

Investigación experimental y análisis de difusión de las capas Fe₂B formados sobre acero AISI 4140

Experimental investigation and diffusion analysis of Fe₂B layers formed on AISI 4140 steel

Alberto Oliva Castro ^a, Oscar A. Gómez Vargas ^b, Martín Ortiz Domínguez ^c

Abstract:

In this study, an alternative diffusion model was proposed to analyze the growth of Fe₂B layers formed on AISI 4140 steel during the powder boronizing process. This model was based on solving the mass balance equations for the Fe₂B/Fe interface in order to evaluate the diffusion coefficients of boron through the Fe₂B layer over a temperature range of 1123–1273 K. The activation energy of boron for the Fe₂B layer was calculated in this model. The proposed model was experimentally validated using a diffusion treatment at 1253 K for 5 h. Subsequently, the treated steel was characterized using optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). In addition, a contour diagram was proposed as a function of treatment time and temperature. Based on the experimental results obtained, the activation energy of boron for AISI 4140 steel was found to be 189.24 kJ·mol⁻¹.

Keywords:

Boronization, incubation time, diffusion model, growth kinetics, activation energy, adhesion

Resumen:

En el presente estudio se propuso un modelo alternativo de difusión para analizar el crecimiento de las capas de Fe₂B formadas sobre acero AISI 4140 durante el proceso de borurización en polvo. Este modelo se basó en la resolución de las ecuaciones de balance de masa para la interfase Fe₂B/Fe con el fin de evaluar los coeficientes de difusión del boro a través de la capa de Fe₂B en un intervalo de temperatura de 1123–1273 K. La energía de activación del boro para la capa de Fe₂B se calculó en el presente modelo. El modelo propuesto fue validado experimentalmente mediante un tratamiento de difusión a 1253 K durante 5 h. Posteriormente, el acero tratado fue caracterizado mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD). Además, se propuso un diagrama de contorno como una función del tiempo y la temperatura de tratamiento. Con base en los resultados experimentales obtenidos, se encontró que la energía de activación del boro para el acero AISI 4140 fue de 189.24 kJ·mol⁻¹.

Palabras Clave:

Borurización, tiempo de incubación, modelo de difusión, cinética de crecimiento, energía de activación, adherencia

Introducción

La borurización es un tratamiento termoquímico ampliamente conocido en el cual el boro, debido a su tamaño atómico relativamente pequeño, difunde hacia el interior del sustrato metálico formando boruros duros.

Como consecuencia de este tratamiento, propiedades como la resistencia al desgaste, la dureza superficial y la resistencia a la corrosión se incrementan significativamente (Sinha, 1991). La borurización puede realizarse mediante diferentes estados físicos del medio de aporte de boro, tales como sólido, líquido, gaseoso y

^a TecNM| ITTLA | Tlalnepantla de Baz-Estado de México | México, <https://orcid.org/0009-0001-4223-2868>, Email: albertooliva24@gmail.com

^b TecNM| ITTLA | Tlalnepantla de Baz-Estado de México | México, <https://orcid.org/0000-0003-3310-6605>, Email: oscar.gv@tlalnepantla.tecnm.mx

^c 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

plasma. Entre ellos, la borurización en polvo constituye el método más empleado debido a sus ventajas técnicas y económicas (Meriç, 2000).

Generalmente, la mezcla comercial utilizada en este proceso está compuesta por carburo de boro (B_4C) como donador de boro, tetrafluoroborato de potasio (KBF_4) como activador y carburo de silicio (SiC) como diluyente para controlar el potencial de boro del medio. El tratamiento requiere temperaturas comprendidas entre $800\text{ }^{\circ}C$ y $1000\text{ }^{\circ}C$, mientras que los tiempos de tratamiento suelen variar entre 0.5 y 12 h, produciendo capas boruradas cuyo espesor depende directamente de los parámetros de proceso, principalmente la temperatura y el tiempo de tratamiento (Okamoto, 2004).

La morfología de la capa borurada también está influenciada por la presencia de elementos de aleación en la matriz. En aceros de baja aleación o en hierro Armco se obtienen comúnmente capas con morfología aserrada, mientras que en aceros altamente aleados las interfases tienden a ser más lisas. De acuerdo con el diagrama de equilibrio Fe-B, pueden formarse dos boruros de hierro: FeB y Fe_2B (Vipin et al., 2002; Perteck et al., 2002).

Para aplicaciones industriales, generalmente se prefiere una capa monofásica de Fe_2B con morfología dentada debido a las diferencias existentes entre el volumen específico y los coeficientes de expansión térmica del hierro, la capa de boruro y el sustrato. En contraste, la fase rica en boro FeB no es recomendable porque presenta mayor fragilidad y menor tenacidad que la fase Fe_2B . Asimismo, la elevada fragilidad de las capas de FeB favorece fenómenos de desprendimiento cuando se aplican cargas normales elevadas o esfuerzos tangenciales. (Vipin et al., 2002; Perteck et al., 2002).

El estudio de la cinética de borurización constituye una herramienta fundamental para seleccionar los parámetros óptimos de proceso que permitan obtener el espesor de capa deseado para aplicaciones industriales. En particular, diversos modelos reportados en la literatura han sido desarrollados para analizar la cinética de crecimiento de capas de Fe_2B sobre diferentes sustratos, considerando tanto la presencia como la ausencia de tiempos de incubación del boro (Campos et al., 2003; Keddām, 2004; Ramdan et al., 2008; Kukharev et al., 1996; Keddām et al., 2010; Campos-Silva et al., 2011; Ortiz-Domínguez et al., 2010; Campos-Silva et al., 2009;

Keddām y Chegroune, 2010; Ortiz-Domínguez et al., 2014; Elías-Espinosa et al., 2014)..

En el presente trabajo se propone un modelo alternativo de difusión basado en la resolución de las ecuaciones de balance de masa para simular la cinética de crecimiento de las capas de Fe_2B formadas sobre acero AISI 4140 durante la borurización en polvo. En este modelo se supone que el tiempo de incubación del boro es independiente de la temperatura. El acero AISI 4140 borurado fue caracterizado mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. Finalmente, a partir de los datos experimentales se determinó la energía de activación del boro para la borurización del acero AISI 4140 en el intervalo de temperaturas comprendido entre 1123 K y 1273 K.

Modelo lineal de transferencia de masa

La Figura 1 presenta esquemáticamente el perfil de concentración de boro en la capa de Fe_2B y el avance de la interfase Fe_2B /sustrato durante un intervalo infinitesimal de tiempo. En el eje vertical se representa la concentración de boro $C_{Fe_2B}(x, t_u)$, mientras que el eje horizontal corresponde a la posición x . La concentración disminuye desde el valor superior $C_{up}^{Fe_2B}$, localizado en la superficie de la capa, hasta el valor inferior $C_{low}^{Fe_2B}$, situado en la interfase de crecimiento $x = u$. El término C_{ads} identifica la concentración de boro adsorbido en la superficie y C_0 representa la concentración de boro en el sustrato. La zona sombreada de la derecha representa el incremento infinitesimal de espesor du , producido durante el intervalo dt_u . Por ello, la interfase se desplaza desde $x = u$ hasta $x = u + du$, con una velocidad instantánea du/dt_u . Las áreas señaladas mediante las llaves rojas representan las cantidades de boro involucradas en el balance de masa durante el avance de la interfase. Asimismo, $J_{in}^{Fe_2B}$ corresponde al flujo de boro que alimenta el crecimiento de la fase Fe_2B , mientras que J_{out}^{Fe} representa el flujo que se dirige hacia el sustrato de hierro. La parte inferior de la figura muestra la distribución espacial de la capa de Fe_2B y del sustrato de Fe antes y después del desplazamiento de la interfase.

