste en la difusión de átomos de boro hacia la superficie del material, promoviendo la formación de capas duras y químicamente estables compuestas por boruros metálicos (principalmente FeB y Fe₂B en aceros), capaces de mejorar significativamente la resistencia al desgaste, la corrosión y la oxidación a altas temperaturas. Diversas investigaciones han demostrado que las capas

de boruro presentan índices de abrasión y erosión considerablemente menores en comparación con otros tratamientos y recubrimientos industriales. En particular, los aceros borurados muestran un mejor desempeño frente a materiales tratados por carburización, nitruración o recubiertos con Cr, Ni, Cr_3C_2 , CrB, NiCrBC, TiN o WC. Gracias a su alta estabilidad térmica y química, las capas de boruro mantienen sus propiedades incluso en condiciones extremas de carga, temperatura y corrosión, lo que las convierte en una alternativa ideal para aplicaciones industriales severas, tales como componentes de bombas, válvulas, moldes, herramientas de corte y piezas de maquinaria expuestas a ambientes abrasivos o erosivos. En consecuencia, la borurización en polvo representa una opción tecnológicamente eficiente y económicamente viable para la extensión de la vida útil de los componentes metálicos y la reducción del consumo energético y los costos asociados al desgaste, contribuyendo así a una operación industrial más sostenible (Medvedovski et al., 2014).

En las aleaciones ferrosas, el proceso de borurización puede generar principalmente dos tipos de boruros de hierro: FeB y Fe_2B , cuya presencia y proporciones dependen de las condiciones de temperatura, tiempo y composición del sustrato. Sin embargo, para aplicaciones industriales, se prefiere la formación de una monocapa de Fe_2B (también denominada diiron boride (Ortiz-Domínguez, M. et al., 2011) frente a la capa bifásica (FeB + Fe_2B) (Campos-silva)[6], debido a que la interfaz entre ambas fases puede actuar como una zona de debilidad estructural. En condiciones de impacto mecánico o de gradientes térmicos elevados, esta interfaz puede propiciar la iniciación y propagación de grietas, reduciendo la integridad y durabilidad del recubrimiento. El boruro Fe_2B presenta una estructura cristalina tetragonal y una combinación excepcional de alta dureza, resistencia al desgaste, estabilidad térmica y baja fricción, lo que lo convierte en la fase más deseable para componentes sometidos a desgaste abrasivo y cargas dinámicas. Por ello, el control preciso de las condiciones de borurización resulta esencial para obtener una capa monofásica homogénea y adherente. En el ámbito industrial, el acero ASTM A29 es un ejemplo representativo de acero aleado de alta resistencia que se beneficia notablemente del tratamiento de borurización. Este material posee propiedades sobresalientes como alta dureza, resistencia al desgaste, resistencia a la fatiga y buena estabilidad térmica, lo que permite su utilización en la fabricación de pernos, cojinetes, engranajes, árboles de levas, cremalleras y otros componentes de alta exigencia mecánica. En los últimos años, se han publicado múltiples estudios y modelos matemáticos de difusión que analizan el crecimiento cinético de las capas

de Fe_2B sobre diferentes sustratos metálicos (Ortiz-Domínguez et al., 2011; Campos-Silva et al., 2007; Arslan-Kaba et al., 2023; Morgado-González et al., 2022; Ramdan et al., 2010; Campos et al., 2006). Dichos modelos permiten predecir la evolución del espesor de la capa, la influencia de parámetros termodinámicos y la morfología del recubrimiento, aportando una herramienta valiosa para el diseño, optimización y automatización del proceso de borurización en entornos industriales.

Un avance significativo en la comprensión del crecimiento de capas boruradas fue propuesto por Ortiz-Domínguez et al. (2011), quienes desarrollaron por primera vez dos modelos de difusión de transferencia de masa para estimar el espesor de las capas de Fe_2B formadas en la superficie de un acero de bajo carbono AISI 1018. En el primer modelo, los autores formularon un balance de masa en la interfaz de crecimiento capa/sustrato, considerando el flujo de átomos de boro hacia el interior del material. A partir de este análisis, derivaron una expresión analítica que permite estimar el crecimiento temporal de las capas de Fe_2B en función de los parámetros de borurización, como la temperatura y el tiempo de tratamiento. El segundo modelo se fundamentó en un análisis dimensional del tipo Pi-Buckingham, una metodología ampliamente utilizada en ingeniería para obtener relaciones adimensionales entre variables físicas relevantes. En este caso, se consideraron como parámetros principales el tiempo de tratamiento, la temperatura de borurización, el espesor de la capa de pasta de boro y el espesor resultante de la capa Fe_2B . Mediante este análisis, se formuló una ecuación empírica capaz de predecir el crecimiento de la capa bajo diversas condiciones experimentales, simplificando la caracterización de los procesos de difusión.

Por otro lado, Campos-Silva et al. (2007) desarrollaron un modelo matemático de transferencia de masa alternativo y novedoso para estimar el crecimiento de las capas boruradas de Fe_2B en aceros. A diferencia de los modelos clásicos basados directamente en la segunda ley de Fick, este enfoque no considera explícitamente un perfil de concentración de boro a lo largo de la fase Fe_2B . En su lugar, el modelo se centra en describir de manera fenomenológica el flujo de átomos de boro a través de la interfaz capa/sustrato, considerando el balance de masa y las condiciones cinéticas de reacción en la frontera del crecimiento. Un aspecto particularmente relevante de la propuesta es la introducción del concepto de tiempo de incubación del boruro de hierro, es decir, un intervalo inicial en el que las capas no crecen instantáneamente tras el inicio del tratamiento termoquímico.

En otro estudio particularmente relevante, Arslan-Kaba *et al.* (2023) lograron reducir drásticamente los tiempos de tratamiento durante la formación de recubrimientos de Fe₂B mediante la implementación de un sistema eléctrico de reducción catódica integrada, conocido como PC/CRTD-Bor (Pulsed Current / Cathodic Reduction and Thermal Diffusion Boriding). Este proceso combina los efectos de la corriente eléctrica pulsada con la difusión térmica del boro, lo que permite acelerar la cinética de formación del recubrimiento en aceros con bajo contenido de carbono. Durante sus experimentos, los autores variaron la densidad de corriente aplicada (50, 200 y 700 mA cm⁻²) manteniendo una temperatura constante de 1223 K y tiempos de tratamiento de 5, 10 y 30 minutos.

Por su parte, Morgado-González *et al.* (2022) propusieron un modelo alternativo basado en el Coeficiente de Difusión Promedio (MDC) para estimar los espesores de capa de Fe₂B formados sobre la superficie del acero ASTM A1011. En dicho modelo, los autores incorporaron explícitamente el periodo de incubación del boruro de hierro, reconociendo que el crecimiento de la capa no inicia de forma inmediata tras el comienzo del tratamiento termoquímico. En un estudio de gran relevancia, Ramdan *et al.* (2010) realizaron una investigación exhaustiva sobre la evolución microestructural y la orientación cristalina de las agujas de boruro de hierro durante la formación de capas de Fe₂B sobre un sustrato de hierro puro Armco, utilizando simulaciones bidimensionales de Campo Multifásico (MPF). Este enfoque numérico permitió describir de manera detallada los mecanismos de crecimiento y la morfología de la capa borurada a nivel microscópico. El principal hallazgo reportado por los autores fue que las agujas de Fe₂B crecen de manera predominantemente perpendicular al material base, siguiendo una orientación preferencial definida por la anisotropía cristalina del sistema.

En un estudio más reciente, Campos *et al.* (2006) desarrollaron un enfoque innovador basado en redes neuronales artificiales aplicadas al modelado del crecimiento de capas Fe₂B formadas sobre acero AISI 1045 mediante el tratamiento de borurización en pasta. El objetivo principal del estudio fue predecir con precisión el espesor de las capas boruradas a partir de variables de proceso sin recurrir directamente a modelos de difusión clásicos. Para lograrlo, los autores implementaron dos técnicas distintas de inferencia difusa: Lógica difusa Mamdani, que se caracteriza por su capacidad interpretativa y el uso de reglas lingüísticas del tipo "si-entonces", y Lógica difusa Takagi-Sugeno (T-S), que combina inferencia lógica con funciones matemáticas de salida, otorgándole mayor precisión numérica. Al

comparar los resultados de predicción con los datos experimentales, se obtuvieron errores medios relativos del 2.61% para el enfoque Mamdani y 3.62% para la técnica Takagi-Sugeno, demostrando la eficacia de los sistemas inteligentes en la estimación del crecimiento de capas Fe₂B. En este estudio se implementó un nuevo modelo matemático basado en el modelo inverso de Stefan, con el fin de estimar el crecimiento de los recubrimientos de fase Fe₂B formados sobre la superficie del acero ASTM A29. La morfología y el espesor promedio de los recubrimientos se evaluaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Óptica (OM). Los ensayos de desgaste se realizaron utilizando el método pin-on-disc para determinar el coeficiente de fricción de las muestras tratadas y no tratadas. La validación empírica del modelo matemático se llevó a cabo bajo dos condiciones adicionales de borurización: a 1223 K durante 3 h y a 1273 K durante 1.5 h. Finalmente, se efectuó un Análisis de Varianza (ANOVA) considerando los factores de temperatura y tiempo de tratamiento.

Procedimiento experimental

Material y el tratamiento termoquímico de borurización

El acero utilizado en este estudio corresponde a un material especificado bajo la norma ASTM A29. Este tipo de acero se caracteriza por su buena maquinabilidad, elevada resistencia mecánica y excelente respuesta a tratamientos térmicos y termoquímico. En términos generales, los aceros incluidos en la norma ASTM A29 presentan una composición química típica con contenidos de carbono que varían entre 96.74-97.67 wt.% Fe, 0.48-0.53 wt.% C, 0.75-1.0 wt.% Mn, 0.15-0.30 wt.% Si, 0.80-1.10 wt.% Cr, 0.035 wt.% P, 0.04 wt.% S, and 0.15-0.25 wt.% Mo. Estos aceros poseen una densidad promedio de 7.85 g cm⁻³, una conductividad térmica del orden de 40 a 55 W m⁻¹ K⁻¹ y un coeficiente de expansión térmica cercano a 12×10⁻⁶ K⁻¹. En estado sin tratamiento, su dureza se encuentra típicamente entre 178 y 295 HV, aunque puede superar los 520 HV después del temple y revenido. Además, presentan una resistencia a la tracción comprendida entre 600 y 1000 MPa, y un límite elástico que oscila entre 350 y 800 MPa, dependiendo del grado y del tratamiento aplicado. Debido a estas propiedades, los aceros ASTM A29 son ampliamente utilizados en la fabricación de componentes mecánicos sometidos a esfuerzos y desgaste, tales como ejes, engranajes, cigüeñales, pernos y bielas. Las probetas utilizadas en este estudio se manufacturaron con una geometría cúbica con dimensiones de 10 mm por lado. Estas se obtuvieron a partir del seccionamiento de una barra

cuadrada empleando un cortador de precisión Buehler IsoMet™ 1000. Antes de aplicar el tratamiento termoquímico, las muestras de acero fueron preparadas superficialmente mediante un proceso de desbastado, utilizando papel de lija de carburo de silicio (SiC) con granulometrías comprendidas entre 80 y 2500, aplicado con una rectificadora manual EcoMet™ 30. Posteriormente, las probetas se sometieron a limpieza ultrasónica durante 20 minutos en un baño de alto rendimiento SONOREX SUPER RK 52, utilizando una solución binaria de n-heptano y etanol. Una vez finalizado el lavado, las muestras se colocaron en un recipiente cilíndrico de acero inoxidable grado médico AISI 316L,

donde fueron confinadas en una mezcla de polvo rica en boro, como se muestra en la Figura 1. La mezcla utilizada en el tratamiento termoquímico estuvo compuesta por 33.5% de Carburo de Boro (B₄C) como fuente principal de boro, 5.4% de Tetrafluoroborato de Potasio (KBF₄) como activador o catalizador, y 61.1% de Carburo de Silicio (SiC) como diluyente. Tras alcanzar su punto de fusión, es probable que el KBF₄ se descomponga en Fluoruro de Potasio (KF) y Trifluoruro de Boro (BF₃) (Campos-Silva, I. et al., 2023), reacción que se representa en la Ecuación (1).

