

## Comparación de dos modelos de difusión para estudiar la cinética de crecimiento de las capas boruradas en un acero AISI 12L14

Comparison and analysis of diffusion models for the Fe<sub>2</sub>B layers formed on the AISI 12L14 steel by using powder-pack technique

*Martín Ortiz-Domínguez*<sup>a</sup>

---

### Abstract:

Boriding is a thermochemical surface treatment, a diffusion process similar to carburizing and nitriding in that boron is diffused into a metal base. An indispensable tool to choose the suitable process parameters for obtaining boride layer of an adequate thickness is the modeling of the boriding kinetics. Moreover, the simulation of the growth kinetics of boride layers has gained great interest in the recent years. In this manuscript, the AISI 12L14 steel was pack-borided in the temperature range of 1123-1273 K for treatments times between 2 and 8 h. A parabolic law for the kinetics of growth of Fe<sub>2</sub>B layers formed on the surface of AISI 12L14 steel was deduced. Two diffusion models were proposed for estimating the boron diffusion coefficients through the Fe<sub>2</sub>B layers. The measurements of the thickness (Fe<sub>2</sub>B), for different temperature of boriding, were used for calculations. As a result, the boron activation energy for the AISI 12L14 steel was estimated as 165.0 kJ/mol. In addition, to extend the validity of the present models, two additional boriding conditions were done. The Fe<sub>2</sub>B layers grown on AISI 12L14 steel were characterized by use of the following experimental techniques: X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy.

### Keywords:

*Diffusion model, Activation energy, Parabolic growth law, Diffusion coefficient, Growth kinetics.*

---

### Resumen:

La borurización es un tratamiento termoquímico de endurecimiento superficial, es un proceso de difusión similar a la carburación y nitruración donde átomos de boro se difunde en una base de metal. Una herramienta indispensable que permite seleccionar a los parámetros del proceso para hacer una óptima estimación del espesor de capa formada sobre la superficie del sustrato es modelar la cinética de crecimiento. En el presente trabajo, se aplicó el tratamiento de borurización al acero AISI 12L14 en el rango de temperaturas de 1123-1273 K para tiempos de tratamiento 2, 4, 6 y 8 h. Se dedujo la ley de crecimiento parabólico para la cinética de crecimiento de las capas de Fe<sub>2</sub>B formadas sobre la superficie del acero AISI 12L14. Se propusieron dos modelos de difusión para estimar los coeficientes de difusión de boro a través de las capas de Fe<sub>2</sub>B. Como resultado, la energía de activación de boro para el acero AISI 12L14 se estimó en 165.0 kJ/mol. Además, para ampliar la validez de los modelos propuestos, se realizaron dos estimaciones de capa y su confirmación experimental. Las capas de Fe<sub>2</sub>B se caracterizaron a través de las técnicas experimentales de: difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Rayos X de energía dispersiva.

### Palabras Clave:

*Modelo de difusión, Energía de activación, Ley de crecimiento parabólico, Coeficiente de difusión, Cinética de crecimiento.*

---

<sup>a</sup>Autor de Correspondencia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, <https://orcid.org/0000-0003-4475-9804>, Email: martin\_ortiz@uaeh.edu.mx

## Introducción

El endurecimiento de la superficie es un término genérico que cubre una serie de procesos utilizados para mejorar la resistencia al desgaste de las piezas ferrosas y no ferrosas sin afectar el interior más suave y resistente de la pieza (Tabla 1). En particular, la combinación de una superficie dura y un interior más suave, tiene un valor inestimable en la práctica de la ingeniería moderna. Pues bien, mediante el uso de aceros de aleación de alta calidad, se puede combinar una gran resistencia y tenacidad en el núcleo con una dureza superficial extrema, lo que da como resultado una estructura compuesta capaz de soportar ciertos tipos de esfuerzos en un alto grado. Para requisitos menos exigentes, existen muchas aplicaciones en las que se pueden obtener propiedades del núcleo bajas o moderadas, junto con un alto grado de dureza de la superficie, con aceros al carbono de bajo precio, fabricado de manera económica.

Métodos de difusión	Métodos de energía aplicada	Recubrimientos y modificación de superficies
Carburización Nitruración Carbonitruración Borurización Proceso térmico de difusión	Endurecimiento por llama Endurecimiento por inducción Endurecimiento por láser Endurecimiento por haz de electrones	Técnica de electrochapado que forma una fina capa de cromo Técnica de electrochapado que forma una fina capa de níquel Pulverización térmica Soldadura dura Deposición química de vapor Deposición física de vapor Implantación de iones Procesamiento de superficie láser

**Tabla 1.** Tratamientos para el endurecimiento superficial de aceros.

(Elaboración Propia)

Existen tres enfoques distintos a los diferentes métodos para el endurecimiento de la superficie (consulte la Tabla 1):

- Métodos de difusión, que modifican la composición química de la superficie con átomos de carbono, nitrógeno y boro. Los métodos de difusión permiten un endurecimiento efectivo de toda la superficie de

la pieza y generalmente se utilizan cuando una gran cantidad de piezas deben endurecerse en la superficie.