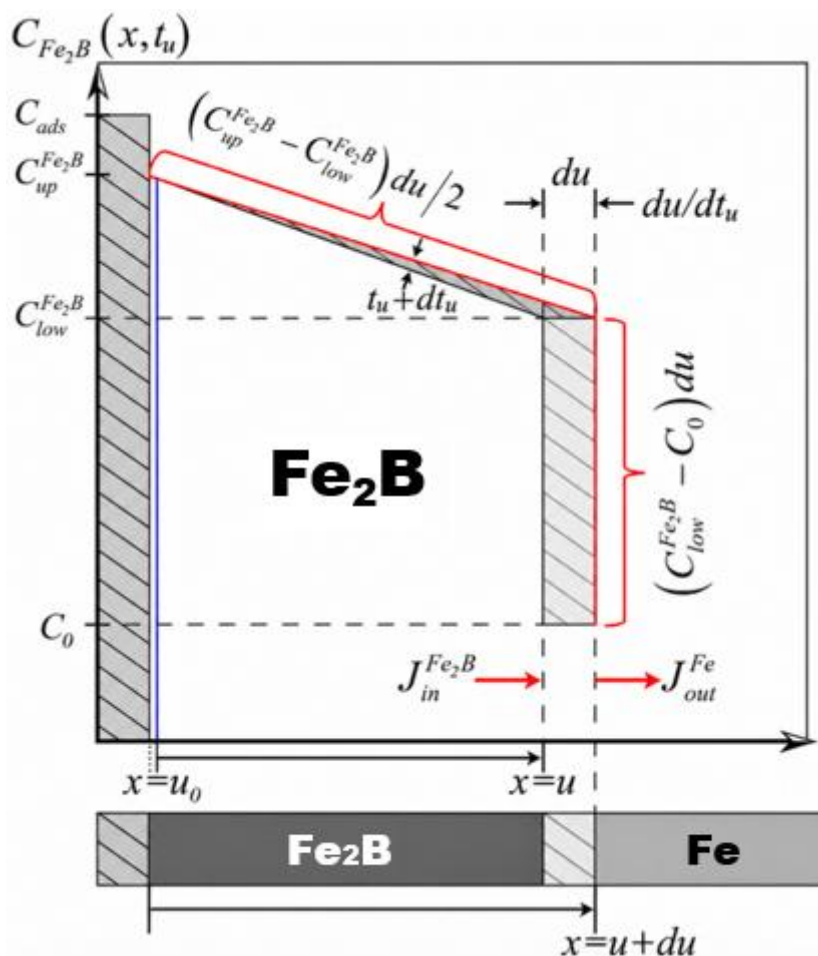


Figura 1. Representación esquemática de la capa de Fe_2B , la interfase de crecimiento localizada en $x = u$ y los principales rasgos microestructurales del sustrato, incluidos precipitados, inclusiones, textura, orientación de grano, defectos de red y límites de grano. También se indican las concentraciones límite de boro $C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}}$, $C_{low}^{\text{Fe}_2\text{B}}$ y C_0 . Fuente: Elaboración propia.

Las concentraciones de boro mostradas en la Figura 1, $C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}}$, $C_{low}^{\text{Fe}_2\text{B}}$ y C_0 , se consideran constantes y se determinan a partir del diagrama de fases (Ver Figura 2). La Figura presenta el diagrama de equilibrio del sistema hierro-boro (Fe-B) en función de la temperatura y de la composición de boro. El eje horizontal inferior indica el porcentaje atómico de boro, mientras que el eje superior expresa la composición en porcentaje en peso de boro. El eje vertical representa la temperatura en kelvin. Las líneas rojas delimitan las distintas regiones de estabilidad de las fases presentes en el sistema. En la zona rica en hierro se identifican las fases $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}$ y $\delta\text{-Fe}$, así como sus regiones de coexistencia con líquido y con la fase Fe_2B . Conforme aumenta el contenido de boro aparecen

las fases intermetálicas Fe_2B y FeB , además de regiones bifásicas como $\text{Fe}_2\text{B} + \text{FeB}$ y $\text{FeB} + \text{FeB}_n$. El diagrama también muestra temperaturas características de transformación, entre ellas aproximadamente 1473, 1683, 1773, 1923 y 2253 K, asociadas con reacciones invariantes y cambios de fase. En la parte superior se incluyen representaciones tridimensionales de las estructuras cristalinas de Fe_2B y FeB , lo que permite relacionar la composición química con la configuración cristalográfica de ambos boruros de hierro. Bajo estas condiciones, la ecuación de conservación de masa puede formularse en la interfase que separa la fase Fe_2B del sustrato.

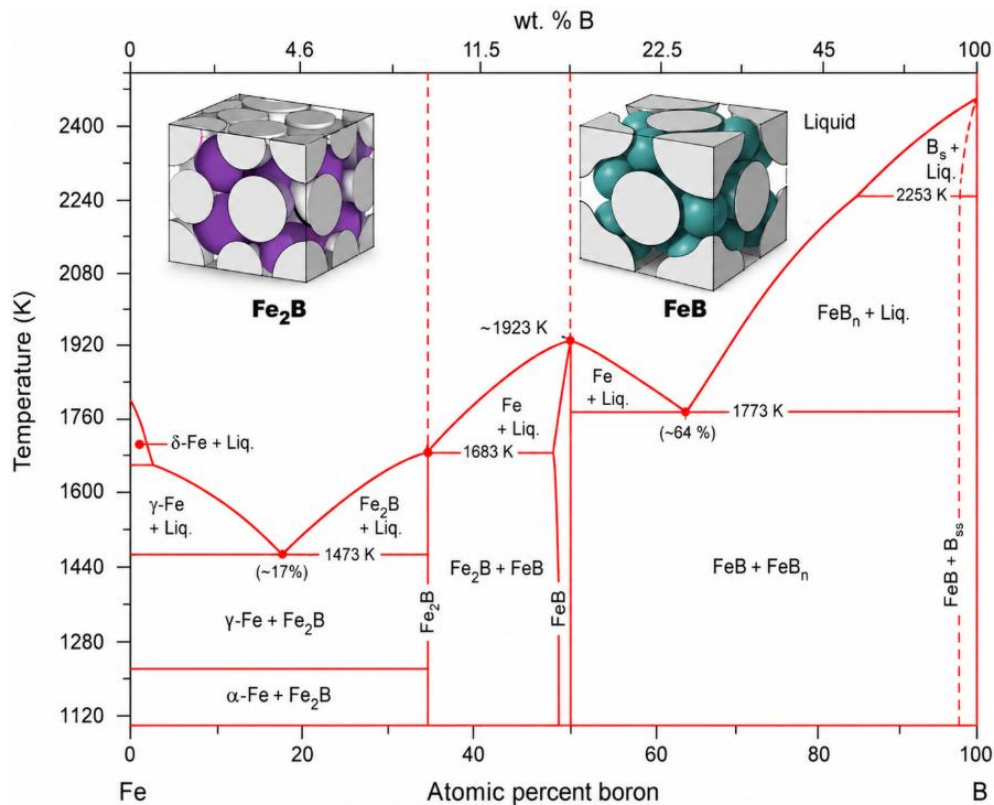


Figura 2. Diagrama de fases de equilibrio Fe–B en función de la temperatura y del contenido de boro, con la identificación de las regiones correspondientes a las fases Fe_2B y FeB . En la parte superior se incluyen representaciones esquemáticas de sus estructuras cristalinas: tetragonal centrada en el cuerpo para Fe_2B y ortorrómbica para FeB . Fuente: Elaboración propia.

La velocidad de avance de la interfase Fe_2B /sustrato es directamente proporcional a la diferencia entre los flujos de entrada y salida de boro, tal como se expresa mediante:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{C_{up}^{\text{Fe}_2\text{B}} + C_{low}^{\text{Fe}_2\text{B}} - 2C_0}{2} \right) \left(\frac{dx}{dt_u} \right)_{x=u} \\ &= J_{in}^{\text{Fe}_2\text{B}}(x) \Big|_{x=u} - J_{out}^{\text{Fe}_2\text{B}}(x) \Big|_{x=u+du} \\ &= -D_{\text{Fe}_2\text{B}} \frac{dC_{\text{Fe}_2\text{B}}(x)}{dx} \Big|_{x=u} - \left[-D_{\text{Fe}} \frac{dC_{\text{Fe}}(x)}{dx} \Big|_{x=u+du} \right] \end{aligned} \quad (1)$$

El tiempo de formación de la fase Fe_2B se define como:

$$t_u = t - t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$$

donde t representa el tiempo total de tratamiento, expresado en segundos, y $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$ corresponde al tiempo

característico requerido para la aparición inicial de la fase Fe_2B en el acero borurado. La Figura 3 muestra de manera esquemática el comportamiento parabólico del crecimiento de la capa de Fe_2B durante el proceso de borurización. En el eje vertical se representa el espesor cuadrado de la capa (u^2), expresado en μm^2 , mientras que en el eje horizontal se indica el tiempo de tratamiento t . La etapa inicial, señalada en azul marino claro, corresponde al tiempo de incubación de la borurización $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$, durante el cual aún no se observa crecimiento apreciable de la capa. Posteriormente, la etapa marcada en rojo representa el tiempo efectivo de crecimiento de la capa de Fe_2B t_e , donde el espesor cuadrado aumenta linealmente con el tiempo, evidenciando una ley de crecimiento parabólico controlada por difusión. En la parte inferior también se indica el tiempo total de tratamiento, que integra tanto el periodo de incubación como la etapa efectiva de crecimiento.