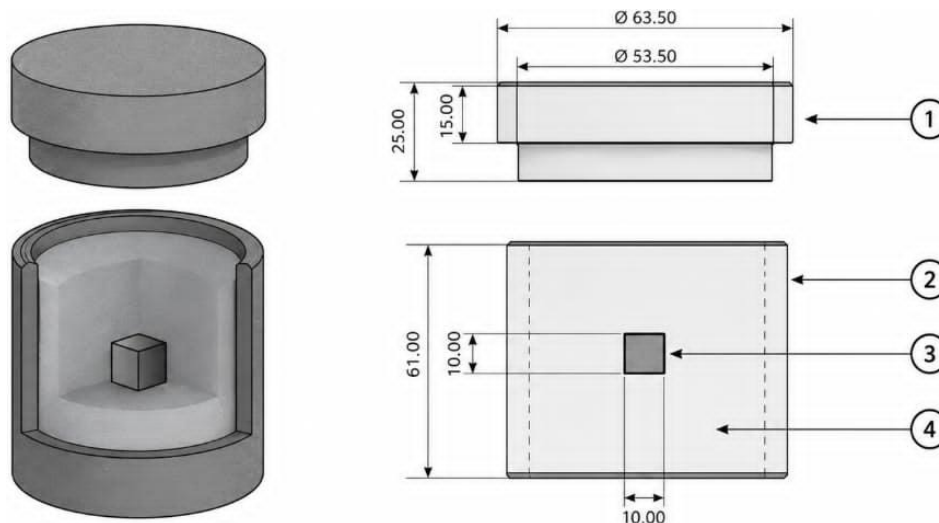
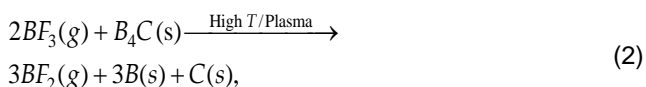


Figura 1. Representación esquemática de la sección transversal del contenedor cilíndrico metálico fabricado en acero inoxidable grado médico AISI 316L, empleado durante el tratamiento superficial. El sistema experimental se compone de cuatro elementos principales: (1) una tapa equipada con un orificio destinado a la evacuación de los gases generados por la reacción química de la mezcla, (2) mezcla en sales rica en boro, conformado por B₄C, KBF₄ y SiC, (3) una probeta de acero ASTM A29, y (4) el cuerpo del contenedor metálico. Todas las dimensiones del recipiente se expresan en milímetros (mm). Fuente: Elaboración propia.



Es una reacción de descomposición térmica, normalmente activada por temperatura elevada. Se produce cuando el KBF₄ se calienta (generalmente > 500°C). El BF₃ (trifluoruro de boro) se libera en fase gaseosa, mientras que el KF permanece como sólido. A continuación, se describen las reacciones químicas que forman los revestimientos de boruro Fe₂B:



En sistemas que involucran compuestos fluoroboratos a alta temperatura o en plasma, puede formarse la especie BF₂, la cual no es estable como molécula y existe principalmente como radical BF₂. Debido a su inestabilidad electrónica, este radical tiende a sufrir desproporción, es decir, una reacción interna de oxidación-reducción entre varias unidades del mismo radical. La reacción global que describe este proceso es:



Cuando el boro reacciona con el hierro, se forman dos boruros metálicos estables, dependiendo de la actividad de boro y de la temperatura durante el proceso:



El boruro Fe_2B es la fase más común y estable en condiciones típicas de boruración. Contiene aproximadamente 9 wt.% de boro. Suele formarse como capa interna, ya que aparece cuando la actividad de boro es moderada. En la Figura 2 se presentan las ecuaciones (1)–(4), que describen de manera detallada la liberación de átomos de boro y su posterior reacción con átomos de hierro, conduciendo a la formación del recubrimiento

Fe_2B con estructura cristalina tetragonal. Este esquema permite visualizar claramente la estequiometría de la reacción, así como la disposición atómica dentro de la fase formada. Además, las ecuaciones reflejan de manera implícita los mecanismos de difusión de boro hacia la superficie del sustrato y la subsecuente nucleación y crecimiento de la capa de Fe_2B , aspectos fundamentales para comprender la cinética de formación del recubrimiento y su microestructura final.

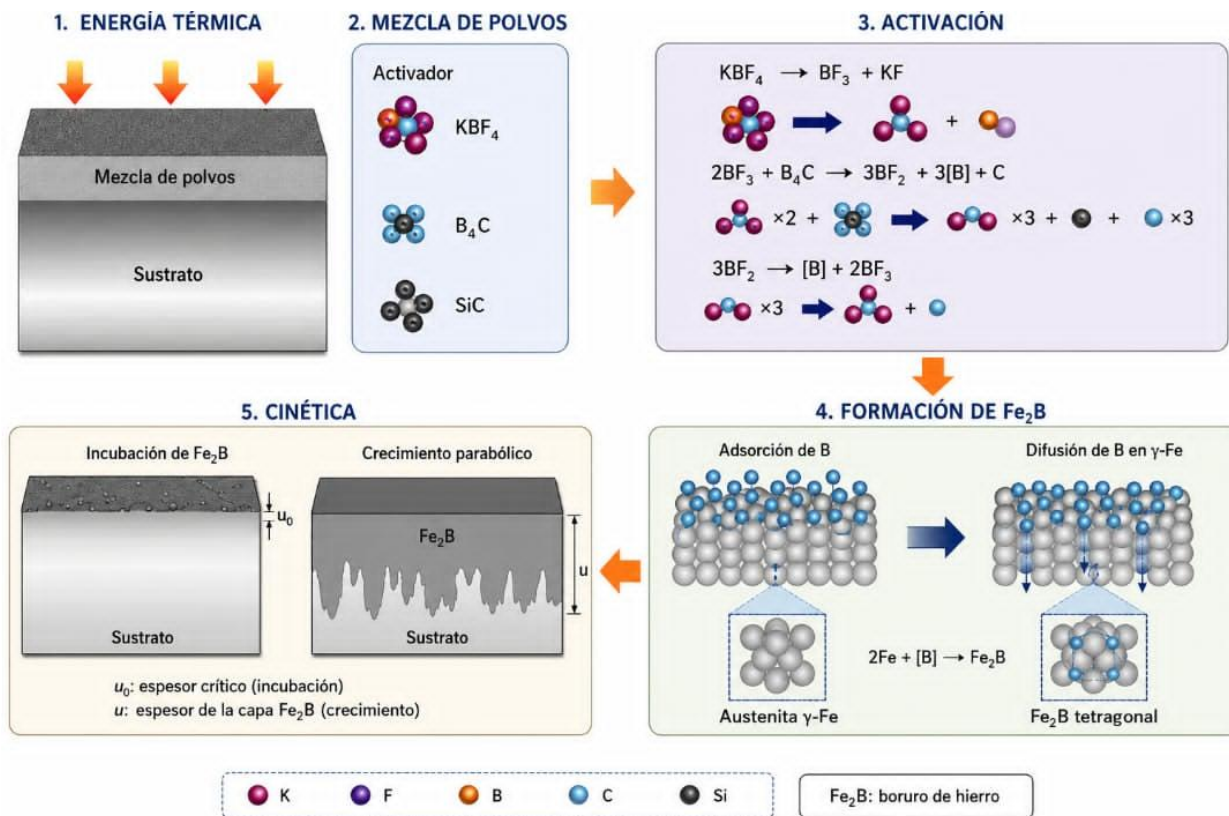


Figura 2: Esquema ilustrativo del proceso de liberación de átomos de boro a partir de la mezcla borurante y su posterior difusión hacia el sustrato, conduciendo a la formación del recubrimiento Fe_2B . Fuente: Elaboración propia.

El tratamiento termoquímico se realizó en un horno convencional TEFIC con capacidad máxima de 1473 K, empleando tiempos de exposición y temperaturas variables bajo una atmósfera de argón para prevenir la contaminación por oxígeno (O) e hidrógeno (H). El argón (Ar), por ser químicamente inerte, insípido e inodoro, constituye la elección idónea para este propósito, garantizando la integridad química de la superficie tratada. El recipiente de acero AISI 316L, que contenía la probeta embebida en la mezcla borurante, se calentó en un rango de 1123 K a 1273 K, seleccionado en concordancia con el diagrama de fases Fe–B (ver Figura

3) (Massalski et al., 1986), aplicando tiempos de exposición de 2 a 8 horas. Durante este proceso, el boro liberado desde la mezcla borurante difundió hacia la superficie del sustrato, promoviendo la nucleación y crecimiento de la capa de Fe_2B con su característica estructura cristalina tetragonal. Finalizado el tratamiento, el recipiente se retiró del horno y se permitió el enfriamiento controlado hasta temperatura ambiente, con el fin de preservar la integridad de la capa formada y garantizar la uniformidad microestructural del recubrimiento.

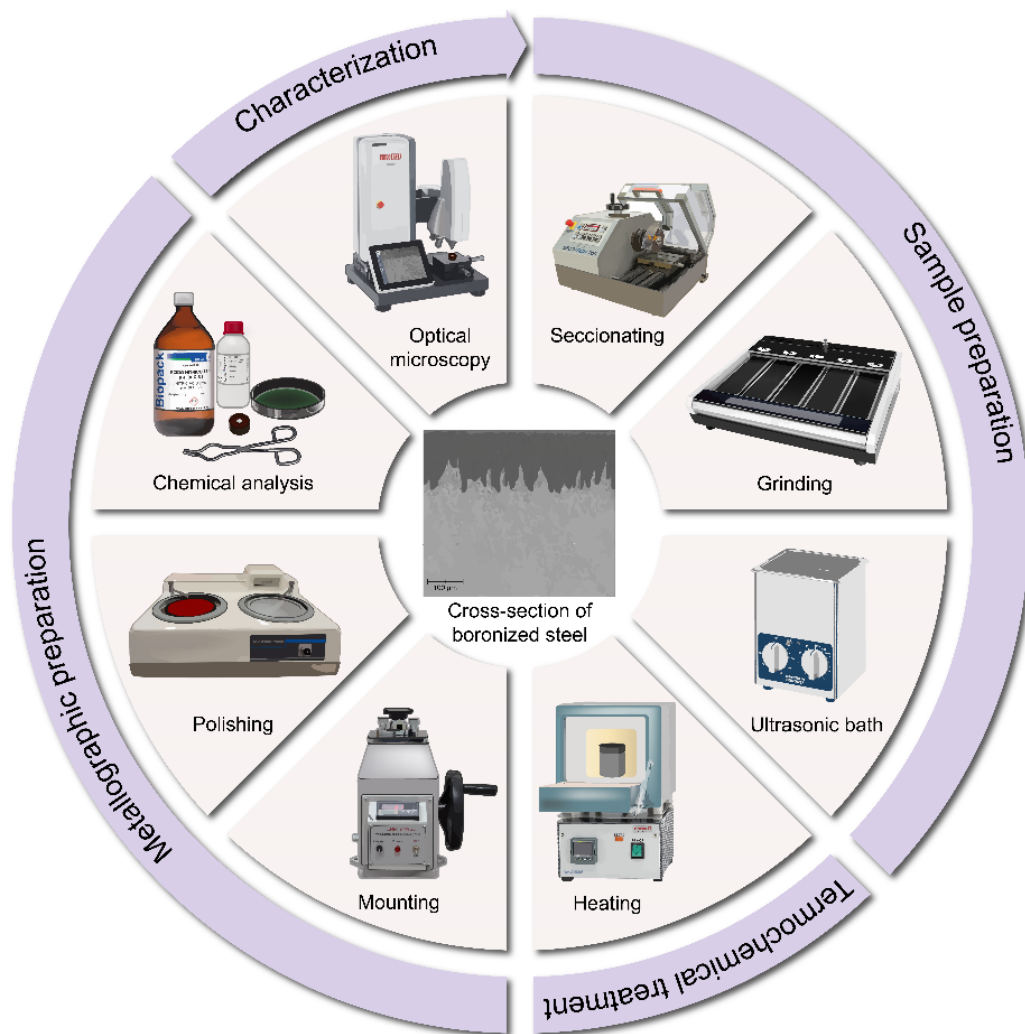


Figura 4: El diagrama de flujo ilustra el mecanismo de liberación de átomos de boro que conduce a la formación de la fase Fe_2B en acero ASTM A29. La preparación metalográfica se realiza mediante una serie de pasos secuenciales, que incluyen: seccionamiento, desbaste, tratamiento en baño ultrasónico, tratamiento termoquímico, montaje en resina, pulido, análisis químico y examen mediante microscopía óptica y de barrido (OM y SEM). Fuente: Elaboración propia.

A continuación, las muestras se pulieron utilizando una suspensión de diamante con granulometrías de $0.25\ \mu m$ y $0.05\ \mu m$, aplicando 20 minutos por cada tamaño con el fin de obtener una superficie especular necesaria para un análisis preciso. Tras cada etapa de pulido, las muestras se sometieron a un baño ultrasónico en acetona durante 30 segundos, garantizando una limpieza completa y la máxima calidad superficial. La microestructura de las muestras se reveló mediante un reactivo de inmersión Nital al 4% en volumen. El grosor de los recubrimientos Fe_2B se determinó empleando un microscopio óptico 4K de la serie VHX-7000 y un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510IV. La Figura 4 ilustra el procedimiento metalográfico seguido, que abarca la observación de fases, límites de grano, agentes externos y zonas con posibles distorsiones, proporcionando una

evaluación completa de la microestructura y calidad del recubrimiento.

El espesor de los recubrimientos Fe_2B se evaluó utilizando el software especializado Image-Pro Plus v.10.0, mediante un método automatizado de análisis de imágenes que garantiza objetividad y reproducibilidad. El estudio de difusión y crecimiento se llevó a cabo con dieciséis especímenes, cada uno replicado una vez, asegurando la validez estadística de los resultados. Para el cálculo del espesor promedio del recubrimiento, se realizaron 150 mediciones en cada una de las 32 secciones transversales seleccionadas de las muestras endurecidas, lo que permitió obtener datos precisos y altamente confiables. La Figura 5, presenta de manera esquemática las secciones transversales seleccionadas y el procedimiento de medición del espesor,

proporcionando una representación visual clara que facilita la comprensión del método utilizado para la caracterización cuantitativa de la capa Fe₂B. Este enfoque asegura que la evaluación del recubrimiento sea rigurosa, reproducible y adecuada para análisis comparativos entre distintas condiciones de tratamiento.