- Métodos de energía aplicada, que no modifican la composición química de la superficie, sino que mejoran las propiedades al alterar la metalurgia de la superficie. es decir, producen una superficie dura templada sin la difusión de átomos.
- Recubrimientos y modificación de la superficie, que implica la acumulación intencional de una nueva capa sobre la superficie del acero.

La borurización es un tratamiento termoquímico en el que los átomos de boro se difunden hacia la superficie de una pieza de trabajo y forman boruros con el metal base. Además de los materiales de construcción, que satisfacen estas altas exigencias, se han desarrollado procesos que tienen un efecto positivo en las aplicaciones tribológicas, que incluyen abrasivo, adhesivo, fatiga y desgaste por corrosión de la superficie del componente. A principios del siglo pasado ya se había hecho evidente que se podían obtener superficies extremadamente duras y resistentes al desgaste mediante la difusión de átomos de boro en la superficie del acero. Teóricamente, se pueden utilizar medios líquidos, gaseosos y sólidos para suministrar los átomos de boro. Sin embargo, debido a las dificultades con respecto a la tecnología del proceso, la borurización por difusión de sales y borurización por plasma aún no ha ganado terreno. Además, el desarrollo de la borurización por plasma todavía está en la etapa de prueba. 1-3

En la actualidad, el único proceso que vale la pena utilizar financieramente en la práctica es el tratamiento termoquímico de borurización en medios sólidos, más sus variantes. Las capas de boruro son de particular beneficio cuando los componentes tienen que soportar el desgaste abrasivo. Las capas de boruro poseen una serie de características con ventajas especiales sobre las capas convencionales endurecidas. Una ventaja básica es que las capas de boruro de hierro tienen valores de dureza extremadamente altos (entre 1600 y 2000 HV). En definitiva, la combinación de una alta dureza de la superficie y un bajo coeficiente de fricción contribuye significativamente en la lucha contra los principales mecanismos de desgaste: adhesión, oxidación, abrasión y fatiga de la superficie. En este trabajo, se estudió la cinética de crecimiento con dos modelos de difusión (con dependencia en el tiempo y sin dependencia) de la capa Fe<sub>2</sub>B formada sobre la superficie del acero AISI 12L14 endurecido a través del tratamiento termoquímico de borurización. Con las

técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) se realizaron sobre la superficie de las probetas endurecidas para caracterizar la presencia de la capa Fe<sub>2</sub>B y la distribución de elementos de aleación. 4-8

### Modelos de difusión

Como se mencionó anteriormente, el endurecimiento de la superficie por difusión implica la modificación química de una superficie. El proceso básico utilizado es termoquímico, porque se necesita calor para aumentar la difusión de los átomos. La profundidad de difusión exhibe una dependencia del tiempo y temperatura esto es:

$$\text{case depth } v \approx t^{1/2}, \quad (1)$$

### Derivación de la ley de crecimiento parabólico.

Por lo visto, en los procesos de difusión, el crecimiento parabólico ocurre cuando la ganancia de masa en una muestra es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Sin embargo, la cinética parabólica indica que la difusión de reactivos (como el boro) a través de una capa en crecimiento es determinante de la velocidad. Si la difusión de los átomos B es determinante de la velocidad, la velocidad de la capa es proporcional al flujo a través del sustrato, esto es:

$$\frac{dx}{dt} \approx J_{Fe_2B}(x,t). \quad (2)$$

El flujo,  $J_{Fe_2B}(x,t)$ , a decir verdad, se puede escribir como:

$$J_{Fe_2B}(x,t) = C_{Fe_2B}(x,t) \left( \frac{dx}{dt} \right), \quad (3)$$

sin duda,  $C_{Fe_2B}(x,t)$  es la concentración del perfil de boro con unidades de (mol/m<sup>3</sup>) y  $dx/dt$  es la velocidad de la capa Fe<sub>2</sub>B con unidades de m/s, el flujo  $J_{Fe_2B}(x,t)$  está dado en unidades de mol/m<sup>2</sup>s. La velocidad de la partícula es proporcional a la fuerza,  $F$ , sobre la partícula:

$$dx/dt = B_{Fe_2B} F, \quad (4)$$

dónde  $B_{Fe_2B}$  es la movilidad del boro. Escribiendo el potencial químico como  $\mu_{Fe_2B}$ , en suma, la fuerza se puede escribir como:

$$F = -\partial\mu_{Fe_2B} / \partial x, \quad (5)$$

Para la capa Fe<sub>2</sub>B con espesor  $x$ . Por lo tanto, combinando la Ec. (4) y la (5), produciendo:

$$J_{Fe_2B}(x,t) = -C_{Fe_2B}(x,t) B_{Fe_2B} \partial\mu_{Fe_2B} / \partial x, \quad (6)$$