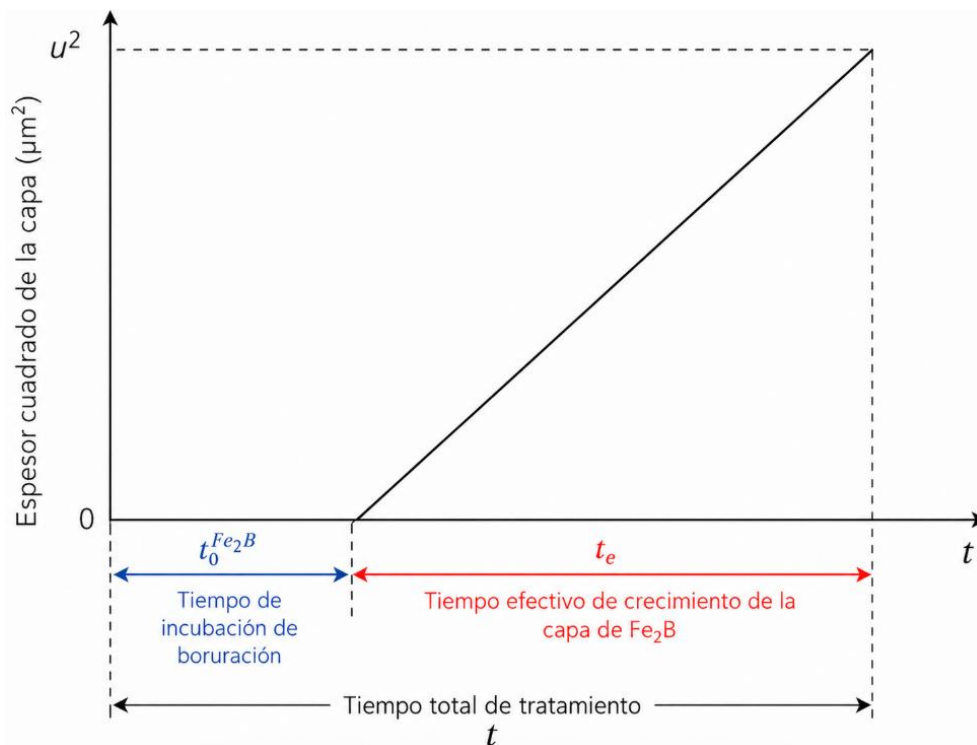


Figura 3. Representación esquemática de la ley de crecimiento parabólico de la capa de Fe_2B , donde se distingue el tiempo de incubación de la borurización $t_0^{\text{Fe}_2\text{B}}$, el tiempo efectivo de crecimiento t_e y el tiempo total de tratamiento t . Fuente: Elaboración propia.

El término $J_{\text{in}}^{\text{Fe}_2\text{B}}(x)$, con unidades de átomos $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$, representa el flujo de boro que ingresa a la fase Fe_2B , mientras que $J_{\text{out}}^{\text{Fe}}(x)$ corresponde al flujo de boro dirigido hacia el sustrato. Por su parte, $D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ y D_{Fe} representan los coeficientes de difusión del boro en la fase Fe_2B y en la fase de hierro, respectivamente. Los coeficientes de difusión considerados en la Ecuación (1) se suponen independientes de la concentración. Además, para el sistema analizado se considera que no existe un flujo apreciable de boro desde la capa superficial de Fe_2B hacia el interior del sustrato, es decir:

$$J_{\text{out}}^{\text{Fe}}(x)|_{x=u+du} = 0$$

Esta condición se representa en la Figura 1 mediante el perfil de concentración $C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x)$. El espesor instantáneo de la capa borurada se denota mediante u , expresado en metros. Las condiciones de frontera independientes del tiempo pueden establecerse como:

$$C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x = u_0 \approx 0) = C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}} = 9 \text{ wt.\% B}, \quad (2)$$

para $C_{\text{ads}}^{\text{B}} > 9 \text{ wt.\% B}$ y $t_u > 0$

$$C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x = u) = C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}} = 8.83 \text{ wt.\% B}, \quad (3)$$

para $C_{\text{ads}}^{\text{B}} < 8.83 \text{ wt.\% B}$ y $t_u > 0$

Estas condiciones representan, respectivamente, la concentración máxima de boro en la superficie externa de la capa Fe_2B y la concentración mínima de boro en la interfase Fe_2B /sustrato. El parámetro u_0 representa el espesor inicial de la capa de Fe_2B , expresado en metros, y corresponde al momento en que aparecen los primeros boruros de hierro después de un tiempo característico propio del proceso de borurización. En este contexto, la segunda ley de Fick, considerando la dependencia temporal, puede escribirse como:

$$\frac{\partial C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x, t_u)}{\partial t_u} = D_{\text{Fe}_2\text{B}} \frac{\partial^2 C_{\text{Fe}_2\text{B}}(x, t_u)}{\partial x^2}. \quad (4)$$

La Ecuación (4) puede simplificarse para el caso estacionario, eliminando la dependencia explícita con el tiempo, de la siguiente manera:

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

Al resolver la Ecuación (5) y considerar las condiciones de frontera dadas en las Ecuaciones (2) y (3), se obtiene la expresión del perfil lineal de concentración en la capa de Fe_2B :

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

Sustituyendo la Ecuación (6) en la Ecuación (1), y suponiendo que $C_{Fe}(x) = cte.$, se llega a:

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

$$= 4D_{Fe_2B} \varepsilon_{Fe_2B}^2 t_u.$$

La Ecuación (7) muestra que el crecimiento del recubrimiento sigue una ley parabólica. En este caso, el parámetro adimensional dependiente de la concentración $\varepsilon_{Fe_2B}^2$ está definido por:

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

donde $\varepsilon_{Fe_2B}^2$ representa una constante adimensional asociada con el intervalo de concentración de boro dentro de la fase Fe_2B .

Procedimiento experimental

Proceso de borurización

En este estudio experimental se empleó acero AISI 4140 con la siguiente composición química nominal: 0.38–0.43 % C, 0.75–1.00 % Mn, 0.80–1.10 % Cr, 0.15–0.30 % Si, 0.040 % S y 0.035 % P. Las probetas utilizadas en este estudio fueron cubos de $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ obtenidos a partir de una barra cuadrada de acero AISI 4140 mediante una cortadora de precisión Buehler-IsoMet™ 1000. Antes del tratamiento termoquímico, las superficies fueron preparadas mediante desbaste y pulido mecánico con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) de granulometrías entre 80 y 2500, empleando una pulidora EcoMet™ 30. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a limpieza ultrasónica durante 20 min en un equipo SONOREX SUPER RK 52 para eliminar residuos y contaminantes superficiales, garantizando condiciones adecuadas para la difusión homogénea del boro.

Finalmente, las probetas se colocaron en un contenedor cilíndrico de acero inoxidable AISI 316L y fueron completamente rodeadas por una mezcla borurante compuesta por 33.5 wt.% de B_4C como fuente de boro, 5.4 wt.% de KBF_4 como activador y 61.1 wt.% de SiC como diluyente inerte, tal como se muestra en la Figura 4. Esta configuración favoreció el contacto uniforme entre el medio borurante y la superficie del sustrato, promoviendo la formación homogénea de la capa borurada durante el tratamiento.

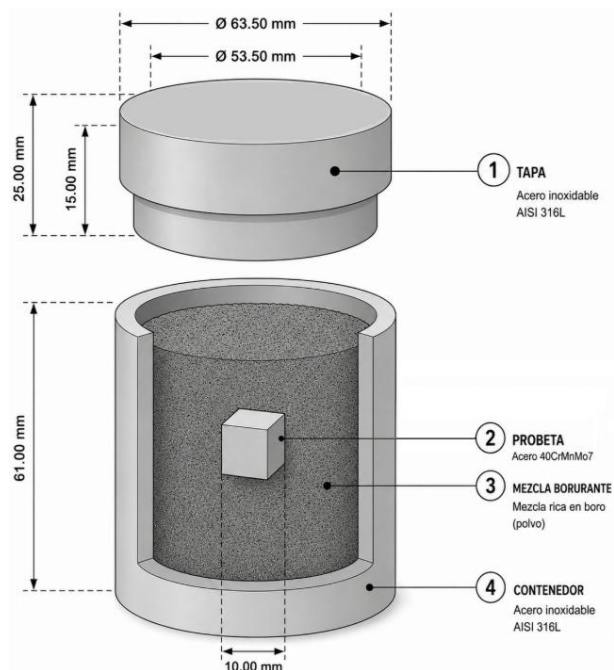


Figura 4. Ilustración esquemática y vista transversal del recipiente cilíndrico de acero inoxidable AISI 316L utilizado para el tratamiento de borurización en lecho. El recipiente cilíndrico consta de cuatro componentes distintos: (1) una tapa provista de un orificio para la salida de los gases generados como resultado de la reacción química de la mezcla, (2) probeta de acero AISI 4140, (3) una mezcla de sales ricas en boro compuesta por B_4C , KBF_4 y SiC, y (4) recipiente cilíndrico. Las dimensiones del recipiente se especifican en milímetros. Fuente: Elaboración propia.

Observaciones microscópicas de las capas boruradas

Las muestras boruradas fueron seccionadas transversalmente para su análisis metalográfico utilizando una máquina de corte de precisión LECO VC-50. Posteriormente, las secciones transversales de las capas boruradas fueron observadas mediante un microscopio óptico Olympus GX51 equipado con un sistema de adquisición de imágenes (Palombarini y

Carbuccicchio, 1987). La Figura 3 muestra una micrografía óptica de las capas de Fe_2B formadas sobre acero AISI 4140 después de un tratamiento de difusión a 1223 K durante diferentes tiempos de tratamiento.

Las microestructuras obtenidas de las capas de Fe_2B se observaron muy densas y homogéneas, exhibiendo una morfología aserrada característica. Dado que el crecimiento de una capa borurada con morfología aserrada es un proceso de difusión controlado con una

naturaleza altamente anisotrópica, el incremento de la temperatura y/o del tiempo de tratamiento favoreció el crecimiento de los cristales de Fe_2B hasta establecer contacto con los cristales adyacentes y aumentar el espesor de la capa. Como se aprecia en la Figura 5, el espesor de la capa de Fe_2B aumentó conforme se incrementó el tiempo de borurización, debido a que la cinética de borurización está influenciada por el tiempo de tratamiento.