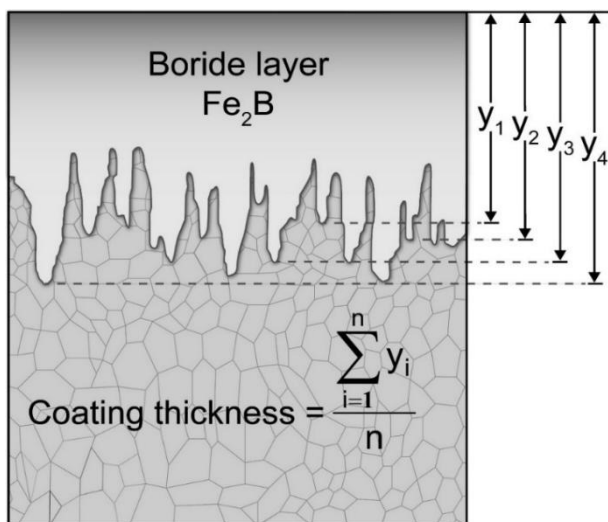


Figura 5: Representación esquemática del método empleado para la medición del espesor de las capas de Fe₂B, mostrando la selección de secciones transversales y el procedimiento utilizado para la caracterización cuantitativa del recubrimiento. Fuente: Elaboración propia.

Modelado inverso de Stefan en la difusión de boro

El problema inverso de Stefan en transferencia de masa consiste en determinar la posición de la interfaz de una fase en crecimiento (como una capa sólida que se forma por difusión) a partir de concentraciones conocidas en el medio circundante. A diferencia del problema directo, se busca reconstruir la evolución de la frontera de fase usando los datos medidos de concentración o flujo de soluto. Este enfoque es fundamental para modelar procesos de difusión-controlada, como la formación de recubrimientos o la penetración de especies químicas en sólidos. Una comprensión de la difusión de los átomos de boro para formar los recubrimientos Fe₂B formados sobre la superficie del acero ASTM A29 es esencial para optimizar los parámetros del proceso, reduciendo así el tiempo de fabricación y los costos de inversión. La reducción del tiempo de procesamiento necesario para alcanzar las características deseadas puede suponer un importante ahorro de energía y de recursos. Se diseñó un novedoso modelo matemático de difusión para analizar la difusión de los recubrimientos Fe₂B (véase la Figura 6) asentados en la superficie del acero ASTM A29 mediante borurización sólida.

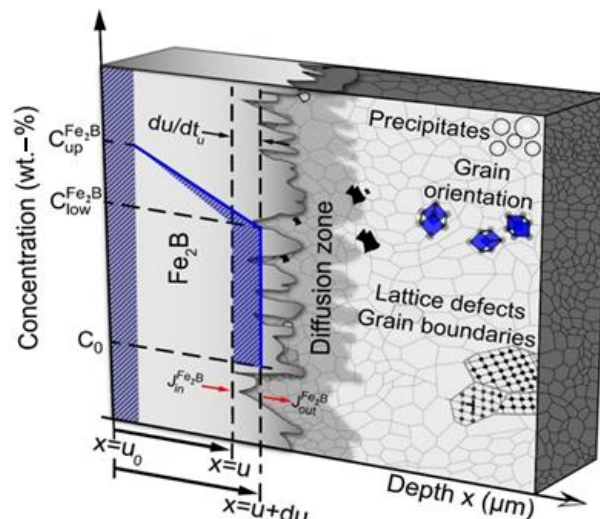


Figura 6: Representación figurativa del revestimiento Fe₂B depositado sobre la superficie del acero ASTM A29. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 6, se ilustra una representación esquemática del recubrimiento Fe₂B, sobre la cual se superpone el perfil de concentración de boro, indicando los límites de concentración correspondientes a la superficie y a la interfaz de crecimiento (Fe₂B/Fe). Asimismo, se señala el espesor promedio del recubrimiento, identificado como $x = u$ (m).

La ecuación de difusión en la fase Fe₂B:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial t_u} = D_{Fe_2B} \frac{\partial^2 C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x^2} \quad (5)$$

Donde $C_{Fe_2B}(x, t_u)$: es el perfil de concentración (mol m⁻³), D_{Fe_2B} : coeficiente de difusión (m² s⁻¹), $t_u = t - t_0^{Fe_2B}$: es el tiempo de formación de la fase Fe₂B (s).

Condición a la frontera en la superficie:

$$C_{Fe_2B}(x = u_0 \approx 0, t_u = t_0^{Fe_2B}) = C_{up}^{Fe_2B} \quad (6)$$

Donde u_0 : es una capa inicial (nm), $t_0^{Fe_2B}$: corresponde al periodo de incubación del boruro Fe₂B asociado a la capa inicial (s), $C_{up}^{Fe_2B}$: se refiere a la concentración superficial (60.4x10³ mol m⁻³) (Massalski et al., 1986).

Condición de interfaz móvil:

$$C_{Fe_2B}(x(t_u) = u, t_u = t_u) = C_{low}^{Fe_2B} \quad (7)$$

Donde u : es la capa promedio de la fase Fe_2B (m), $C_{low}^{Fe_2B}$: se refiere a la concentración de la interface (59.8×10^3 mol m^{-3}) (Massalski et al., 1986). La condición de Stefan la formamos como:

$$J_{Fe_2B}(x, t_u) = -D_{Fe_2B} \left. \frac{\partial C_{Fe_2B}(x, t_u)}{\partial x} \right|_{x=u}, \quad (8)$$

$$(C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 / 2) \frac{dx}{dt_u} = J_{Fe_2B}(x, t_u). \quad (9)$$

Donde $J_{Fe_2B}(x, t_u)$: es se refiere al flujo de átomos a lo largo de la fase Fe_2B (mol $m^{-2}s^{-1}$). Considerando la coordenada adimensional interna:

$$\eta = \frac{x}{u}. \quad (10)$$

Es importante mencionar que en la interface $\eta = 1$, sin importar cuánto crezca.

Por otro lado, hacemos un cambio de variable en el perfil de concentración:

$$C_{Fe_2B} = \Phi(\eta, t_u). \quad (11)$$

Donde la derivada espacial y temporal se expresan como:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(\Phi)}{\partial x} = \frac{1}{u} \frac{\partial \Phi(\eta, t_u)}{\partial \eta}, \quad (12)$$

$$\frac{\partial^2 C_{Fe_2B}(\Phi)}{\partial x^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \Phi(\eta, t_u)}{\partial \eta^2}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}(\Phi)}{\partial t_u} = \frac{\partial \Phi(\eta, t_u)}{\partial t_u} - \frac{\eta}{u} \frac{\partial u}{\partial t_u} \frac{\partial \Phi(\eta, t_u)}{\partial \eta}. \quad (14)$$

Sustituyendo las Ecuaciones (13) y (14) en la Ecuación (5), se tiene:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \Phi(\eta, t_u)}{\partial t_u} - \frac{\eta}{u} \frac{\partial u}{\partial t_u} \frac{\partial \Phi(\eta, t_u)}{\partial \eta} \\ & = D_{Fe_2B} \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \Phi(\eta, t_u)}{\partial \eta^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Asumiendo que el perfil es cuasi-estacionario (válido para capas formadas térmicamente):

$$\frac{\partial \Phi(\eta, t_u)}{\partial t_u} \approx 0. \quad (16)$$

Utilizando la Ecuación (16) en la Ecuación (15), se tiene:

$$-\frac{\eta}{u} \frac{\partial u}{\partial t_u} \frac{\partial \Phi(\eta, t_u)}{\partial \eta} = D_{Fe_2B} \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \Phi(\eta, t_u)}{\partial \eta^2}. \quad (17)$$

Considerando la condición de autosimilaridad

$$u = \lambda \sqrt{t_u} \quad \text{con } \lambda > 0. \quad (18)$$

Los determinos de la Ecuación (17), se transforman en:

$$\frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial t_u} = \frac{1}{2t_u}, \quad (19)$$

$$D_{Fe_2B} \frac{1}{u^2} = D_{Fe_2B} \frac{1}{\lambda^2 t_u}. \quad (20)$$

Con las Ecuaciones (19) y (20), la Ecuación (17), se transforma en:

$$-\frac{\eta}{2} \frac{\partial \Phi(\eta, t_u)}{\partial \eta} = \frac{D_{Fe_2B}}{\lambda^2} \frac{\partial^2 \Phi(\eta, t_u)}{\partial \eta^2}. \quad (21)$$

Sea $\partial \Phi(\eta, t_u) / \partial \eta = y(\eta)$. Entonces:

$$\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial \eta} = -\frac{\lambda^2}{2D_{Fe_2B}} \eta. \quad (22)$$

Integrando,

$$y(\eta) = A \exp(-\varepsilon_{Fe_2B}^2 \eta^2). \quad (23)$$

Sea $\varepsilon_{Fe_2B}^2 = \lambda^2 / 4D_{Fe_2B}$, y por tanto:

$$\Phi(\eta) = A + \int_{\eta=0}^{\eta=\eta} e^{-\varepsilon_{Fe_2B}^2 \eta^2} d\eta = A + B \operatorname{erf}\left(\sqrt{\varepsilon_{Fe_2B}^2} \eta\right). \quad (24)$$

Usando las condiciones de frontera de las Ecuaciones (6) y (7), en combinación con las Ecuaciones (10) y (11), se tiene:

$$\Phi = (0) = C_{up}^{Fe_2B}, \tag{25}$$

$$\Phi = (1) = C_{low}^{Fe_2B}. \tag{26}$$

Sustituyendo las Ecuaciones (25) y (26) en la Ecuación (24), llegamos a

$$\Phi(\eta) = C_{up}^{Fe_2B} + \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\sqrt{\varepsilon_{Fe_2B}^2} \eta\right)} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\varepsilon_{Fe_2B}^2} \eta\right) \tag{27}$$

Reescribiendo la Ecuación (27), obtenemos el perfil de concentración de la fase Fe₂B:

$$C_{Fe_2B}(x, t_u) = C_{up}^{Fe_2B} + \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{u}{\sqrt{4D_{Fe_2B}t_u}}\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_{Fe_2B}t_u}}\right). \tag{28}$$

De la condición de Stefan (ver Ecuación (9)) para ε_{Fe_2B} , se obtiene una ecuación trascendental del tipo

$$\left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2}\right) \varepsilon_{Fe_2B} = \left(\frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\varepsilon_{Fe_2B})}\right) \exp(-\varepsilon_{Fe_2B}^2). \tag{29}$$

La Ecuación (29), se resuelve numéricamente, donde las raíces reales son simétricas, para aplicaciones físicas, se toma la solución positiva:

$$\varepsilon_{Fe_2B}^2 = 9.6 \times 10^{-3}. \tag{30}$$

En varios artículos que abordan el estudio de la cinética de crecimiento de las capas boruradas, emplean las concentraciones en porcentaje en peso, para el caso de la concentración en la superficie $C_{up}^{Fe_2B} = 60.4 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ [13], su equivalente en porcentaje en peso de boro es:

$$C_{up}^{Fe_2B} = \frac{\text{concentración de masa de boro}}{\text{densidad de la fase Fe}_2\text{B}} \times 100 \tag{31}$$

$\approx 9 \text{ wt.\% B.}$

Donde la concentración de masa de boro = $(60.4 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}) \cdot (\text{masa molar del boro}) = 652.924 \text{ kg m}^{-3}$, donde la masa molar del boro = $1.081 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$ y la densidad típica de la fase Fe₂B = 7343.4 kg m^{-3} . De manera análoga se tiene que el porcentaje en peso para la concentración en la interface $C_{low}^{Fe_2B} \approx 8.83 \text{ wt.\%}$ (Brakman et al., 1989). En la Figura 7, se presenta la estructura cristalina de la fase Fe₂B, la cual es identificada como tetragonal centrada en el cuerpo y se caracteriza por la longitud axial $a = b = 0.5109 \times 10^{-9} \text{ m}$, y $c = 0.4249 \times 10^{-9} \text{ m}$ (Brakman et al., 1989; Krukovich et al., 2016; Kulka, 2016).

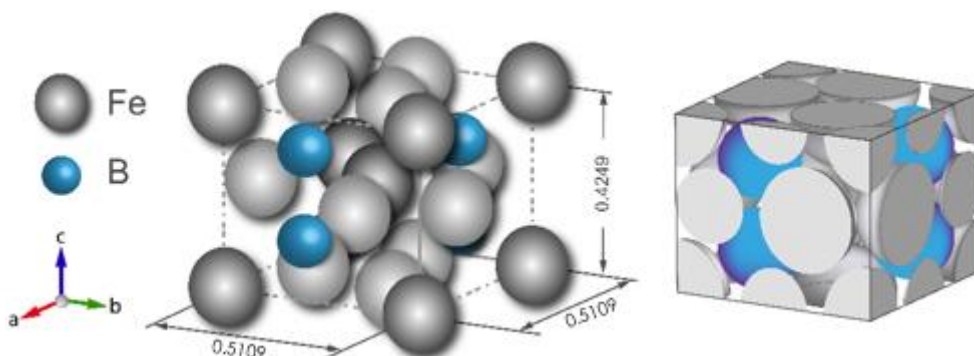


Figura 7: Representación de la estructura cristalina de la fase Fe₂B, con una densidad típica de 7343.4 kg m^{-3} . Fuente: Elaboración propia.