Mejor aún, de la relación

$$\mu_{Fe_2B} = \mu_{Fe_2B}^o + k_B T \ln a_{Fe_2B}, \quad (7)$$

No obstante, el gradiente del potencial químico, se puede escribir de la siguiente manera

$$\frac{\partial\mu_{Fe_2B}}{\partial x} = \frac{\partial(\mu_{Fe_2B}^o + k_B T \ln a_{Fe_2B})}{\partial x} = k_B T \frac{\partial \ln a_{Fe_2B}}{\partial x}, \quad (8)$$

desde luego,  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

En particular, en un sistema ideal, el perfil de concentración de boro  $C_{Fe_2B}(x,t)$ , es equivalente a la actividad,  $a_{Fe_2B}(x,t)$ . Sustituyendo la Ec. (8) en la Ec. (6), se obtiene:

$$\begin{aligned} J_{Fe_2B}(x,t) &= -C_{Fe_2B}(x,t) B_{Fe_2B} k_B T \frac{\partial \ln C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x} \\ &= -B_{Fe_2B} k_B T \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (9)$$

Por otra parte, la Ec. (2), se puede reescribir de la siguiente manera, es decir:

$$\frac{dx}{dt} = (\text{constant}) J_{Fe_2B}(x,t), \quad (10)$$

Pues bien, combinando las Ecs. (2) y (9) se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = -(\text{constant}) B_{Fe_2B} k_B T \frac{\partial C_{Fe_2B}(x,t)}{\partial x}. \quad (11)$$

No obstante, si se asume que el potencial de concentración es fijo en las fronteras de la capa borurada (Fe<sub>2</sub>B), se puede reemplazar  $\partial C_{Fe_2B}(x,t) / \partial x$  en la Ec. (11) con la pendiente ( $= \Delta C_{Fe_2B} / x$ ). Mejor aún, introduciendo la constante de crecimiento parabólico  $k_{Fe_2B}$ , de la siguiente manera:

$$k_{Fe_2B} = -(\text{constant}) B_{Fe_2B} k_B T \Delta C_{Fe_2B}. \quad (12)$$

Combinando las Ecs. (11) y (12), se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{Fe_2B}}{x}. \quad (13)$$

Más bien, separando las variables en la Ec. (13), es decir:

$$x dx = k_{Fe_2B} dt. \quad (14)$$

Por lo tanto, integrando ambos lados de la Ec. (14):

$$\int_{x=0}^{x=v} x dx = k_{Fe_2B} \int_{t=0}^{t=t} dt. \quad (15)$$

En conclusión, se determina la ley de crecimiento parabólico, o sea

$$v^2 = 2k_{Fe_2B} t. \quad (16)$$

### Modelo de difusión sin dependencia en el tiempo

A decir verdad, el modelo sin dependencia en el tiempo significa que en definitiva no habrá ningún cambio en el perfil de concentración del boro con respecto al tiempo. En la Figura 1, se presenta el perfil de concentración empleado en el modelo de difusión. La función  $f(x)$  se refiere a la distribución de átomos de boro en la matriz austenítica antes de la nucleación de la fase  $Fe_2B$ . No obstante, se requiere un tiempo de incubación necesario para formar la fase  $Fe_2B$  cuando la matriz alcanza la saturación con los átomos de boro ( $t_0^{Fe_2B}$ ).  $C_{up}^{Fe_2B}$  se refiere al límite superior de concentración de boro en la fase  $Fe_2B$  ( $=60 \times 10^3 \text{ molm}^{-3}$ ),  $C_{low}^{Fe_2B}$  es el límite inferior de concentración de boro ( $=59.8 \times 10^3 \text{ molm}^{-3}$ ) y el punto  $x(t=t) = v$  representa el espesor de la capa  $Fe_2B$ . 9,10

Por otra parte, el término  $C_{ads}^B$  se refiere a la concentración de boro adsorbido sobre la superficie del sustrato durante el proceso de borurización. De la Figura 1, el término  $a_1 = C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}$  define el rango de homogeneidad de la capa  $Fe_2B$ ,  $a_2 = C_{low}^{Fe_2B} - C_0$  es la brecha de miscibilidad y  $C_0$  es la solubilidad del boro en la matriz que se considera como nula. 10-13

En particular, las siguientes suposiciones son asumidas

en el establecimiento del modelo cinético de difusión sin dependencia en el tiempo:

- La formación de la capa  $Fe_2B$  se considera como un problema de difusión semi-infinito unidimensional.
- La cinética de crecimiento es controlada por la difusión de átomos de boro en la capa  $Fe_2B$ .
- La capa  $Fe_2B$  se forma después de un tiempo de incubación específico.
- La capa  $Fe_2B$  crece debido a la difusión de átomos de boro perpendicular a la superficie de la muestra.
- Las concentraciones de boro permanecen constantes en la capa de boruro durante el tratamiento.
- La influencia de los elementos de aleación en la cinética de crecimiento de la capa no se consideran.
- El espesor de la capa es mucho menor que el espesor de la muestra.
- Se asume una temperatura uniforme en toda la muestra.
- Se asume una morfología aserrada en la interface de crecimiento ( $Fe_2B$ /sustrato).
- Se asume un perfil de concentración lineal de boro a través de la fase  $Fe_2B$ .

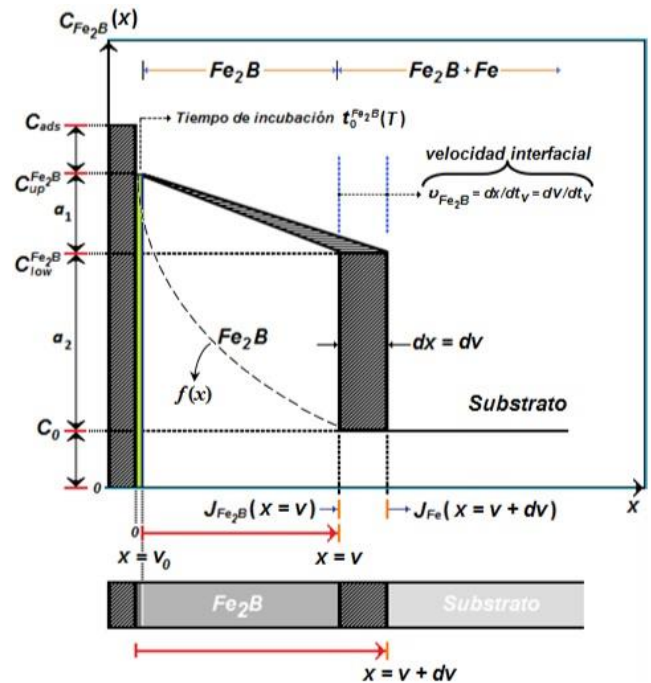


Figura 1. Esquema del perfil de concentración sin dependencia en el tiempo.

(Elaboración Propia)

Sin duda,  $v_0$  es una capa delgada con un espesor aproximado de 5 nm, que se forma durante la etapa de nucleación. La ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento puede ser formulada de la siguiente manera: 14-18

$$\left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \frac{dx(t)}{dt} \Big|_{x(t)=v} \quad (17)$$

$$= -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}[x(t=t), t=t]}{\partial x} \Big|_{x(t)=v}$$

En definitiva, si el perfil de concentración  $C_{Fe_2B}(x,t)$  no depende del tiempo, la segunda ley de Fick, se reduce a la ecuación de Laplace, es decir:

$$\nabla^2 C_{Fe_2B}[x(t)] = \frac{d^2 C_{Fe_2B}[x(t)]}{dx^2} = 0. \quad (18)$$

Resolviendo la Ec. (18), y aplicando las condiciones a la frontera propuestas en la Figura 1, el perfil de concentración de boro en la fase  $Fe_2B$  se expresa como:

$$C_{Fe_2B}[x(t)] = \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{v} x + C_{up}^{Fe_2B}. \quad (19)$$

Sustituyendo la derivada de la Ec. (19) con respecto a la distancia en la Ec. (17), es decir:

$$\left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \frac{dv}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{v}, \quad (20)$$

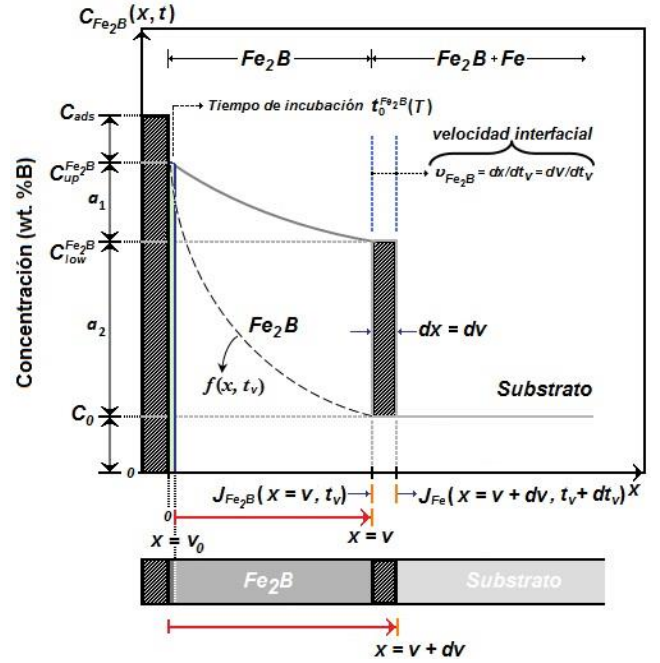
para  $0 \leq x \leq v$ .