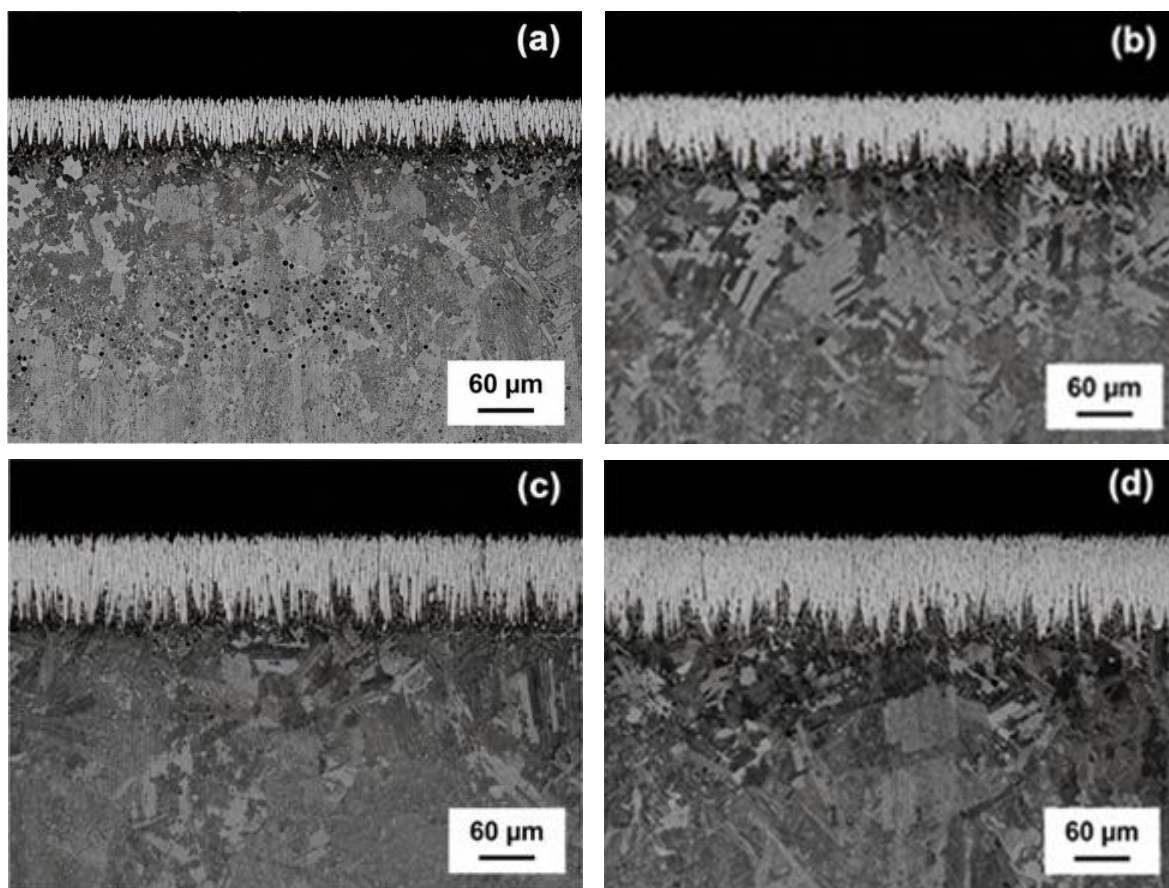


Figura 5. Micrografías ópticas de las capas de Fe_2B formadas sobre acero AISI 4140 mediante borurización en polvo a 1223 K durante diferentes tiempos de tratamiento: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h y (d) 8 h. Se observa el crecimiento progresivo de la capa borurada con morfología aserrada conforme aumenta el tiempo de tratamiento. Fuente: Elaboración propia.

Para el estudio cinético, el espesor de la capa borurada se midió automáticamente utilizando el software MSQ PLUS. Con el fin de garantizar la reproducibilidad de las mediciones, se realizaron cincuenta mediciones en diferentes secciones de las muestras boruradas de acero AISI 4140, con el propósito de determinar el valor promedio del espesor de la capa de Fe_2B (Campos-Silva et al., 2013; Kunst, 1967; Campos-Silva et al., 2010).

Todas las mediciones de espesor se realizaron tomando como referencia una posición fija sobre la superficie del acero AISI 4140 borurado, como se ilustra en la Figura 6.

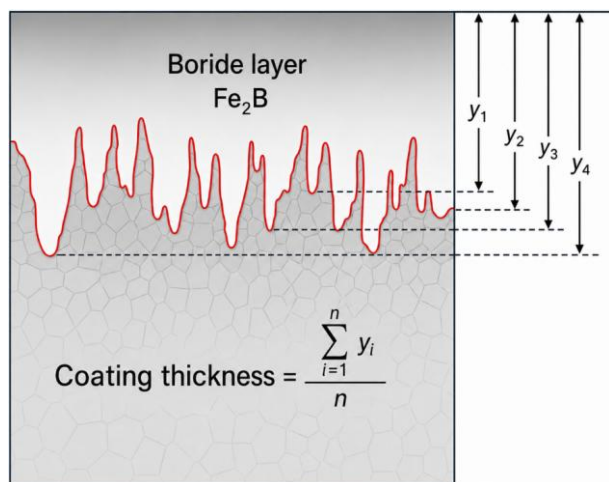


Figura 6. Representación esquemática del procedimiento utilizado para determinar el espesor promedio de la capa de Fe_2B . El espesor de la capa borurada se calculó como el promedio aritmético de múltiples mediciones (y_i) realizadas perpendicularmente a la superficie del sustrato, considerando la morfología aserrada característica de la interfase Fe_2B /sustrato. Fuente: Elaboración propia.

Resultados y discusiones

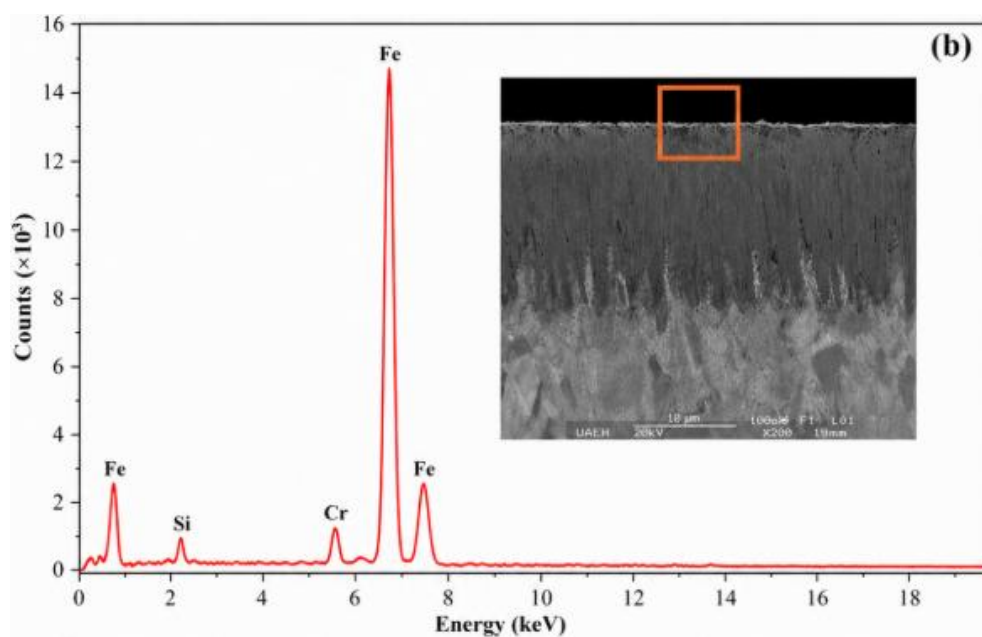
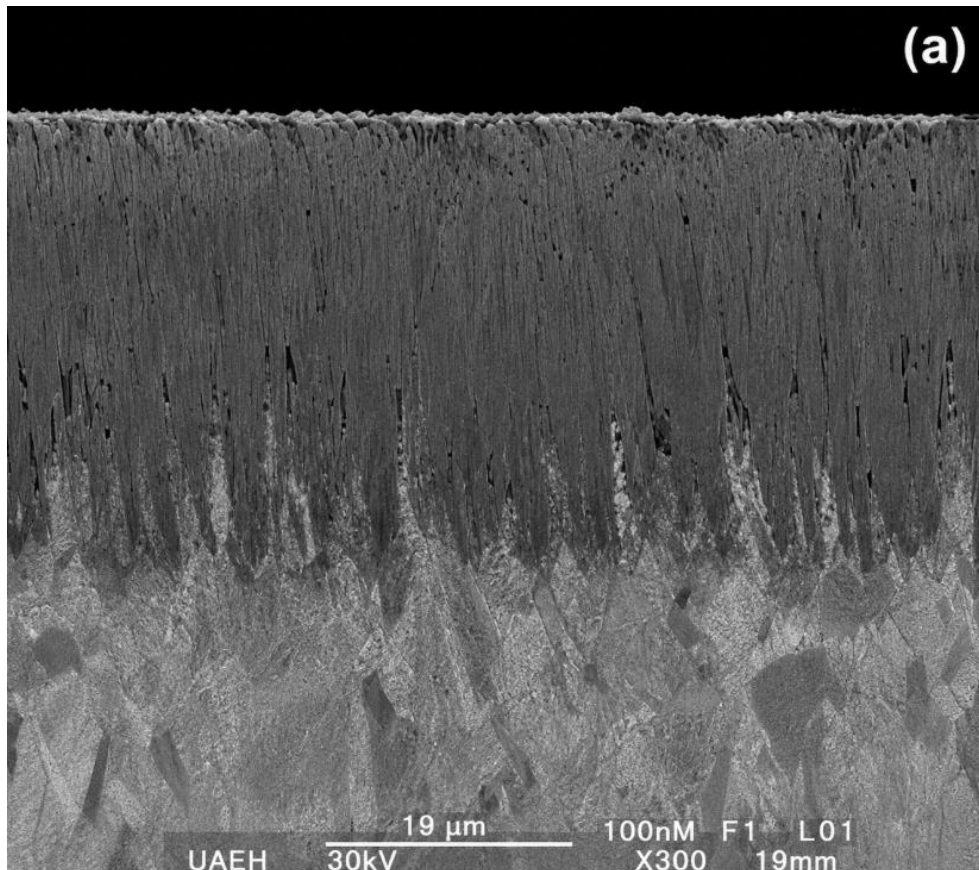
Observaciones por SEM y análisis EDS