Por cada celda se tienen 4 átomos de boro y 16 átomos de hierro, pero debido a la simetría y a los átomos compartidos, solo corresponden 8 átomos “efectivos” por

celda. Por celda unitaria se tienen en total: $8 \text{ Fe} + 4 \text{ B} = 4$ (Fe_2B), conocido también como número de fórmulas por

celda ($Z = 4$). Para un sistema tetragonal, el volumen de la celda unitaria:

$$V_{Fe_2B} = a^2c = (0.5109 \times 10^{-9} m)^2 (0.4249 \times 10^{-9} m) = 1.11 \times 10^{-28} m^3. \tag{32}$$

La masa molar de la fase $Fe_2B = M_{Fe_2B} = 2(5.5845 \times 10^{-2} kg mol^{-1}) + 1.081 \times 10^{-2} kg mol^{-1} = 122.5 \times 10^{-3} kg mol^{-1}$. De tal manera que la masa de la celda se determina como:

$$m_{Fe_2B} = \frac{ZM_{Fe_2B}}{N_A} = \frac{4(122.5 \times 10^{-3} kg mol^{-1})}{6.022 \times 10^{23} mol^{-1}} = 8.1368 \times 10^{-25} kg. \tag{33}$$

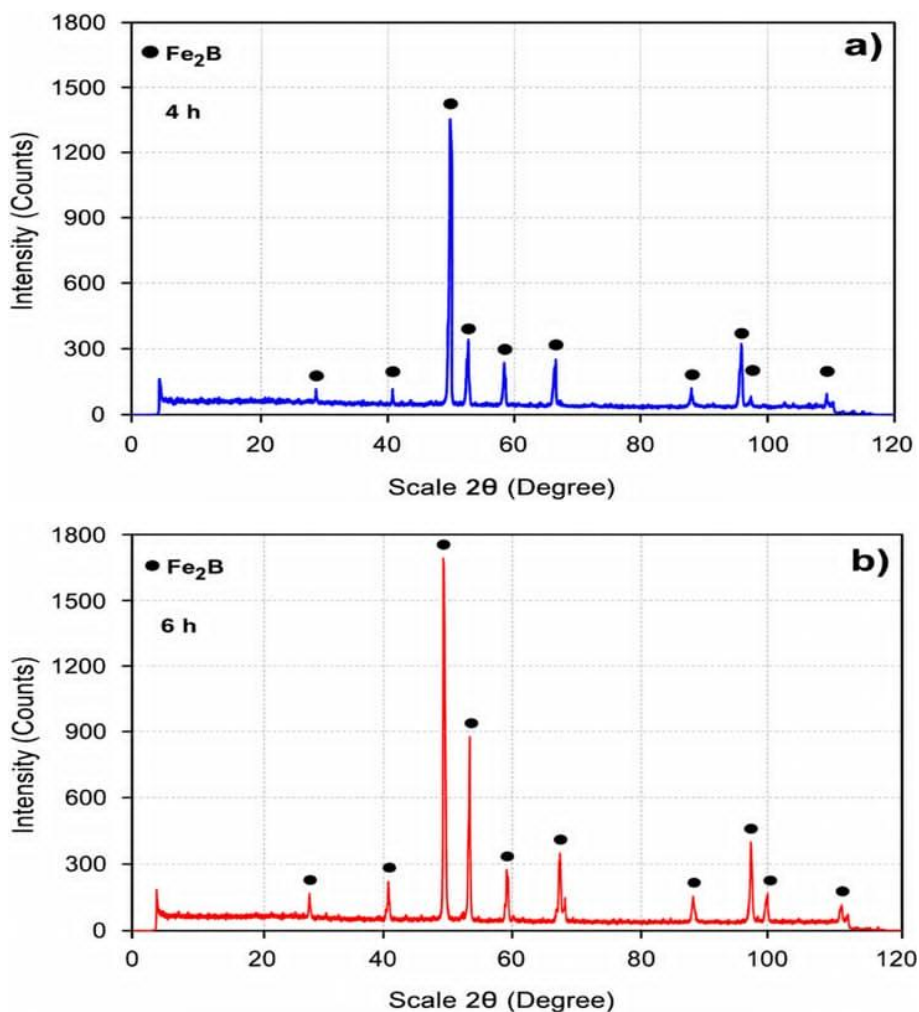
Finalmente, la densidad de la fase Fe_2B , se determina con ayuda de las Ecuaciones (32) y (33):

$$\rho_{Fe_2B} = \frac{m_{Fe_2B}}{V_{Fe_2B}} = \frac{8.1368 \times 10^{-25} kg}{1.11 \times 10^{-28} m^3} = 7343.4 kg m^{-3}. \tag{34}$$

Resultados y discusiones

Estudio de la composición química y estructura cristalina (XRD/EDS)

Los patrones de difracción de XRD se obtuvieron con un equipo Rigaku Lab, usando radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm), un paso de 0.01 grados/segundo y un rango 2θ de 0° a 120° . La Figura 8 muestra los resultados para las muestras tratadas a 1273 K durante 2 h, 6 h y 8 h. El análisis confirma que el recubrimiento de boruro de hierro tiene una estructura monofásica del tipo Fe_2B .



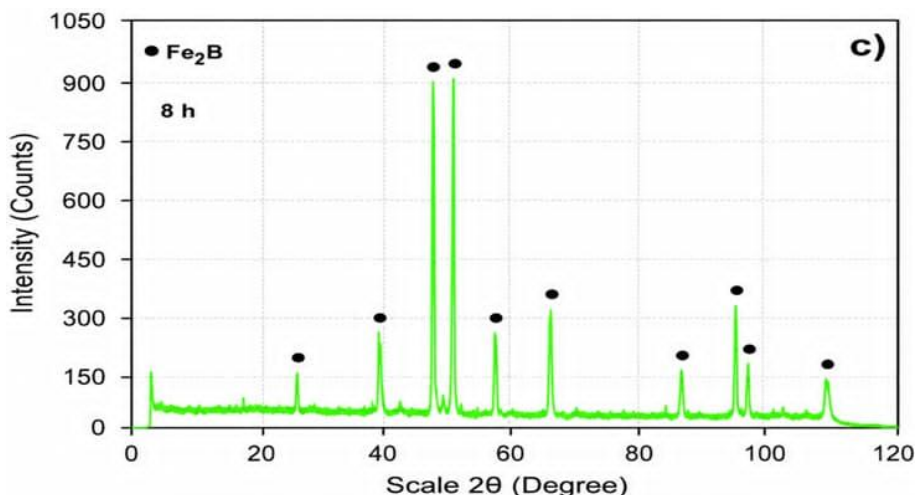
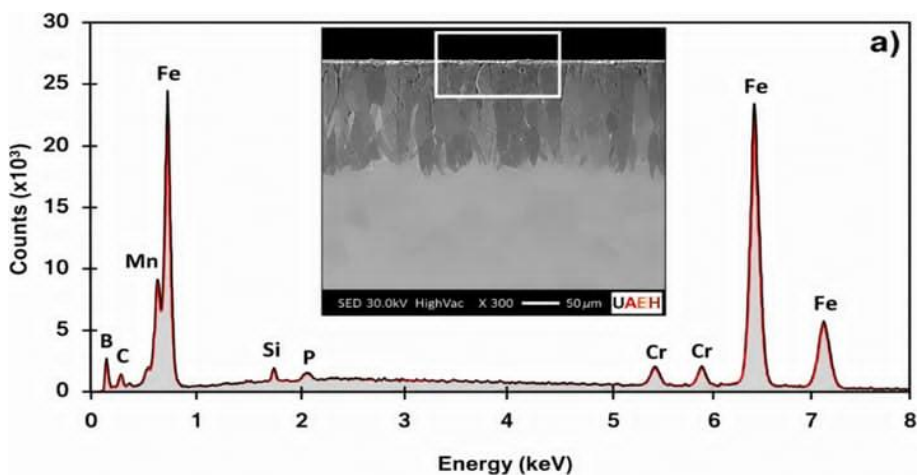


Figura 8: Se presentan los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las superficies de los aceros ASTM A29 sometidos a borurización a 1273 K durante tiempos de exposición de: a) 2 h, b) 6 h y c) 8 h. El análisis detallado de estos difractogramas permitió identificar las fases cristalinas generadas en el sustrato como consecuencia del tratamiento termoquímico. Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo con la referencia ICDD 00-036-1332, los picos cercanos a 50° corresponden a las señales más intensas de la fase Fe₂B y aparecen en todos los patrones de difracción, confirmando su presencia en los recubrimientos. Además, se analizó la sección transversal de una muestra borurada a 1173 K por 4 horas mediante SEM. La Figura 9 muestra el análisis cualitativo por EDS, cuyo objetivo fue identificar Fe y B en el recubrimiento y estimar sus concentraciones en dos zonas: la superficie de la fase Fe₂B (Figura 9a) y la interfase entre el recubrimiento y el sustrato (Figura 9b).

El análisis EDS reveló que el recubrimiento de Fe₂B contenía aproximadamente un 8.28 % en peso de boro,

lo que coincide estrechamente con el valor teórico de esta fase. Es importante destacar que el EDS requiere alta sensibilidad para detectar elementos de bajo número atómico, como el boro, a menos que se utilice un detector especial de silicio o litio. El estudio también mostró que elementos como Si, C y Mo eran prácticamente insolubles en la fase Fe₂B, mientras que Cr y Mn estaban presentes en el recubrimiento, en línea con la literatura que indica que los recubrimientos endurecidos pueden disolver estos elementos. Finalmente, se observó un gradiente de boro desde la superficie hacia la matriz: la concentración de B disminuye progresivamente al alejarse de la superficie, indicando una distribución decreciente del elemento hacia el interior del material.



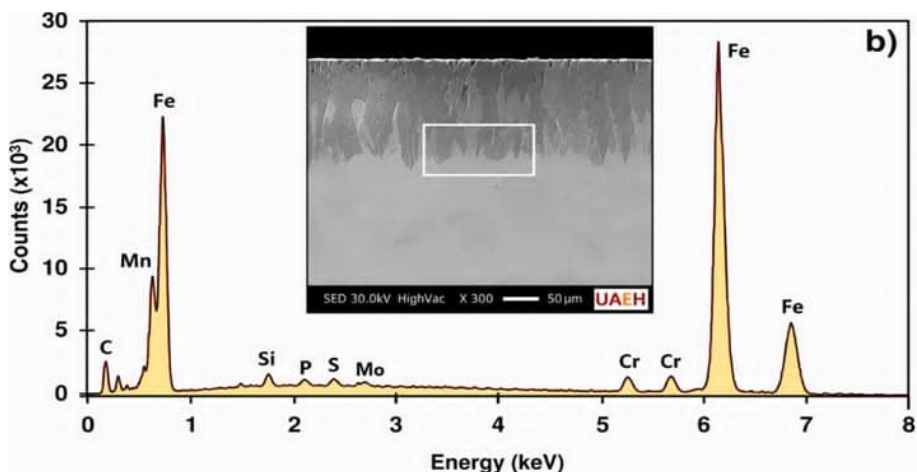


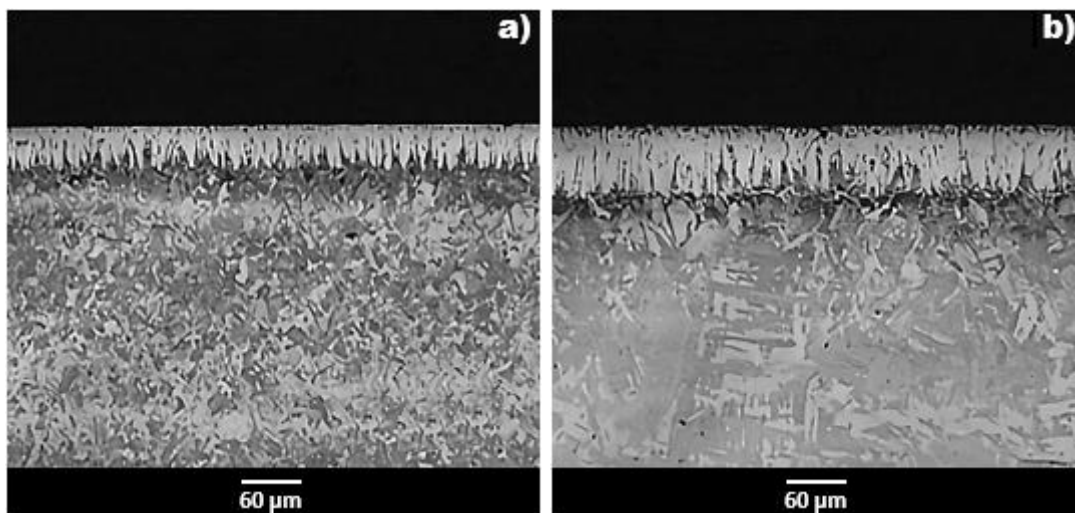
Figura 9: Se efectuó un análisis químico mediante Espectroscopía de Dispersión de Electrones (EDS) en la sección transversal del acero ASTM A29 sometido al proceso de boruración a 1273 K durante 8 horas. El estudio se centró en dos zonas representativas de la muestra: a) la superficie del recubrimiento, donde se evalúa la composición química inicial del boruro formado, y b) la región cercana a la interface de crecimiento entre la capa de boruro de hierro y el sustrato de Fe, con el propósito de identificar posibles variaciones en la concentración de elementos asociadas al proceso de difusión. Fuente: Elaboración propia.