Aparte, sustituyendo la Ec. (16) en la Ec. (20), se tiene:

$$D_{Fe_2B} = \frac{1}{2} \left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}} \right) k_{Fe_2B} \quad (21)$$

#### Modelo de difusión con dependencia en el tiempo

Por otra parte, la ecuación general de difusión para el análisis unidimensional del caso no estacionario está definida por la segunda ley de Fick. El crecimiento de una sola fase ( $Fe_2B$ ) con un elemento de difusión (boro) se ilustra en la Figura 2.



**Figura 2.** Esquema del perfil de concentración con dependencia en el tiempo.

(Elaboración Propia)

La función  $f(x,t)$  representa la distribución de boro en la matriz austenítica antes de la nucleación de la fase  $Fe_2B$  como una función del tiempo. Por el contrario, para el análisis del modelo cinético de difusión se consideran las mismas restricciones del modelo sin dependencia en el tiempo, excepto que la última, es reemplazada por:

- El perfil de concentración de boro es la solución de la segunda ley de Fick con dependencia en el tiempo.

Incluso, la ecuación de balance de masa en la interface de crecimiento ( $Fe_2B$ /substrato) varía en el gradiente de concentración, a saber:

$$\left( \frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2} \right) \frac{dx(t)}{dt} \Big|_{x(t)=v} \quad (22)$$

$$= -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}[x(t=t), t=t]}{\partial x} \Big|_{x(t)=v}$$

La segunda ley de Fick unidimensional con dependencia en el tiempo está dada por:

$$\frac{\partial C_{Fe_2B}[x(t), t]}{\partial t} = D_{Fe_2B} \frac{\partial^2 C_{Fe_2B}[x(t), t]}{\partial x^2}. \quad (23)$$

Resolviendo la Ec. (23), y aplicando las condiciones a la frontera propuestas en la Figura 2, el perfil de concentración se expresa como:

$$C_{Fe_2B}[x(t), t] = C_{up}^{Fe_2B} + \frac{C_{low}^{Fe_2B} - C_{up}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right)} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right). \quad (24)$$

El coeficiente de difusión ( $D_{Fe_2B}$ ) que aparece en la Ec. (24), es constante para una temperatura particular. Sustituyendo la Ec. (24) en la Ec. (22), es decir:

$$\left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{2}\right) \frac{dv}{dt} = \sqrt{\frac{D_{Fe_2B}}{\pi t}} \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\frac{v}{2\sqrt{D_{Fe_2B}t}}\right)} \exp\left(-\frac{v^2}{4D_{Fe_2B}t}\right), \quad (25)$$

para  $0 \leq x \leq v$ .

En definitiva, sustituyendo la expresión para la ley de crecimiento parabólico ( $v = \sqrt{2k_{Fe_2B}t}$ ) de la Ec. (16) en la Ec. (25), se tiene:

$$\left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{4}\right) (2k_{Fe_2B})^{1/2} = \sqrt{\frac{D_{Fe_2B}}{\pi}} \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{k_{Fe_2B}}{2D_{Fe_2B}}}\right)} \exp\left(-\frac{k_{Fe_2B}}{2D_{Fe_2B}}\right). \quad (26)$$

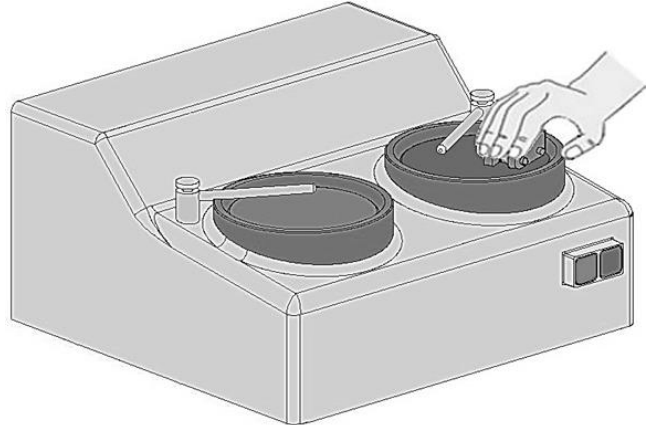
Al fin y al cabo, el coeficiente de difusión puede ser estimado numéricamente a través del método numérico de Newton-Raphson. Se asume que las expresiones para las concentraciones  $C_{up}^{Fe_2B}$ ,  $C_{low}^{Fe_2B}$ , and  $C_0$  no dependen de la temperatura. 10