En la Figura 7a se muestra una micrografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de la

superficie de un acero AISI 4140 borurado a 1273 K durante 6 h. La capa de boruro desarrollada sobre el sustrato presenta una morfología aserrada. En la micrografía SEM se observan agujas de Fe_2B de diferentes longitudes que penetran en el sustrato.

Esta morfología característica favorece una buena adhesión de la capa al sustrato. Los resultados obtenidos mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS) se presentan en las Figuras 7b y 7c. Estos resultados indican la presencia de dos elementos principales en la superficie: Fe y Cr (Figura 6a). Los resultados del EDS sugieren la posible disolución del cromo en la fase Fe_2B . De hecho, el radio atómico del Cr (0.166 nm) es aproximadamente del mismo orden que el del Fe (0.155 nm), por lo que es razonable esperar que el Cr se disuelva en la subred de hierro de la fase Fe_2B .

El resultado obtenido en la Figura 7c muestra la presencia de los siguientes elementos: Fe, C, Cr, Si y Mn, en las proximidades de la interfaz Fe_2B /sustrato. Se observa que dos elementos, carbono y silicio, no se disuelven en la fase Fe_2B , sino que son desplazados hacia el sustrato durante el crecimiento de la capa. El silicio y el boro pueden formar fases complejas, tales como $\text{FeSi}_{0.4}\text{B}_{0.6}$, FeSiB y la borocementita ($\text{Fe}_3(\text{B,C})$) (Dukarevich et al., 1973).



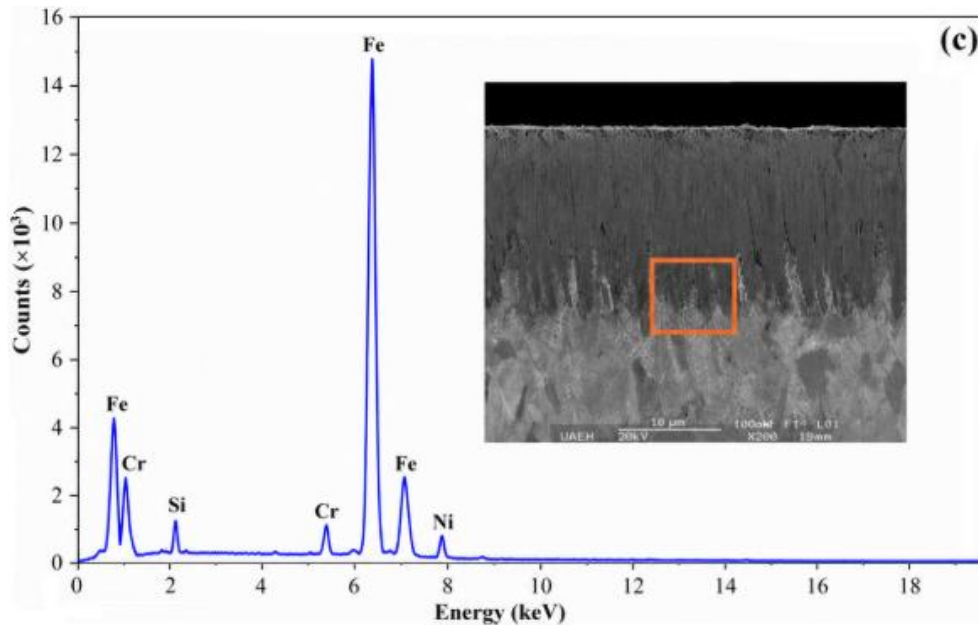


Figura 7. a) Micrografía de la sección transversal obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del acero AISI 4140 borurado a 1273 K durante 6 h; b) espectro EDS de la superficie de la muestra borurada; y c) espectro EDS de la interfaz de la muestra borurada. Fuente: Elaboración propia.

Análisis por difracción de rayos X

La Figura 8 presenta el patrón de difracción de rayos X (XRD) registrado en la superficie del acero AISI 4140 borurado a una temperatura de 1273 K durante un tiempo de tratamiento de 8 h. La identificación de los picos correspondientes a la fase Fe_2B es fácilmente evidente. También se observan picos de muy baja intensidad asociados a la fase FeB , mientras que la fase Fe_2B es la predominante debido a la elevada intensidad de sus reflexiones. Asimismo, el patrón de difracción revela la presencia de la fase CrB en la superficie del acero AISI 4140 borurado. En estudios previos sobre la borurización del acero AISI 4140, realizada en un baño de ácido bórico y silicio fundido por Sen et al. (2005), el análisis por

difracción de rayos X mostró la presencia de las fases FeB , Fe_2B y CrB en la superficie de muestras boruradas a 1223 K durante 6 h. De manera similar, Ulutan et al. (2010) identificaron, mediante análisis por difracción de rayos X, las mismas fases en la superficie del acero AISI 4140 borurado a 1000 °C durante 6 h. Los cristales de Fe_2B tienden a orientarse preferencialmente con el eje c perpendicular a la superficie. En consecuencia, los picos correspondientes a la fase Fe_2B , pertenecientes a los planos cristalográficos con desviación respecto al índice de Miller $l = 0$, presentan mayores intensidades en el patrón de difracción de rayos X (Badini y Mazza. 1988).

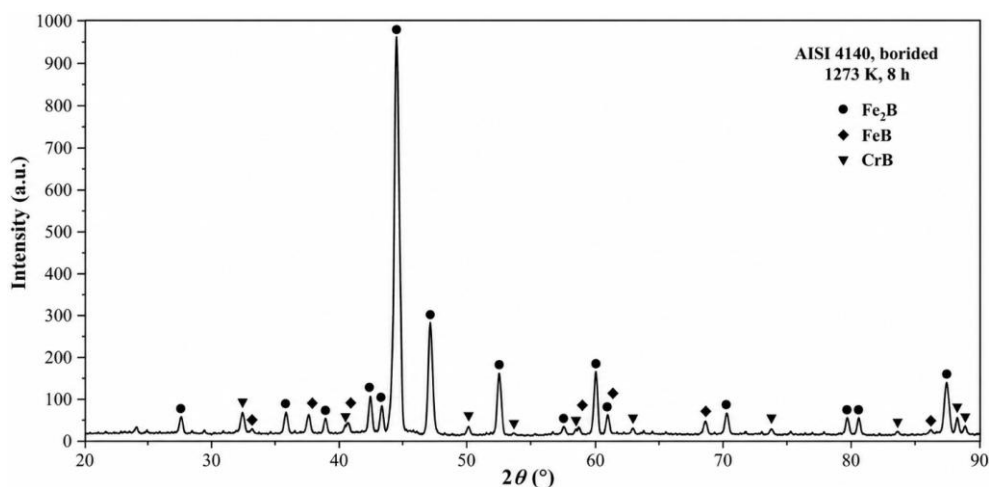


Figura 8. Patrón de difracción de rayos X (XRD) obtenido en la superficie del acero AISI 4140 borurado a 1273 K durante 8 h. Se identifican las fases Fe_2B , FeB y CrB , observándose que la fase Fe_2B es la predominante debido a la mayor intensidad de sus picos de difracción. Fuente: Elaboración propia.

Estimación de la energía de activación del boro

El crecimiento de las capas boruradas es un proceso de difusión controlado con una naturaleza altamente anisotrópica. En el caso de la fase Fe_2B , la dirección cristalográfica [001] constituye la trayectoria de menor resistencia para la difusión del boro, lo que favorece el crecimiento de los cristales de boruro a lo largo de esta dirección, perpendicular a la superficie externa. A medida que la superficie metálica es cubierta, un número creciente de cristales de Fe_2B entra en contacto con los cristales adyacentes, viéndose obligados a crecer hacia el interior del metal y conservando su característica morfología acicular (Palombarini y Carbuicchio, 1987).