Observación microestructural de Fe₂B mediante técnicas ópticas

Las imágenes de la Figura 10, obtenidas mediante microscopía óptica, muestran las secciones transversales de las muestras boruradas. En ellas se observa claramente una capa continua de boruro de hierro Fe₂B sobre la superficie del material, seguida por la matriz metálica. La interfaz entre ambas zonas es nítida y regular. La capa de Fe₂B presenta un espesor uniforme

en todas las muestras, lo que indica que el proceso de boruración ocurrió de manera controlada.

La forma característica de la capa, con un crecimiento hacia el interior del sustrato, coincide con el comportamiento típico de esta fase durante la difusión del boro. Esta microestructura uniforme y compacta mejora las propiedades del material, ya que una buena formación de Fe₂B contribuye a aumentar la dureza y la resistencia al desgaste del recubrimiento.



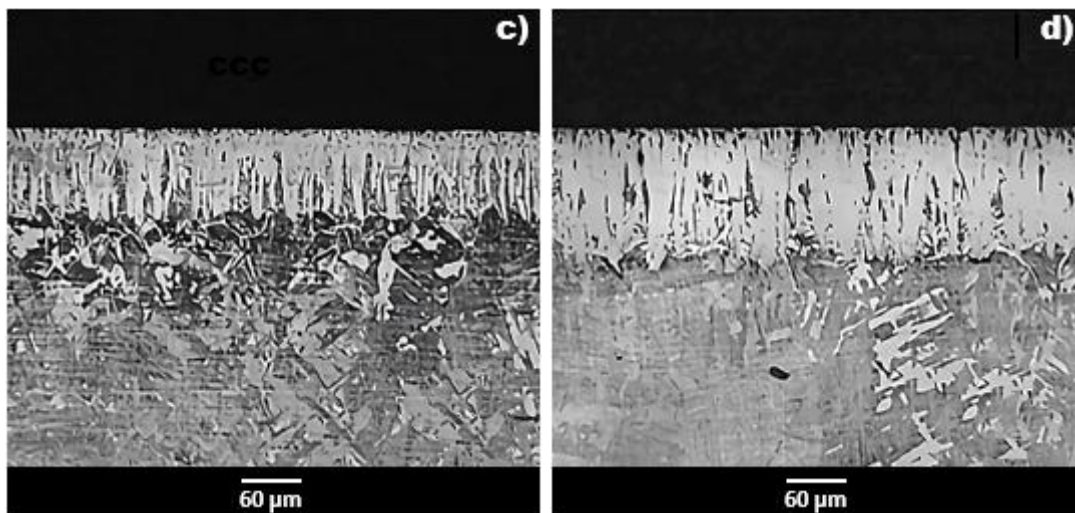
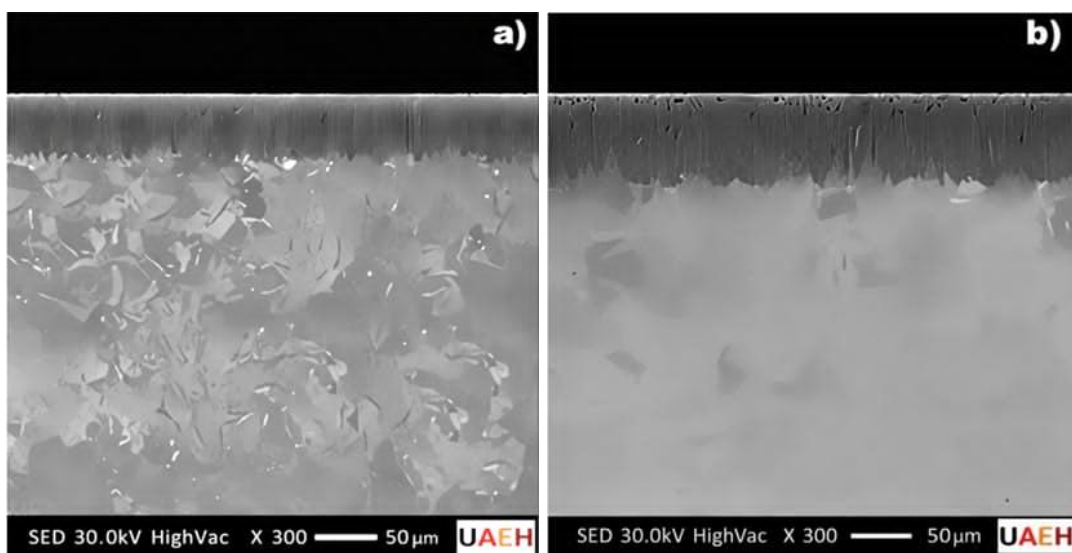


Figura 10: Micrografías ópticas de los recubrimientos de boruro de hierro (Fe_2B) formados en la superficie del acero ASTM A29. Las imágenes ilustran muestras tratadas a 6 h con diferentes temperaturas de exposición: a) 1123 K, b) 1173 K, c) 1223 K y d) 1273 K. Se puede apreciar la evolución del espesor y la morfología de las capas boruradas a medida que aumenta la duración del tratamiento. Fuente: Elaboración propia.

Evaluación microestructural de recubrimientos borurados mediante SEM

La Figura 11 muestra micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido de las secciones transversales de las muestras boronadas utilizando diversos parámetros de procesamiento. Tras un análisis exhaustivo de las fotografías de la microestructura de

todas las muestras de este estudio, y tras considerar detenidamente el fenómeno observado, se puede concluir que la fase de boronización diiron es la única responsable de la formación de los recubrimientos boronizados. Esta conclusión se ve respaldada por el análisis de difracción de rayos X (XRD) presentado en la sección del estudio de la composición química y estructura cristalina (XRD/EDS).



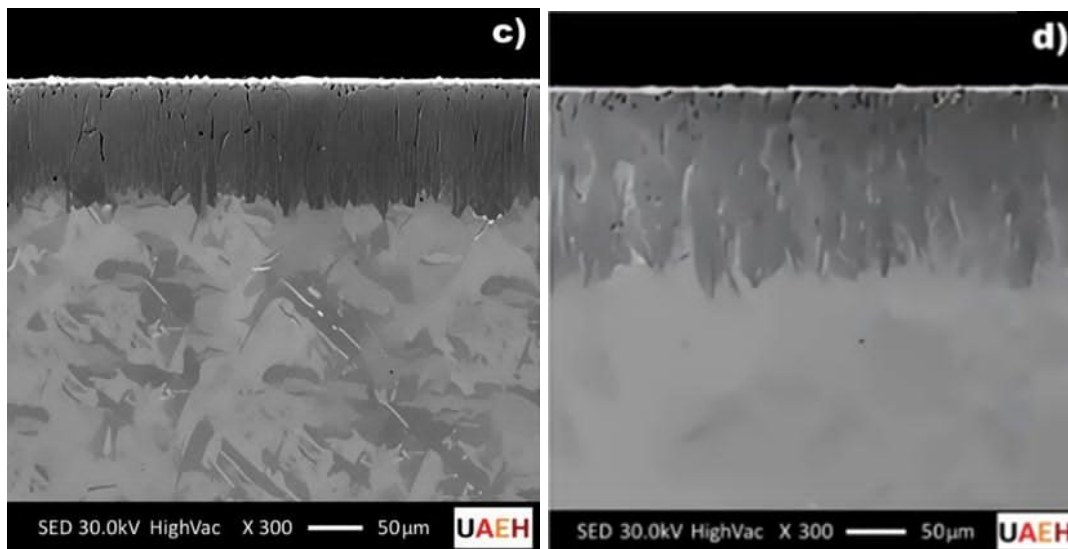
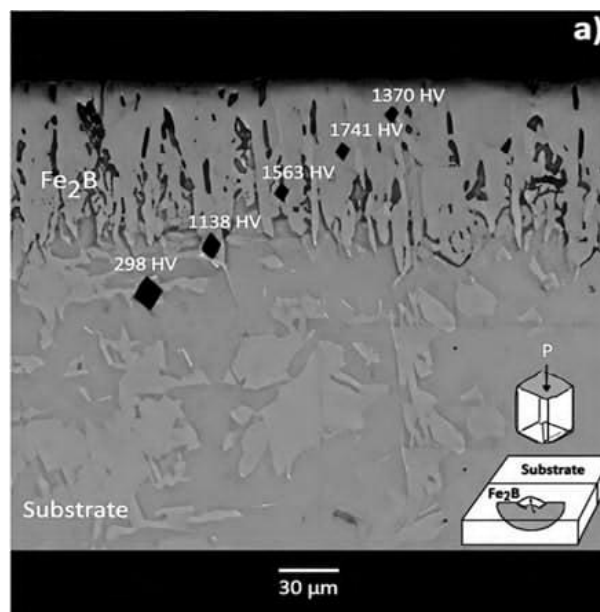
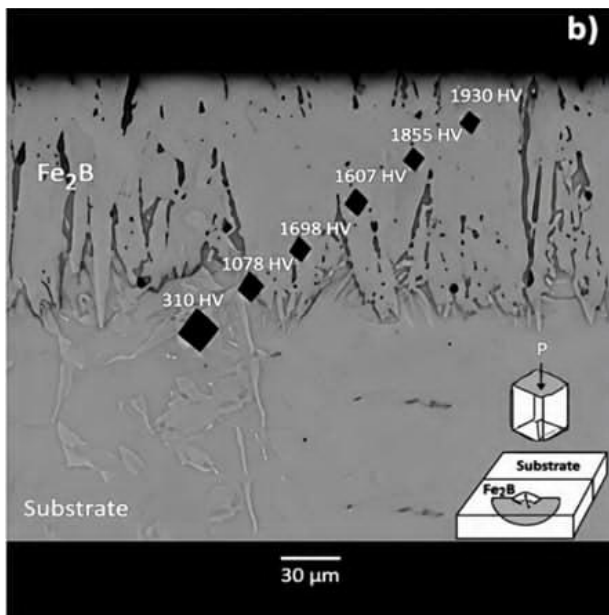


Figura 11: Se muestran micrografías SEM de las secciones transversales de los recubrimientos borurados en acero ASTM A29, obtenidas a 8 h con diferentes temperaturas de exposición: a) 1123 K, b) 1173 K, c) 1223 K y d) 1273 K. Se aprecia el crecimiento progresivo de la capa de Fe_2B , que aumenta en espesor y uniformidad con la duración del tratamiento. Fuente: Elaboración propia.

Perfil de microdureza de la capa borurada

En la Figura 12 se presentan los perfiles de microdureza Vickers obtenidos conforme a la norma ASTM C1327 (ASTM International, 2015), utilizando un durómetro convencional DuraScan 20 G5. Se evaluó el efecto de los parámetros del tratamiento sobre los valores de dureza registrados. Los recubrimientos superficiales mostraron una estructura monofásica y, según la literatura, la dureza de un recubrimiento borurado compuesto exclusivamente por la fase Fe_2B puede situarse en el rango de 1800–2000 HV (Kulka, 2016; Türkmen y Yalamaç. 2022). Los resultados obtenidos corroboran que los materiales borurados presentan una dureza superficial notablemente elevada, atribuible a la formación del recubrimiento Fe_2B en la superficie del acero.





0.05 HV, y b) 4 h a 1273 K con una carga de 0.1 HV. Fuente: *Elaboración propia*.

Figura 12: Las microfotografías adquiridas mediante microscopía óptica (OM) exhiben los perfiles de microdureza Vickers de los recubrimientos de boruro de hierro en dos muestras del acero ASTM A29 sometidas a tratamiento termoquímico. Las condiciones de procesamiento fueron: a) 6 h a 1223 K con una carga de

Los valores de dureza superficial obtenidos para las muestras ilustradas en las Figuras 12a y 12b alcanzaron 1870 HV y 1930 HV, respectivamente. Estos resultados confirman que la dureza de los recubrimientos aumenta conforme se incrementan tanto el tiempo de borurización como la temperatura del proceso. En la zona correspondiente a la matriz, se midió una dureza media de 304 HV, lo que demuestra que el tratamiento termoquímico eleva la dureza superficial del acero ASTM A29 en un factor aproximado de 6.25. La dureza de los recubrimientos de Fe₂B depende de factores como las tensiones térmicas residuales, las condiciones del tratamiento, el tiempo de exposición, la composición de la matriz y la anisotropía del recubrimiento (Türkmen y Yalamaç, 2020; Genel et al., 2003). Para caracterizar el comportamiento frágil tras la indentación, las huellas se clasificaron según la escala de Vigdorovich y Nashel'skii (1963), ampliamente empleada en materiales frágiles. Como se aprecia en la Figura 13, esta escala va del grado 0 (huella sin daño) al grado 5 (fractura severa alrededor de la impresión).