## Materiales y métodos

### Tratamiento termoquímico de borurización

En particular el acero AISI 12L14 empleado para este trabajo de investigación tiene una composición química nominal de 0.10–0.15% C, 0.040–0.090% P, 0.15–0.35% Pb, 0.80–1.20% Mn, 0.25–0.35% S, 0.10% Si. Por otra parte, las aplicaciones típicas de este acero son: extremos de manguera de freno, poleas, pistones de freno de disco, tuercas de rueda e inserciones, articulaciones de control, componentes de la caja de engranajes (caja endurecida), anclajes de concreto,

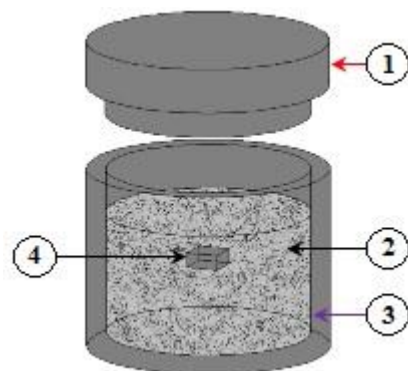
grilletes de candados y accesorios hidráulicos. Las muestras se seccionaron en cubos con dimensiones de 10 mm x 10 mm x 10 mm. Aparte del proceso de borurización, las muestras se pulieron con papel de lija de carburo de silicio desde el grado 80 hasta 2500 con ayuda de una pulidora Pulidora Phoenix Beta (ver Figura 3). No obstante, para eliminar cualquier tipo de contaminación, las muestras se limpiaron por ultrasonido en una solución de alcohol y agua desionizada durante 15 minutos a temperatura ambiente.



**Figura 3.** Vista esquemática de una pulidora de la marca Phoenix Beta.

(Elaboración Propia)

Además, la dureza media del sustrato fue de 237 HV. Las muestras se embebieron en un contenedor cilíndrico cerrado fabricado de acero AISI 316L como se muestra en la Figura 4, utilizando Ekabor<sup>®</sup> 2 como agente rico en boro.

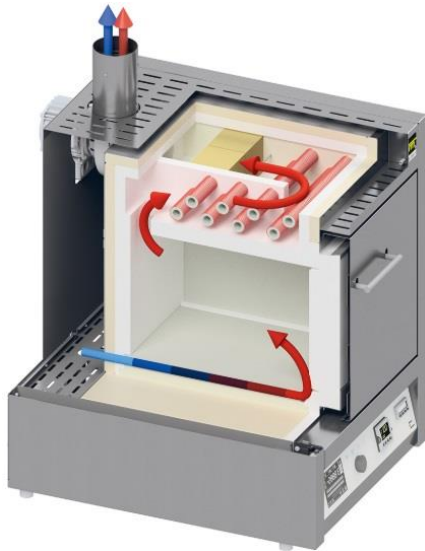


**Figura 4.** Vista esquemática del contenedor de acero AISI 316L empleador para realizar el tratamiento termoquímico de borurización (1: tapa; 2: mezcla de polvos ( $B_4C + KBF_4 + SiC$ ); 3: muestra de acero AISI 12L14; 4: contenedor).

(Elaboración Propia)

El proceso de borurización en polvo se realizó en un horno convencional bajo una atmósfera de argón puro (ver Figura 5). Es importante tener en cuenta que los compuestos que el oxígeno afecta negativamente el proceso de borurización. El proceso de borurización se llevó a cabo en el rango de temperaturas de 1123-1273 K para los tiempos de tratamiento de (2, 4, 6 y 8 h). Las temperaturas de borurización se seleccionaron de acuerdo con el diagrama de fases Fe-B. 1

1173 K de temperatura de tratamiento. La microestructura resultante de las capas de Fe<sub>2</sub>B es densa y homogénea, exhibiendo una morfología aserrada. Los elementos de aleación con los que el boro no es susceptible a formar boruros tienden a concentrarse en las puntas de los dientes de boruro, reduciendo el flujo de boro en esta zona. Dado que el crecimiento de la capa de boruro es un proceso de difusión controlado con una naturaleza altamente anisotrópica. 19, 20