En la borurización en polvo, la actividad del boro está determinada por la mezcla de polvos utilizada. Para formar una capa monofásica de Fe_2B sobre un acero borurado, se requiere un potencial de boro relativamente bajo, como se ha reportado en diversos estudios (Vipin y

Sundararajan, 2004; Bindal y Ucisik, 1999). Por el contrario, un elevado potencial de boro en la mezcla de polvos favorece la formación de una configuración bifásica compuesta por FeB y Fe_2B .

La cinética de crecimiento de las capas de Fe_2B formadas sobre el acero AISI 4140 se utilizó para estimar el coeficiente de difusión del boro a través de la capa de Fe_2B , aplicando el modelo de difusión propuesto. El parámetro ε se determinó resolviendo la ecuación de balance de masa para la interfase Fe_2B /sustrato (Ecuación (8)) mediante el método de Newton–Raphson. La Tabla 1 presenta los valores estimados del coeficiente de difusión del boro en la fase Fe_2B para cada temperatura de tratamiento, junto con el cuadrado del parámetro de crecimiento normalizado ε , obtenido a partir de la Ecuación (8).

Tabla 1. Valor al cuadrado del parámetro de crecimiento normalizado y coeficientes de difusión del boro en la fase Fe_2B en función de la temperatura de borurización. Fuente: Elaboración propia.

Temperature (K)	Tipo de capa	ε^2 (Adimensional)	$4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$ ($\mu m^2 s^{-1}$)
1123	Fe_2B	1.7×10^{-3}	1.51×10^{-1}
1173			4.11×10^{-1}
1223			9.12×10^{-1}
1273			16.3×10^{-1}

La Figura 9 muestra la dependencia temporal del cuadrado del espesor de la capa de Fe_2B . La pendiente de las rectas representadas en esta figura proporciona los valores de las constantes de crecimiento ($4\varepsilon^2 D_{Fe_2B}$) para cada temperatura de borurización. Los valores de los

coeficientes de difusión del boro en las capas de Fe_2B pueden determinarse conociendo el valor del parámetro ε . Asimismo, el tiempo de incubación de la capa de Fe_2B puede deducirse extrapolando las rectas de la Figura 9 hasta un espesor de capa igual a cero.

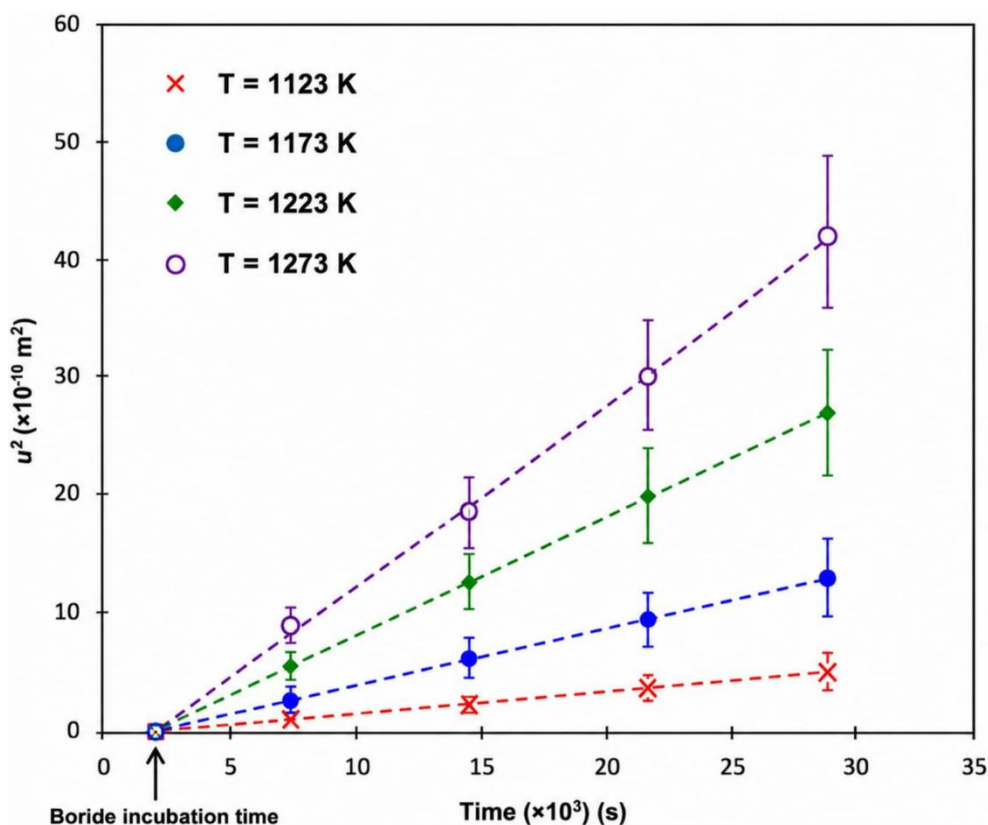


Figura 9. Evolución del cuadrado del espesor de la capa de Fe_2B en función del tiempo de borurización. Fuente: Elaboración propia.

Para estimar la energía de activación del boro en el acero AISI 4140, es necesario representar el logaritmo natural del coeficiente de difusión del boro en la fase Fe_2B en función del inverso de la temperatura absoluta, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius (Figura 10). Se realizó un ajuste lineal para obtener la dependencia del coeficiente de difusión del boro con la temperatura, obteniéndose la siguiente expresión para la fase Fe_2B con un coeficiente de correlación de 0.9935:

$$D_{\text{Fe}_2\text{B}} = 151 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{-189.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (12)$$

donde $R = 8.3144621 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta expresada en kelvin. La Tabla 2 presenta una comparación de las energías de activación del boro reportadas para diferentes aceros borurados (Sen et al., 2005; Sen et al., 2005; Celik et al., 2008; Ipek et al., 2012).

Tabla 2. Comparación de la energía de activación para la difusión del boro en diferentes aceros obtenida mediante el proceso de borurización. El valor correspondiente al presente estudio se incluye para fines comparativos. Fuente: Elaboración propia.

Material	Energía de activación del boro (kJ mol ⁻¹)	Referencias
AISI 5140	223	30
AISI 4340	324	30
AISI 1040	118.8	31
AISI 51100	106.0	32
AISI 4140	215	26
AISI 4140	189.24	Presente estudio

El valor obtenido de la energía de activación del boro (189.24 kJ·mol⁻¹) para el acero AISI 4140 difiere ligeramente del reportado en la referencia (Sen et al.,

2005), debido a las diferentes condiciones de borurización empleadas en ambos estudios.

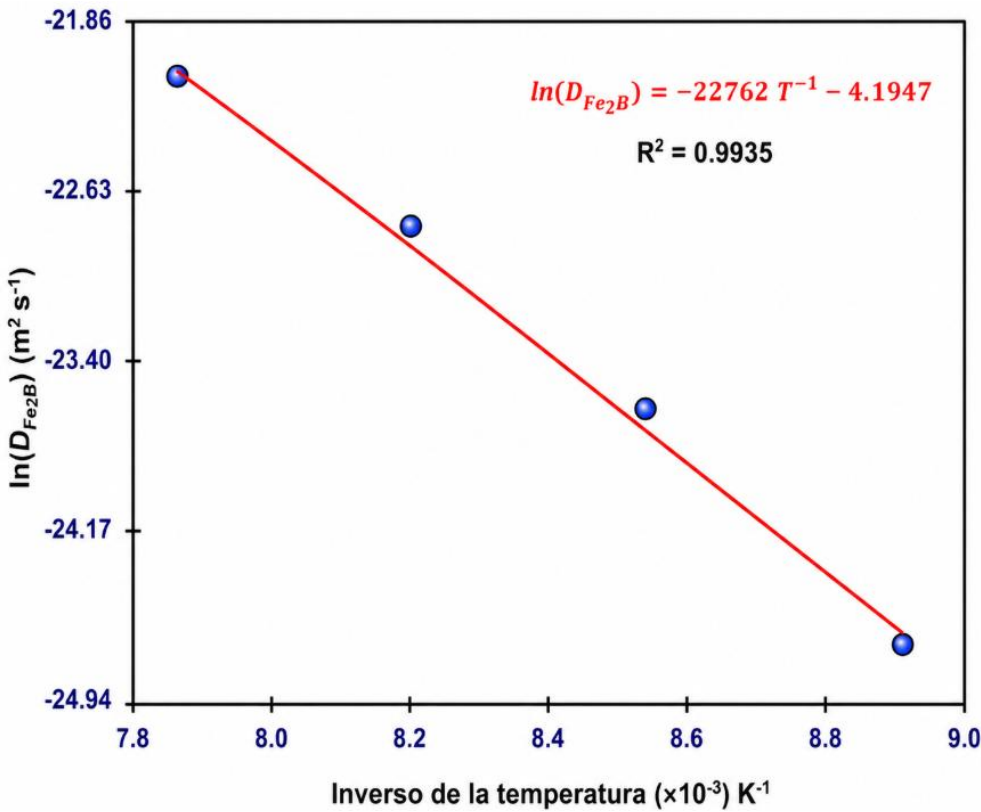


Figura 10. Gráfica de Arrhenius para la determinación de la energía de activación del crecimiento de la capa de Fe₂B, obtenida a partir de la relación entre el logaritmo natural del coeficiente de difusión parabólico y el inverso de la temperatura absoluta. La línea continua corresponde al ajuste lineal de los datos experimentales, con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.9935$.