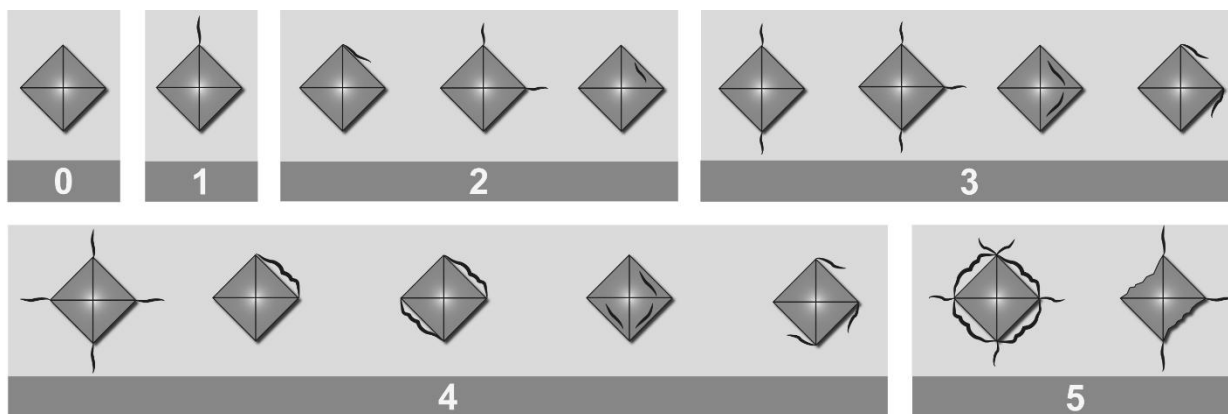


Figura 13: Escala empleada para caracterizar el grado de fragilidad en las superficies boruradas, junto con las huellas que evidencian daños adicionales. Fuente: *Elaboración propia*.

La Figura 14 muestra dos casos de indentación con cargas de 0.05 HV (Figura 14a) y 0.1 HV (Figura 14b), evidenciando que el daño superficial se intensifica al aumentar la carga.

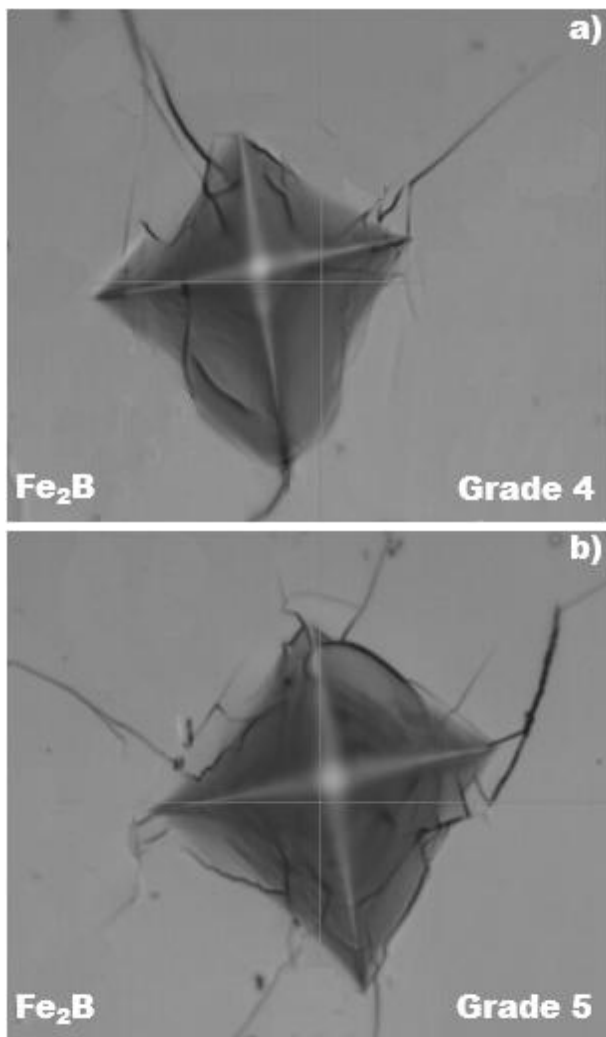


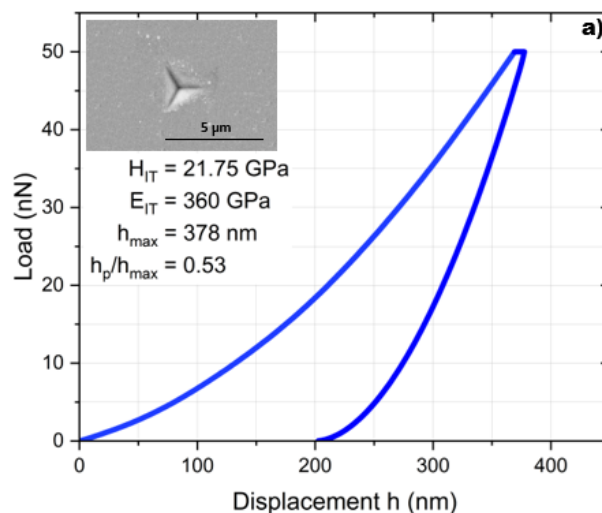
Figura 14: Los grados de fragilidad aumentan al incrementarse la carga aplicada en las superficies. En a), con una carga de 0.05 HV, las grietas se inician en las puntas de la indentación, mientras que en b), con 0.1 HV, la formación de grietas ocurre en los bordes o sus proximidades, mostrando un patrón de crecimiento semicircular. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 14a, las grietas se originan principalmente en las puntas de la huella, mientras que en la Figura 14b aparecen en los bordes o cercanías de la impresión, siguiendo un patrón semicircular. Este comportamiento se atribuye a la anisotropía de la fase Fe₂B, cuya red tetragonal centrada en el cuerpo posee planos débiles que generan expansión volumétrica y tensiones de tracción semicirculares, favoreciendo la propagación de grietas semicirculares, a diferencia de las grietas planas típicas de otras capas cerámicas como FeB (Borik et al., 2017). Asimismo, el desarrollo de grietas semicirculares en cerámicas con estructura tetragonal está condicionado por la orientación cristalográfica del material. De acuerdo con Chevalier et al. (2009), la propagación de las grietas

sigue preferentemente las direcciones cristalográficas perpendiculares al plano de transformación, generando un patrón semicircular alrededor de la indentación.

Caracterización del módulo de elasticidad de recubrimientos de Fe₂B a través de nanoindentación

El módulo de Young se evaluó mediante nanoindentación, utilizando un probador de mesa TTX-NHT (CSM Instruments) y siguiendo el método desarrollado por Oliver y Pharr, con un indentador de tipo Berkovich (Oliver y Pharr, 1992). Esta técnica permite correlacionar la profundidad de penetración del indentador de diamante con la carga aplicada, generando curvas carga-desplazamiento que presentan típicamente una fase de deformación elástico-plástica durante la carga y una fase de recuperación elástica en la descarga. La Figura 15 muestra imágenes obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del acero ASTM A29, donde se aprecian las improntas realizadas con el indentador Berkovich a 1223 K durante 6 h y 1273 K durante 4 h. En la Figura 15a, los valores medidos de dureza y módulo de Young fueron (H_{IT}) 21.75 GPa y (E_{IT}) 360 GPa, respectivamente, para la Figura 15b, los valores medidos de dureza y módulo de Young fueron (H_{IT}) 21.98 GPa y (E_{IT}) 376 GPa, respectivamente resultados que coinciden con los reportados previamente para la fase Fe₂B (Makuch et al., 2022).



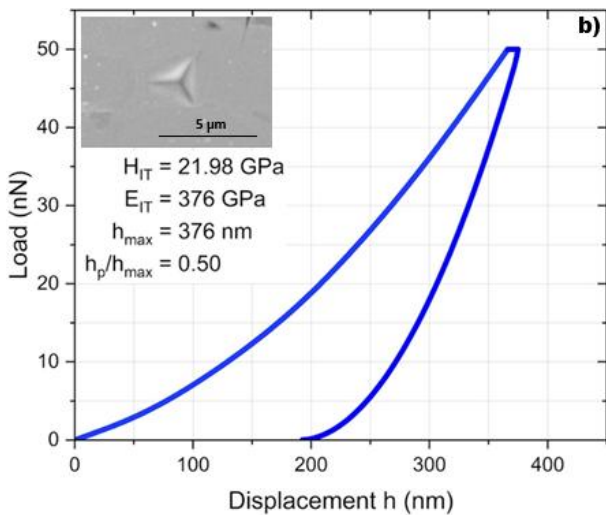


Figura 15: Micrografías SEM del acero ASTM A29 tras el proceso de borurización, con indentaciones seleccionadas y resultados de nanoindentación superficial correspondientes a: a) 6 h a 1223 K y b) 4 h a 1273 K. Fuente: Elaboración propia,

Evaluación de la respuesta tribológica

Se evaluó el coeficiente de fricción de muestras de acero ASTM A29 mediante ensayos de desgaste pin on disc, comparando superficies sin tratar y boruradas. Este coeficiente, que relaciona la fuerza tangencial con la fuerza normal, se estudió en función de la distancia de deslizamiento. En la Figura 16, se presentan los resultados, donde se muestra que la formación del recubrimiento duro tras el tratamiento a 1273 K durante 8 h redujo notablemente la fricción, con valores promedio de 0.25–0.29, frente a 0.60–0.62 en el sustrato sin tratar.

Los hallazgos coinciden con datos reportados previamente en la literatura (Morgado-González et al., 2022), independientemente de los parámetros del proceso de boruración.

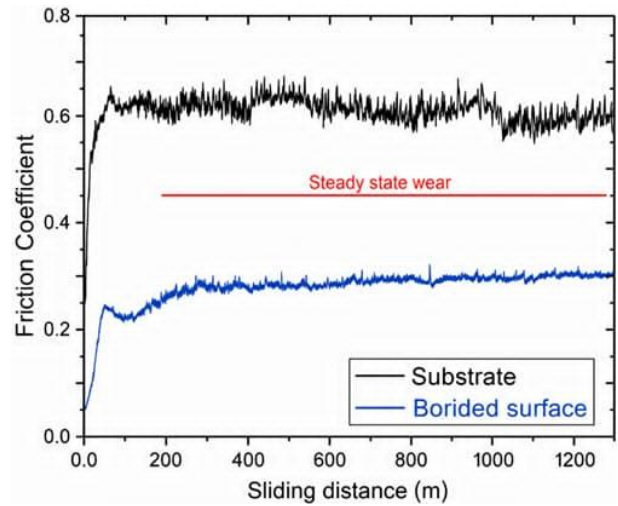


Figura 16: Variación del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento L en el acero ASTM A29, comparando el estado inicial (sin tratamiento) y tras 8 h de tratamiento a 1273 K. Fuente: Elaboración propia.

La Figura 17 compara los perfiles de las huellas de desgaste obtenidas en el sustrato y en el acero ASTM A29 tras el tratamiento de boruración a 1273 K durante 8 h. Bajo estas condiciones se formó la capa borurada de mayor espesor. El sustrato sin tratamiento evidenció un deterioro considerable, manifestado en una huella de desgaste amplia y profunda. En contraste, la superficie borurada mostró una marca mucho menos pronunciada, lo que confirma la mayor resistencia al desgaste otorgada por la capa endurecida frente al deslizamiento.

Esta mejora se atribuye a la capacidad del recubrimiento para soportar la carga aplicada y distribuir la deformación de manera más eficiente. Resultados similares han sido reportados previamente en la literatura (Türkmen et al., 2019).

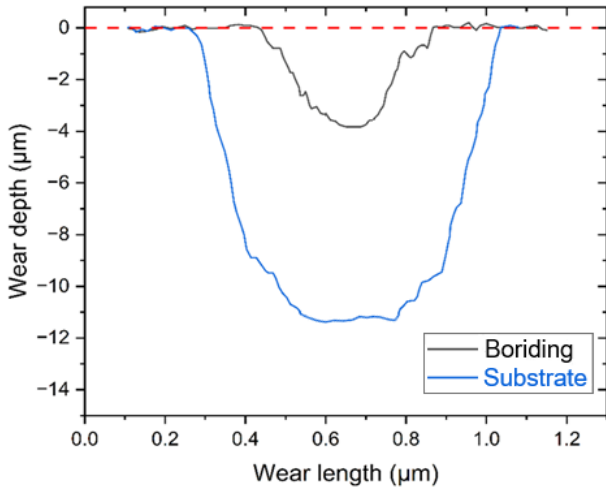


Figura 17: Comparación de los perfiles de desgaste del sustrato sin tratamiento y del acero ASTM A29 tras 8 h de boruración a 1273 K. Fuente: Elaboración propia.

Parámetros de activación para la difusión de boro en el acero ASTM A29

El cálculo de los coeficientes de difusión del boro requirió la determinación de la ley característica de crecimiento de la fase Fe₂B, con ayuda de la Ecuación (18) y el parámetro $\lambda = 2\varepsilon_{Fe_2B} D_{Fe_2B}^{1/2}$, se tiene:

$$u = 2\varepsilon_{Fe_2B} D_{Fe_2B}^{1/2} (t - t_0^{Fe_2B})^{1/2} \quad (35)$$

Las pendientes de los gráficos representan la correspondencia entre el espesor cuadrado del recubrimiento y el tiempo de formación, tal y como se ilustra en la Figura 18. Cabe destacar que los períodos de incubación característicos mostraron valores similares en todo el rango de temperaturas seleccionado.