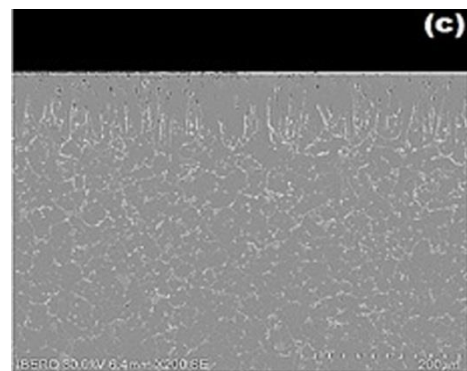
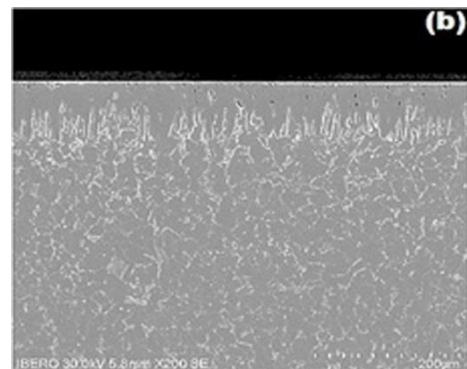
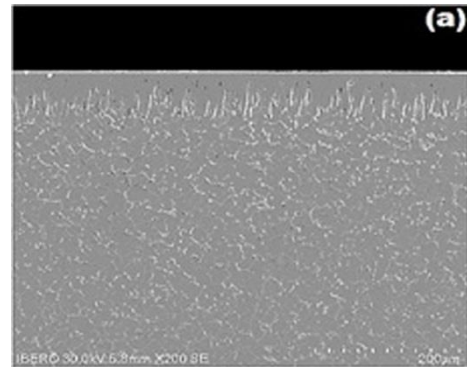


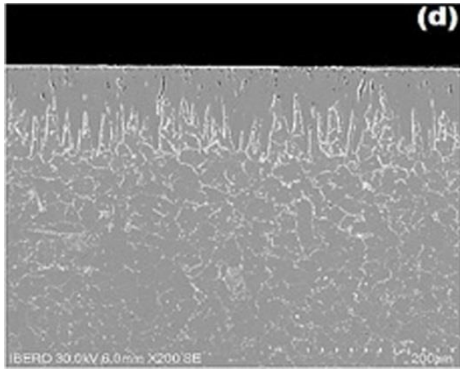
**Figura 5.** Mufla con atmósfera controlada para el tratamiento termoquímico.  
(Elaboración Propia)

Una vez que se completó el tratamiento, se retiró el recipiente del horno para enfriarlo a temperatura ambiente.

*Observaciones microscópicas de las capas boruradas*

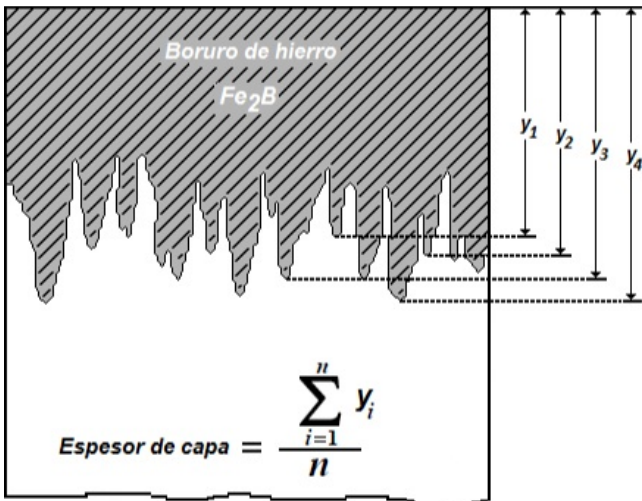
Las muestras boruradas se seccionaron utilizando una máquina de precisión de corte LECO VC-50. En segundo lugar, las muestras endurecidas se prepararon metalográficamente para su caracterización. Como resultado de experimentos preliminares, se estimó que el tiempo de incubación del boruro de hierro para el acero endurecido AISI 12L14 es de alrededor  $t_0^{Fe_2B} = 29.55 \text{ min}$ . La morfología de las muestras boruradas fue analizada con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), el equipo utilizado fue el Quanta 3D FEG-FEI JSM7800-JOEL. La Figura 6 muestra las secciones transversales de las capas de boruro formadas en las superficies de acero AISI 12L14 a diferentes tiempos de exposición (2, 4, 6 y 8 h) y para





**Figura 6.** Fotomicrografías obtenidas con Microscopía Electrónica de Barrido en la sección transversal de las muestras boruradas del acero AISI 12L14 a la temperatura de 1173 K durante diferentes tiempos de tratamiento: (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h, and (d) 8 h. (Elaboración Propia)

Incluso, se puede apreciar que el espesor de la capa Fe<sub>2</sub>B aumentó con respecto al tiempo de tratamiento (Figura 4), para una temperatura fija. Para el estudio de la cinética crecimiento, el espesor de la capa de boruro se midió con la ayuda del software MSQ PLUS. No obstante, para garantizar la reproducibilidad de las capas medidas, se recolectaron cincuenta mediciones en diferentes secciones de las muestras del acero borurado AISI 12L14 para estimar el espesor de la capa Fe<sub>2</sub>B; definido como un valor promedio de los dientes más largos de boruro. Todas las mediciones del espesor de capa se tomaron desde una referencia fija en la superficie, como se ilustra en la Figura 7, es decir: 20-22