Validación del modelo de difusión

El presente modelo se validó comparando el valor experimental del espesor de la capa de Fe_2B con el valor predicho a una temperatura de 1253 K y un tiempo de tratamiento de 5 h, utilizando la Ecuación (13):

$$u = \sqrt{4\varepsilon_{\text{Fe}_2\text{B}}^2 D_{\text{Fe}_2\text{B}} (t - t_0^{\text{Fe}_2\text{B}})} \quad (13)$$

donde u es el espesor de la capa de Fe_2B , $C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}}$ y $C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}}$ representan las concentraciones de boro en los límites superior e inferior de la fase Fe_2B , respectivamente; C_0 es la concentración inicial de boro en el sustrato; ε es el parámetro de crecimiento adimensional; $D_{\text{Fe}_2\text{B}}$ corresponde al coeficiente de difusión del boro en la fase Fe_2B y t es el tiempo de tratamiento. La Figura 11 muestra la micrografía óptica de la capa de boruro obtenida después de 5 h de tratamiento a 1253 K, la cual fue utilizada para comparar el espesor experimental con el valor estimado mediante el modelo de difusión propuesto. La concordancia entre ambos resultados confirma la capacidad predictiva del modelo para describir el crecimiento de la capa monofásica de Fe_2B bajo las condiciones de borurización evaluadas.

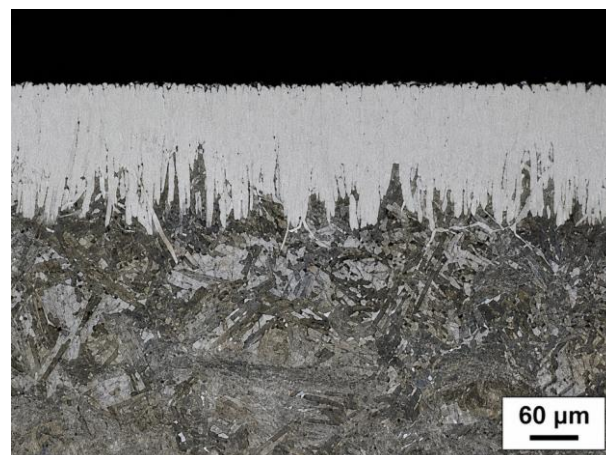


Figura 11. Micrografía óptica de la capa de Fe_2B formada sobre acero AISI 4140 después de un tratamiento de borurización a 1253 K durante 5 h, utilizada para la validación experimental del modelo de difusión. Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 3 presenta una comparación entre el valor experimental del espesor de la capa de Fe_2B y el valor predicho con base en la Ecuación (13). Se obtuvo una buena concordancia entre el espesor experimental de la capa de Fe_2B y el espesor predicho para el acero AISI 4140 borurado a 1253 K durante 5 h.

Tabla 3. Comparación entre los valores experimentales y los valores predichos del espesor de la capa de Fe_2B , obtenidos a 1253 K para un tiempo de tratamiento de 5 h. Fuente: Elaboración propia.

Temperatura (K)	Tipo de capa	Espesor de la capa de boruro (μm) estimado mediante la Ec. (13)	Espesor experimental de la capa de boruro (μm)
1253	Fe_2B	154.48	158.12 ± 10.43

Aplicaciones futuras de los resultados de la simulación

Este enfoque cinético puede utilizarse como una herramienta para determinar el espesor de la capa de Fe_2B en función de los parámetros de borurización (tiempo y temperatura) para el acero AISI 4140. La Ecuación (13) permite predecir el espesor de la capa de Fe_2B para cualquier combinación de temperatura y tiempo de borurización. Con base en esta ecuación, se construyó un diagrama de isoespesores en función de la temperatura y del tiempo de exposición, como se muestra

en la Figura 12. Los resultados presentados en la Figura 12 constituyen una herramienta útil para seleccionar el espesor óptimo de la capa de Fe_2B de acuerdo con las aplicaciones potenciales del acero AISI 4140 borurado a escala industrial.

Como regla general, las capas delgadas (por ejemplo, de 15–20 μm) se utilizan para proteger contra el desgaste adhesivo, como en herramientas para conformado sin arranque de viruta, troqueles de estampado y herramientas de trabajo en frío. Por otro lado, las capas

gruesas se recomiendan para combatir el desgaste abrasivo, como en herramientas de extrusión para plásticos con cargas abrasivas y en herramientas de prensado utilizadas en la industria cerámica. En el caso de los aceros de bajo carbono y aceros de baja aleación, el espesor óptimo de la capa de boruro suele encontrarse

en un intervalo de 50 a 250 μm . Finalmente, este modelo puede extenderse para predecir la cinética de crecimiento de una configuración bicapa ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$) desarrollada sobre cualquier acero susceptible de ser borurado.

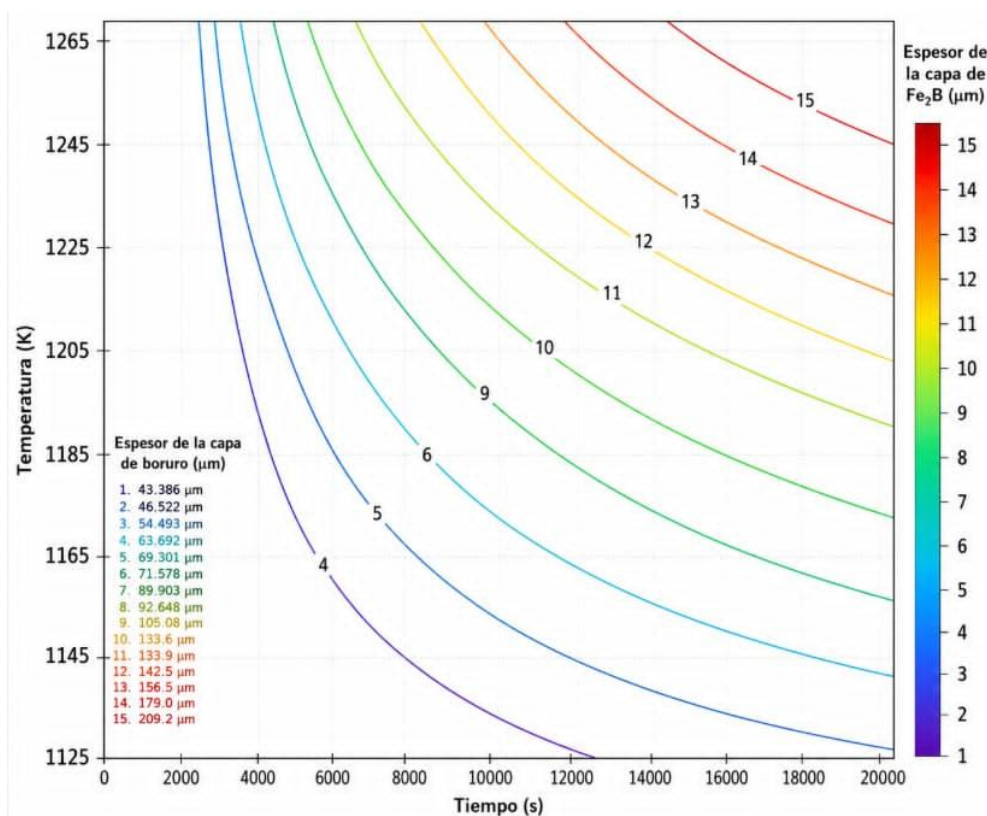


Figura 12. Diagrama de isoespesores que describe la evolución de la capa de Fe_2B en función de los parámetros de borurización. Fuente: Elaboración propia.

Conclusiones

El acero AISI 4140 fue borurado mediante el proceso de borurización en polvo en un intervalo de temperaturas comprendido entre 1123 y 1273 K, con tiempos de tratamiento de 2 a 8 h. Como resultado, se formaron capas monofásicas de Fe_2B sobre la superficie del acero. Asimismo, se propuso un modelo matemático para estimar los coeficientes de difusión del boro en la fase Fe_2B . La energía de activación para la difusión del boro en el acero AISI 4140 se determinó en $189.24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor que fue comparado satisfactoriamente con los datos reportados en la literatura.

La validez del modelo de difusión se evaluó mediante la comparación entre el espesor experimental de la capa de Fe_2B , obtenido a 1253 K después de 5 h de tratamiento,

y el valor predicho por el modelo. Los resultados mostraron una buena concordancia, confirmando la capacidad predictiva del modelo para describir el crecimiento de la capa de boruro.