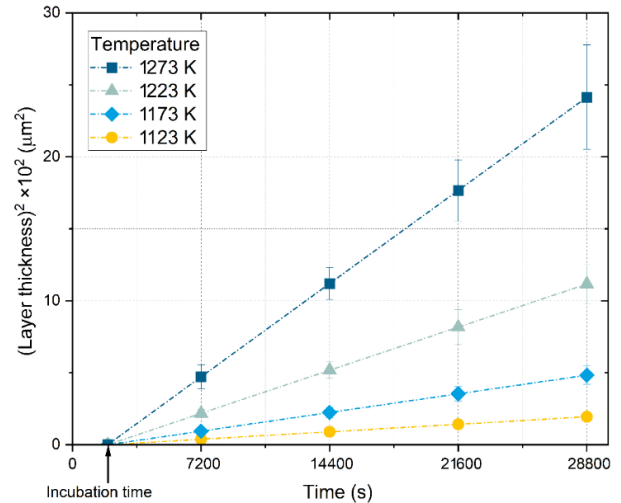


Figura 18: Gráfico comparativo de los espesores al cuadrado de los recubrimientos formados sobre la aleación metálica ASTM A29 para distintas temperaturas de tratamiento, según el tiempo de formación de la fase. Fuente: Elaboración propia.

Los recubrimientos Fe₂B formados sobre el acero ASTM A29 variaron entre 19.538 y 161.39 µm, según tiempo y temperatura de tratamiento. La Figura 19 muestra un gráfico 3D del espesor frente a temperatura y tiempo, mostrando que el espesor aumenta con ambos parámetros (Zong et al., 2022).

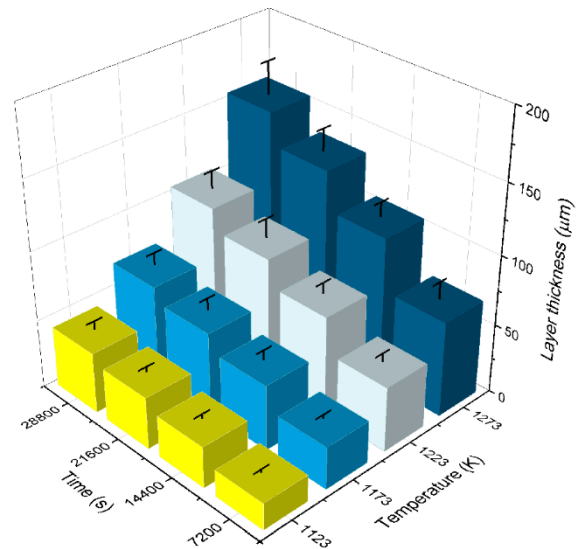


Figura 19: El valor del espesor Fe₂B como dependencia del tiempo y la temperatura de procesamiento. Fuente: Elaboración propia.

Los coeficientes de difusión (D_{Fe_2B}) de la Tabla 1 se ajustaron a la relación clásica de Arrhenius (Kayali y Kara, 2021), tal y como se ilustra en la Figura 20.

Tabla 1: Conjunto de datos experimentales extraídos del gráfico que describe la evolución del espesor al cuadrado en función del tiempo de formación de la fase Fe₂B. Fuente: Elaboración propia.

T(K)	$u = 4\varepsilon_{Fe_2B}^2 D_{Fe_2B} \times 10^{-13}$ (m ² s ⁻¹)	$t_0^{Fe_2B}$ (s)
1123	0.723	1950.1
1173	1.799	1950.3
1223	4.157	1949.7
1273	8.991	1949.2

La Ecuación (36) corresponde a la difusividad del boro en la fase Fe₂B, obtenida por ajuste de mínimos cuadrados a los datos experimentales de la Figura 20:

$$D_{Fe_2B} = 3.70 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{199.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right). \quad (36)$$

La constante de los gases ideales R (Jmol⁻¹K⁻¹) y la temperatura T (K) se utilizan para analizar la difusividad del boro en la fase Fe₂B. La Figura 20 ilustra la relación entre $\ln D_{Fe_2B}$ y la inversa de la temperatura $1/T$, cuya pendiente permite estimar la energía de activación

mínima del boro en el recubrimiento boronado de dihierro ASTM A29, determinada en 199 kJ·mol⁻¹.

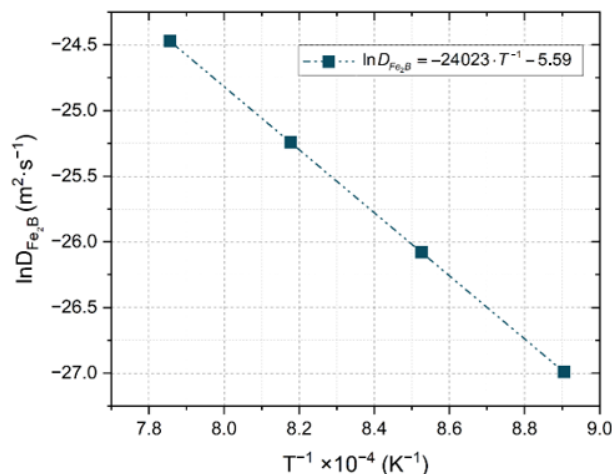


Figura 20: Gráfico del logaritmo natural de la difusividad frente a la inversa de la temperatura, cuya pendiente permite determinar la energía de activación. Fuente: Elaboración propia.

Por su parte, la Tabla 2 compara este valor con la energía de activación reportada para diferentes aceros borurados, proporcionando un contexto experimental y bibliográfico (Zong et al., 2022; Morales-Robles et al., 2024; Türkmen y Yalamaç, 2018; Uslu et al., 2007; Ortiz-Domínguez et al., 2017).

Tabla 2. Comparación de la barrera de energía potencial del boro en los recubrimientos Fe₂B, determinada en este estudio, con los valores reportados en la literatura. Fuente: Elaboración propia.

Factor	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados principales	F-Valor	Contribución	p-valor
Temperatura (T)	1	30382.3	729.6	5.51	62.76%	0.026
Tiempo (t)	1	11980.5	1866.9	14.1	24.75%	0.001
t x T	1	2338.9	2338.9	17.66	4.83%	0
Error	28	3707.8	132.4	-	7.66%	-
Total	31	48409.6	-	-	100.00%	-

Análisis ANOVA

El análisis de varianza (ANOVA), introducido por Fisher en 1930, permite evaluar cómo uno o varios factores con distintos niveles afectan el promedio y la variabilidad de una variable continua (Bodmer et al., 2021). En este estudio se aplicó un diseño factorial 4 x 4 para analizar el efecto del tiempo de tratamiento (7200, 14400, 21600 y

28800 s) y la temperatura (1123, 1173, 1223 y 1273 K) sobre el espesor del recubrimiento Fe₂B en acero ASTM A29, utilizando Minitab 21.1.0. La hipótesis nula H₀ sostiene que ni los factores ni su interacción influyen significativamente, mientras que la alternativa H₁ propone que al menos uno sí tiene efecto. En la **Tabla 3**, se presentan los resultados del ANOVA sobre la variabilidad total, la relación entre grupos y dentro de ellos (valor F),

la contribución de cada factor y la probabilidad de que las diferencias observadas sean al azar (valor p).

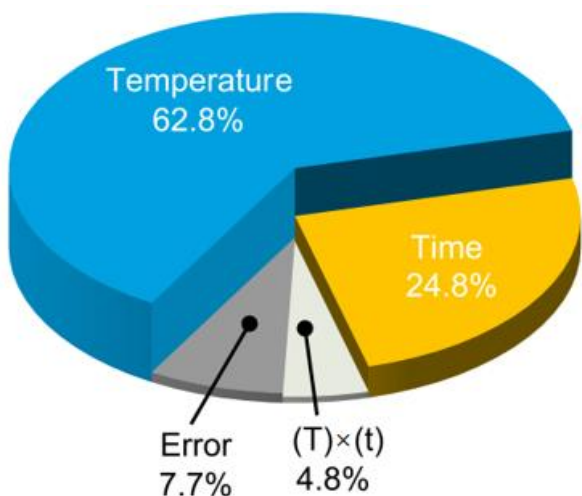


Figura 21: Diagrama circular que muestra la contribución de cada factor en el ANOVA del modelo de regresión. Fuente: Elaboración propia.

El análisis ANOVA del diseño factorial 4 x 4 permitió desarrollar un modelo de regresión múltiple que predice con precisión el espesor del recubrimiento de Fe₂B, considerando los efectos de la temperatura (T), el tiempo (t) y su interacción (t x T). La formulación final del modelo se presenta a continuación:

$$\begin{aligned}
 u(t, T) = & -224 + (2.09 \times 10^{-1}) \cdot T \\
 & - (2.03 \times 10^{-2}) \cdot t \\
 & + (1.9 \times 10^{-5}) \cdot t \times T.
 \end{aligned}
 \tag{36}$$

Discusiones

Evolución del recubrimiento Fe₂B

El modelo de transferencia de masa propuesto es una nueva alternativa para estudiar la evolución del recubrimiento Fe₂B considerando el modelo inverso de Stefan, el cual permite calcular cómo difunden los átomos dentro de una capa que crece con el tiempo, usando únicamente los espesores de esa capa medidos experimentalmente. Se llama "inverso" porque, en vez de predecir el crecimiento a partir de la difusión, hace lo contrario: deduce la difusión a partir del crecimiento observado. El modelo se basa en que la capa formada (Fe₂B) crece hacia el interior del material debido a la entrada de átomos, en este caso, boro. Ese crecimiento

implica una frontera que se mueve, y el modelo de Stefan describe justamente procesos con fronteras móviles. Usando esta idea, el modelo inverso relaciona la velocidad de avance de la capa con la cantidad de átomos que la atraviesan, permitiendo obtener el coeficiente de difusión del elemento que se está incorporando $((C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0) / 2) dx / dt = J_{Fe_2B}(x, t_u)$. Para ello se parte de la segunda ley de Fick $(\partial C_{Fe_2B}(x, t_u) / \partial t_u = D_{Fe_2B}(\partial^2 C_{Fe_2B}(x, t_u) / \partial x^2))$, lo interesante de este modelo fue que se determinó la ley de crecimiento parabólico $(u = 2\varepsilon_{Fe_2B} D_{Fe_2B}^{1/2} (t - t_0^{Fe_2B})^{1/2})$, sin la necesidad de asumir un perfil de concentración a lo largo de la fase Fe₂B.

Análisis de la caracterización microestructural de los recubrimientos Fe₂B a través de MEB

Las microfotografías que se muestran en la Figura 11 ilustran las áreas transversales de los recubrimientos Fe₂B obtenidas mediante MEB. Mediante inspección visual, se pueden observar dos regiones bien definidas: un recubrimiento borurado y el sustrato en la parte subyacente. Una inspección detallada de los recubrimientos Fe₂B formados en todas las muestras endurecidas muestra que los recubrimientos son homogéneos, con un espesor sólido y uniforme. En las microfotografías que se muestran en la Figura 11 se observa una morfología de aserrado en el frente de crecimiento. Los recubrimientos Fe₂B presentan una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (véase la Figura 7). La morfología en forma de diente de sierra del frente de crecimiento de los recubrimientos de boruro de hierro depende de varios factores, entre ellos la composición química de la aleación metálica, la temperatura del proceso de endurecimiento termoquímico de la superficie y el tiempo de exposición al proceso. Según la bibliografía, los frentes de crecimiento de los recubrimientos de boruro de hierro y carbono formados en aleaciones metálicas sin composición química o con baja composición química generan un frente de crecimiento típicamente dentado, lo que favorece el agarre y la adhesión de los recubrimientos de boruro de hierro y carbono y el material base.

Análisis de técnicas químicas no destructivas

Tras endurecer las muestras boruradas mediante tratamiento termoquímico, se realizó un análisis de difracción de rayos X (XRD). Esta técnica analítica

versátil y no destructiva se utilizó para identificar las fases presentes y la composición, la estructura cristalina y la orientación de las muestras endurecidas. Según los patrones de difracción obtenidos de las tres muestras endurecidas a la temperatura más alta (1273 K) en tres momentos diferentes (2 h, 6 h y 8 h), en los resultados se identificó que solo se formó una fase única después del proceso de endurecimiento superficial termoquímico, conocida como Fe₂B en un rango de ángulos de difracción de 0 grados a 120 grados. La identificación de la fase se puede realizar comparando los patrones de difracción de rayos X obtenidos de muestras desconocidas con los patrones de las bases de datos de referencia. El Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD) mantiene la base de datos compuesta más completa. Según el número de referencia ICDD 00-036-1332, los picos prominentes observados en un ángulo de difracción de 50 grados corresponden a los tres valores de intensidad más altos para la fase Fe₂B.

Asimismo, se hizo un análisis de Espectroscopia de rayos X de Energía Dispersiva (EDS), esta técnica analítica permite la caracterización química y el análisis elemental de aleaciones metálicas. En la Figura 9 se presentan dos análisis químicos EDS en el área transversal del acero borurado mediante el proceso de endurecimiento superficial termoquímico a una temperatura máxima de 1273 K durante un tiempo de exposición de 8 h. Según los resultados obtenidos en las Figuras 9a y 9b, que corresponden al análisis en la región superficial y cerca de la interfaz de crecimiento (Fe₂B/substrato), respectivamente, la posición de los picos en el espectro identifica los elementos químicos, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración de los elementos. Se determinó que el contenido de boro en ambas regiones correspondía a un porcentaje en peso del 8.35 % y del 7.45 % de boro. Teniendo en cuenta el diagrama de fases de la Figura 3 y diversos estudios, la fase Fe₂B contiene un 9.0% en peso de boro. La ligera diferencia entre los valores obtenidos experimentalmente y el valor teórico se debe probablemente a que el elemento químico boro es muy difícil de detectar, en particular los elementos químicos con números atómicos inferiores a ocho.

Medición del coeficiente de fricción (COF)

Una mejor comprensión de los procesos de desgaste de los materiales garantiza que los componentes mecánicos se diseñen con un coeficiente de fricción óptimo. En la Figura 16 se presentan dos perfiles de coeficiente de fricción para una muestra endurecida mediante el proceso de endurecimiento superficial termoquímico a la temperatura máxima de 1273 K durante 8 h, y se

comparan con el perfil de coeficiente de fricción de la muestra sin tratar. Las pruebas se realizaron en condiciones secas, es decir, sin lubricación y a temperatura ambiente. Como se muestra en la Figura 16, al comienzo de las pruebas, los coeficientes de fricción (COF) aumentan ligeramente y luego disminuyen al aumentar la distancia de deslizamiento. Asimismo, el COF de la muestra sin tratar es, en promedio, aproximadamente 2.3 veces mayor que la muestra endurecida. Por otro lado, el COF presentado por la muestra endurecida se reduce; esto puede estar relacionado, según la bibliografía, con las condiciones atmosféricas (Ulutan et al., 2010), es decir, la presencia de oxígeno, que impulsa la generación de una película de óxido y la combinación entre átomos de hierro y boro dentro del recubrimiento Fe₂B.

Implicaciones prácticas de los resultados del ANOVA

El análisis estadístico realizado nos permitió evaluar la significación estadística de los factores de tiempo de exposición y temperatura sobre el espesor del recubrimiento Fe₂B formado en la superficie del acero ASTM A29. Para ello, se utilizó un diseño experimental factorial y un análisis de varianza ANOVA para evaluar los factores primarios y su interacción. Los resultados mostraron la contribución porcentual de cada factor en la variabilidad observada, indicando que la temperatura contribuyó en un 62.8%, el tiempo en un 24.8% y la interacción entre el tiempo y la temperatura en un 4.8%, mientras que el error de medición fue del 7.7%. Asimismo, se identificaron el valor F y el valor p, lo que demostró que todos los factores tienen un impacto estadísticamente relevante en el espesor del recubrimiento borurado, con un nivel de significación de $\alpha = 0.05$.

Es muy importante mencionar que los recubrimientos finos, de entre 15 y 20 μm , para proteger el sustrato contra el desgaste adhesivo, incluidos fenómenos como el desprendimiento y la formación de virutas, especialmente en matrices y herramientas de estampación de metales. Por el contrario, se recomiendan recubrimientos más gruesos, de entre 90 y 200 μm , para mitigar el desgaste abrasivo, especialmente en herramientas de extrusión para plásticos sometidos a cargas abrasivas y herramientas de prensado en la industria cerámica. Para las aleaciones metálicas y de bajo contenido en elementos de aleación, el rango de espesor óptimo del recubrimiento borurado es de 50 a 250 μm . Por el contrario, los aceros con alto contenido en carbono y aleaciones altas presentan un rango óptimo de 25 a 76 μm para el mismo recubrimiento.

Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo era estudiar la evolución de los recubrimientos de boruro de hierro y aumentar las propiedades superficiales del acero ASTM A29, que es ampliamente utilizados en la fabricación de componentes mecánicos sometidos a esfuerzos y desgaste, tales como ejes, engranajes, cigüeñales, pernos y bielas., mediante el tratamiento de borurización. Se examinaron detalladamente las propiedades microestructurales, químicas, mecánicas y tribológicas los recubrimientos Fe₂B creados en la superficie del acero ASTM A29 con una mezcla comercial rica en boro. Los procesos de endurecimiento superficial termoquímico se llevaron a cabo en el rango de temperaturas de 1123 a 1273 K, con procesos de endurecimiento superficial termoquímico de 2, 4, 6 y 8 h. A continuación, se enumeran los hallazgos más importantes:

- El proceso de borurización formó una fase Fe₂B con una morfología particular en forma de dientes de sierra distribuida uniformemente sobre la superficie del sustrato. La muestra borurada a 1273 K durante 8 h presentó el espesor de recubrimiento más significativo. El análisis mediante XRD y EDS confirmó que el recubrimiento Fe₂B era el único recubrimiento presente.
- Se demostró que a partir del problema inverso de Stefan $((C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0 / 2)dx / dt = J_{Fe_2B}(x, t_u))$ y la segunda ley de Fick $(\partial C_{Fe_2B}(x, t_u) / \partial t_u = D_{Fe_2B}(\partial^2 C_{Fe_2B}(x, t_u) / \partial x^2))$, se determinó la ley clásica de crecimiento parabólico $(u = 2\varepsilon_{Fe_2B} D_{Fe_2B}^{1/2} (t - t_0^{Fe_2B})^{1/2})$, sin la necesidad de asumir un perfil de concentración de boro a lo largo de la fase Fe₂B.
- Se estimó la energía de activación de la fase Fe₂B, la cual representa la cantidad mínima de energía necesaria para que los átomos (principalmente B) puedan difundirse y permitir el crecimiento o estabilidad de la capa Fe₂B, la energía de activación para el acero ASTM A29 se estimó en alrededor de 199.74 kJmol⁻¹K⁻¹.
- Según los resultados ilustrados en la Figura 16, las pruebas de desgaste indican que el COF de la muestra sin tratar fue, en promedio, aproximadamente 2.3 veces mayor que el de la muestra endurecida con el proceso de borurización.

- Se estimó la dureza media de indentación (HIT = 21,86 GPa) y el módulo de Young (EIT = 368 GPa) en la superficie del recubrimiento Fe₂B.
- Como mostraron los resultados del análisis ANOVA, cada factor contribuyó al tratamiento de borurización: la temperatura contribuyó en un 62.80 %, el tiempo de tratamiento en un 24.75 % y la combinación t x T en un 4.83 %, y hubo un error del 7.66 % en el espesor del recubrimiento de Fe₂B (véase la Figura 21). Asimismo, se formuló una expresión para estimar el espesor de la capa borurada:

$$u(t, T) = -224 + (2.09 \times 10^{-1}) \cdot T - (2.03 \times 10^{-2}) \cdot t + (1.9 \times 10^{-5}) \cdot t \times T$$
, que comparada con la ley clásica de crecimiento parabólico se obtienen resultados muy similares.

Referencias

- Arslan-Kaba, M. Karimzadehkhoi, M. Keddam, M. Timur, S. and Kartal Sireli, G. (2023). *An experimental and modelling study on pulse current integrated CRTD-Bor process*, Materials Chemistry and Physics, vol. 302, Art. no. 127735,
- ASTM International (2015), *ASTM C1327-15: Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics*. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International.
- Bodmer, W. et al., (2021). The outstanding scientist, R.A. Fisher: His views on eugenics and race, *Heredity*, vol. 126, pp. 565-576, <https://doi.org/10.1038/s41437-020-00394-6>
- Borik, M. A. et al. (2017) "Anisotropy of mechanical properties and hardening mechanism in ZrO₂-Y₂O₃ solid solution crystals", *Modern Electronic Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 142-147, <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.11.004>.
- 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*, vol. 4, no. 6, pp. 1354-1370, <https://doi.org/10.1557/JMR.1989.1354>.
- Campos-Silva, I. et al., (2023). Impact of the DC intensity and electrode distance on pulsed DC powder-pack boride layer growth kinetics, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 41, no. 6, Art. No. 063115.
- Campos, I. Islas, M. González, E. Ponce, P. and Ramírez, G. (2006). Use of fuzzy logic for modeling the growth of Fe₂B boride layers during boronizing, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 6, pp. 2717-2723, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.05.016>.
- Campos-Silva, I. Ortiz-Domínguez, M. VillaVelázquez, C. Escobar, R. and López, N. (2007). Growth kinetics of boride layers: a modified approach, *Defect Diffusion Forum*, vol. 272, pp. 79-86, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.272.79>.
- Chevalier, J. Gremillard, L. Virkar, A.V. Clarke, D. R. (2009). "The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and

- future trends” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 9, pp. 1901–1920, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>.
- Genel, K., Ozbek, I., Bindal, C. (2003). “Mater. Kinetics of boriding of AISI W1 steel”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 347, no. 1–2, pp. 311–314, [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00607-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00607-X)
- Holmberg, K. and Erdemir, A. (2019). The impact of tribology on energy use and CO₂ emission globally and in combustion engine and electric cars, *Tribology International*, vol. 135, pp. 389–396, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.03.024>
- Holmberg, K. and Erdemir, A., (2017). Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions, *Friction*, vol. 5, pp. 263–284, 2017, <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0183-5>
- Kayali, Y., Kara, R. (2021). Investigation of Wear Behavior and Diffusion Kinetic Values of Boronized Hardox-450 Steel, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 57, pp. 1025–1033, <https://doi.org/10.1134/S2070205121050129>
- Krukovich, M. G., Prusakov, B. A., Sizov, I. G. (2016). The components and phases of systems “Boron-Iron” and “Boron-Carbon-Iron, In: Plasticity of Boronized Layers, Cham, Switzerland, *Springer Series in Materials Science*, pp. 13–21.
- Kulka, M. (2019). Trends in thermochemical techniques of boriding,” in Current Trends in Boriding, *Engineering Materials, Cham, Switzerland, Springer*, pp. 17–98.
- 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*, vol. 16, no. 1, Dec., Art. No. 26.
- Massalski, T. B. et al., (1986). Eds., Binary Phase Diagrams, vol. 1, *Metals Park, OH, USA: ASM*, p. 356.
- Medvedovski, E. Jiang, J. and Robertson, M. (2014) Tribological properties of the boride-based thermal diffusion coatings, *Advces in Applied Ceramics*, vol. 113, no. 7, pp. 427–437, <https://doi.org/10.1179/1743676114Y.0000000175>
- Morales-Robles, Á. J. Ortiz-Domínguez, M. Gómez-Vargas, O. A. Moreno-González, M. L. (2024). Boronize Coatings Studied with a New Mass Transfer Model”, *Materials*, vol. 17, no. 21, Art. No. 5309.
- Morgado-González, I. Ortiz-Dominguez, M. and Keddám, M. (2022). Characterization of Fe₂B layers on ASTM A1011 steel and modelling of boron diffusion, *Materials Testing*, vol. 64, no. 1, pp. 55–66, <https://doi.org/10.1515/mt-2021-2007>.
- Oliver, W. C. Pharr, G. M. (1992). Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, vol. 7, pp. 1564–1580, <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
- Ortiz-Domínguez, M. et al., (2011). Estimation of Fe₂B growth on low-carbon steel based on two diffusion models”, *International Journal of Materials Research*, vol. 102, no. 4, pp. 429–434, <https://doi.org/10.3139/146.110491>.
- Ortiz-Domínguez, M., Gómez-Vargas, O. A., Keddám, M. Arenas-Flores, García-Serrano, A. J. (2017). Kinetics of boron diffusion and characterization of Fe₂B coatings on AISI 9840 steel, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 53, pp. 534–547, <https://doi.org/10.1134/S2070205117030169>
- Ramdan, R. D. Takaki, T. Yashiro, K. and Tomita, Y. (2010) The effects of structure orientation on the growth of Fe₂B boride by multi-phasefield simulation, *Materials Transactions*, vol. 51, no. 1, pp. 62–67, <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009227>.
- 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, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 744, no. 5, pp. 658–666, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.118>
- Türkmen, I. Yalamaç, E. (2022). Effect of alternative boronizing mixtures on boride layer and tribological behaviour of boronized SAE 1020 steel, *Metals and Materials International*, vol. 28, pp. 1114–1128, <https://doi.org/10.1007/s12540-021-009878>
- Türkmen, İ. Yalamaç, E. Keddám M., (2019). Investigation of tribological behaviour and diffusion model of Fe₂B layer formed by pack-boriding on SAE 1020 steel, *Surface and Coatings Technology*, vol. 377, no. 15, Art. No. 124888.
- Ulutan, M. Yildirim, M. M. Çelik, O. M. Buytoz, S. (2010). Tribological properties of borided AISI 4140 steel with the powder pack-boriding method, *Tribology Letters*, vol. 38, pp. 231–239, <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9597-1>
- Uslu, I. Comert, H. Ipek, M. Ozdemir, O. Bindal, C. (2007). Evaluation of borides formed on AISI P20 steel, *Materials & Design*, vol. 28, no. 1, pp. 55–61, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2005.06.013>
- Vigdorovich, V. N. Nashel'skii , A.Y. (1963). “Microhardness testing procedure and effect of composition on the microhardness of brittle materials”, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 2, pp. 43–48, <https://doi.org/10.1007/BF01111826>.
- Woydt, M., (2021). The importance of tribology for reducing CO₂ emissions and for sustainability, *Wear*, vol. 474, Art. no. 203768.
- 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*, vol. 2368, Art. No. 012008.