Finalmente, se propuso un diagrama de isoespesores como una herramienta práctica para seleccionar el espesor óptimo de la capa de boruro en función de las condiciones de tratamiento térmico y de los requerimientos de aplicaciones industriales del acero AISI 4140.

Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidades
v	Espesor de la capa de boro	m
t_v	Tiempo efectivo de crecimiento de la capa de Fe_2B	s
t	Tiempo de tratamiento	s
$t_0^{Fe_2B}$	Tiempo de incubación de la capa Fe_2B	s
$C_{up}^{Fe_2B}$	Límite superior del contenido de boro en la fase Fe_2B	$mol \cdot m^{-3}$
$C_{low}^{Fe_2B}$	Límite inferior del contenido de boro en la fase Fe_2B	$mol \cdot m^{-3}$
C_{ads}^B	Concentración de boro absorbido en la capa de boro	$mol \cdot m^{-3}$
$a_1 = C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}$	Intervalo de homogeneidad de la fase Fe_2B	$mol \cdot m^{-3}$
$a_2 = C_{low}^{Fe_2B} - C_0$	Intervalo de miscibilidad	$mol \cdot m^{-3}$
C_0	Solubilidad terminal del soluto intersticial (≈ 0)	$mol \cdot m^{-3}$
$C_{Fe_2B}[x(t)]$	Perfil de concentración de boro en la capa de Fe_2B	$mol \cdot m^{-3}$
v_0	Espesor inicial de la capa de Fe_2B	m
ε	Parámetro de crecimiento normalizado para la interfaz Fe_2B /sustrato (adimensional)	—
D_{Fe_2B}	Coeficiente de difusión del boro en la fase Fe_2B	$m^2 \cdot s^{-1}$
$J_i[x(t)](i = Fe_2B \text{ y } Fe)$	Flujo de átomos de boro en la interfaz Fe_2B /sustrato	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$

Referencias

- Badini, C., & Mazza, D. (1988). Boriding of steels: Microstructural and kinetic features. *Journal of Materials Science Letters*, 23, 661–665.
- Bindal, C., & Ucisik, A. H. (1999). Characterization of boride layers formed on AISI 4140 steel. *Surface and Coatings Technology*, 122, 208–213. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00294-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00294-7)
- Brakman, C. M., Gommers, A. W. J., & Mittemeijer, E. J. (1989). Boronizing of iron and steel: Phase identification and kinetics. *Journal of Materials Research*, 4, 1354–1370. <https://doi.org/10.1557/JMR.1989.1354>
- Campos, I., Oseguera, J., Figueroa, U., Garcia, J. A., Bautista, O., & Keleminis, G. (2003). Kinetic study of boron diffusion in Fe_2B layers on low carbon steel. *Materials Science and Engineering: A*, 352(1–2), 261–265. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00910-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00910-3)
- Campos-Silva, I., Bravo-Bárceñas, D., Meneses-Amador, A., Ortiz-Domínguez, M., Cimenoglu, H., Figueroa-López, U., & Andraca-Adame, J. (2013). Growth kinetics of Fe_2B layers on AISI 316 stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 237, 402–414. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.083>
- Campos-Silva, I., López-Perrusquia, N., Ortiz-Domínguez, M., Figueroa-López, U., Gómez-Vargas, O. A., Meneses-Amador, A., & Rodríguez-Castro, G. (2009). Kinetic study of boron diffusion in Fe_2B layers grown on AISI 1045 steel. *Kovove Materialy*, 47(2), 75–81.
- Campos-Silva, I., Ortiz-Domínguez, M., Bravo-Bárceñas, O., Doñu-Ruiz, M. A., Bravo-Bárceñas, D., Tapia-Quintero, C., & Jiménez-Reyes, M. Y. (2010). Growth kinetics of Fe_2B layers formed on AISI 1045 steel. *Surface and Coatings Technology*, 205, 403–412. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.06.068>
- Campos-Silva, I., Ortiz-Domínguez, M., Cimenoglu, H., Escobar-Galindo, R., Keddam, M., Elías-Espinosa, M., & López-Perrusquia, N. (2011). Boriding kinetics of AISI 4620 steel. *Surface Engineering*, 27(3), 189–195. <https://doi.org/10.1179/026708410X12550773057820>
- Celik, O. N., Aydinbeyli, N., & Gasan, H. (2008). Boronizing behavior of AISI 1040 steel. *Praktische Metallographie*, 45(7), 334–347. <https://doi.org/10.3139/147.100390>
- Dukarevich, I. S., Mozharov, M. V., & Shigarev, A. S. (1973). Structure and properties of boride coatings on steel. *Metal Science and Heat Treatment*, 15(2), 64–66. <https://doi.org/10.1007/BF00679753>
- Dybkov, V. I. (2010). *Reaction diffusion and solid state chemical kinetics*. Trans Tech Publications.

- Elías-Espinosa, M., Ortiz-Domínguez, M., Keddám, M., Flores-Rentería, M. A., Damián-Mejía, O., Zuno-Silva, J., Hernández-Ávila, J., Cardoso-Legorreta, E., & Arenas-Flores, A. (2014). Growth kinetics of Fe₂B layers on AISI 8620 steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23, 2943–2952. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1052-2>
- Ipek, M., Celebi Efe, G., Ozbek, I., Zeytin, S., & Bindal, C. (2012). Microstructure and mechanical properties of borided AISI 5140 steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 21(5), 733–738.
- Keddám, M. (2004). Simulation of the growth kinetics of Fe₂B phase on iron substrate. *Applied Surface Science*, 236(1), 451–455. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.141>
- Keddám, M., & Chegroune, R. (2010). A kinetic model for the growth of Fe₂B layer on iron substrate. *Applied Surface Science*, 256(16), 5025–5030. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.048>
- Keddám, M., Ortiz-Domínguez, M., Campos-Silva, I., & Martínez-Trinidad, J. (2010). A simulation of the growth kinetics of Fe₂B layers on AISI 1045 steel. *Applied Surface Science*, 256(10), 3128–3132. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.085>
- Kukharev, D. S., Fizenko, S. P., & Shabunya, S. I. (1996). Mathematical modeling of the process of boronizing metals and alloys. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 69(2), 187–193. <https://doi.org/10.1007/BF02607937>
- Kulka, M., Makuch, N., Pertek, A., & Maldzinski, L. (2013). Microstructure and properties of boride layers formed on steel. *Journal of Solid State Chemistry*, 199, 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.12.029>
- Kunst, H., & Schaber, O. (1967). Beobachtungen beim Borieren von Stahl. *Härterei-Technische Mitteilungen*, 22, 275.
- Meric, C., Sahin, S., & Yilmaz, S. S. (2000). Investigation of the bond strength of borided steels. *Materials Research Bulletin*, 35(13), 2165–2172. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00427-X](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00427-X)
- Okamoto, H. (2004). B-Fe (boron-iron) system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25(3), 297–298. <https://doi.org/10.1007/s11669-004-0128-3>
- Ortiz-Domínguez, M., Elías-Espinosa, M., Damián-Mejía, O., Flores-Rentería, M. A., Arenas-Flores, A., & Hernández-Ávila, J. (2014). Kinetic study of Fe₂B layers formed on AISI 1020 steel. *Surface Engineering*, 30, 490–497. <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000273>
- Ortiz-Domínguez, M., Hernández-Sánchez, E., Martínez-Trinidad, J., Keddám, M., & Campos-Silva, I. (2010). Simulation of Fe₂B layer growth on AISI 1045 steel. *Kovove Materialy*, 48(5), 285–290.
- Palombarini, G., & Carbucicchio, M. (1987). Growth of boride layers on iron and ferrous alloys. *Journal of Materials Science Letters*, 6, 415–416. <https://doi.org/10.1007/BF01756781>
- Pertek, A., & Kulka, M. (2002). Microstructure and properties of borided layers. *Applied Surface Science*, 202, 252–260. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00940-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00940-6)
- Ramdan, R. D., Takaki, T., & Tomita, Y. (2008). Phase-field simulation of Fe₂B phase growth kinetics. *Materials Transactions*, 49(11), 2625–2631.
- Sen, S., Sen, U., & Bindal, C. (2005a). An approach to kinetic study of borided AISI 4140 steel. *Vacuum*, 77, 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2004.09.005>
- Sen, S., Sen, U., & Bindal, C. (2005b). Sliding wear behavior of borided AISI 4140 steel. *Surface and Coatings Technology*, 191(2–3), 274–285. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.03.040>
- Sinha, A. K. (1991). Boriding (Boronizing) of steels. En *ASM Handbook: Vol. 4. Heat treating* (pp. 437–447). ASM International.
- Ultan, M., Yildirim, M. M., Celik, O. N., & Buytoz, S. (2010). Tribological behavior of borided AISI 1040 steel. *Tribology Letters*, 38, 231–239. <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9597-1>
- Vipin, J., & Sundararajan, G. (2002). The wear behavior of borided steels. *Surface and Coatings Technology*, 149, 21–26. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01385-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01385-8)
- Yu, L. G., Chen, X. J., Khor, K. A., & Sundararajan, G. (2005). Fe₂B phase growth kinetics in borided iron. *Acta Materialia*, 53, 2361–2368. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.01.043>