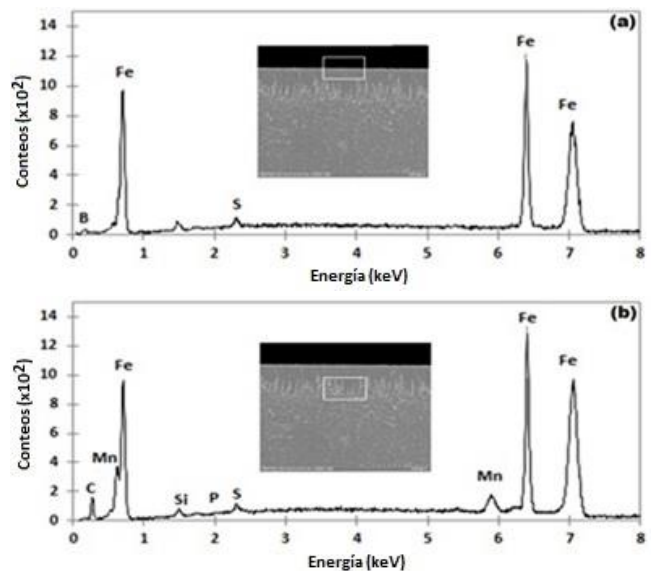
**Figura 7.** Criterio de medición de la capa borurada. (Elaboración Propia)

La identificación de las fases se llevó a cabo en la superficie de la muestra endurecida mediante un equipo de Difracción de Rayos X (XRD) (Equinox 2000) utilizando una longitud de onda de 0.179 nm. Además, la distribución de los elementos de transición dentro de la sección transversal de la capa de boruro se determinó mediante un equipo de Espectroscopia de Dispersión Electrónica (EDS) (Quanta 3D FEG-FEI JSM7800-JOEL) desde la superficie.

## Resultados y discusiones

### Observaciones MEB y análisis EDS

La metalografía del recubrimiento/sustrato formado en acero borurado AISI 12L14 con diferentes tiempos de exposición (2, 4, 6 y 8 h) y para 1173 K de temperatura de tratamiento como se muestra en la Figura 6. El análisis de EDS obtenido por SEM se muestra en la Figura 8 (a y b).



**Figura 8.** Fotomicrografía obtenida con Microscopía Electrónica de Barrido en la sección transversal de la muestra borurada del acero AISI 12L14 a la temperatura de 1173 K con un tiempo de tratamiento de 8 h. Asimismo, representan los espectros de Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) de la muestra borurada, en la superficie (a) e interface de crecimiento (b). (Elaboración Propia)

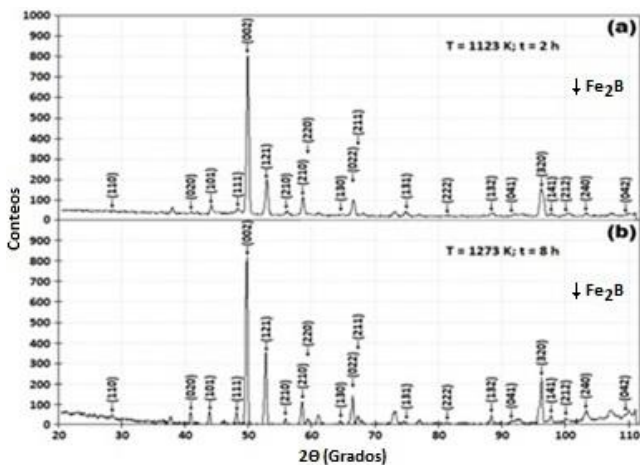
En suma, los resultados que se muestran en la Figura 8(a), se puede observar que el azufre se disuelve en la fase Fe<sub>2</sub>B, de hecho, el radio atómico del S (= 0.088 nm) es más pequeño que el radio atómico del Fe (= 0.156 nm). A decir verdad, en la Figura 8(b), los espectros del



análisis de EDS resultantes revelaron que el manganeso, el carbono y el silicio no se disuelven significativamente en la fase  $Fe_2B$  y no se difunden a través de la capa de boruro, se desplazan a la zona de difusión y forman junto con el boro, soluciones sólidas. 10, 23, 24. Por ejemplo, durante el proceso de borurización, el carbono se mueve por delante de la capa de boruro y, junto con el boro, forma borocementita,  $Fe_3(B, C)$  como una capa separada entre  $Fe_2B$  y el sustrato con aproximadamente 4% de masa de B correspondiente a  $Fe_3(B_{0.67}C_{0.33})$ . Por lo tanto, parte del boro suministrado se utiliza para la formación de borocementita. Del mismo modo, el silicio forma junto con boro, soluciones sólidas como silicoboruros ( $FeSi_{0.4}B_{0.6}$  y  $Fe_5SiB_2$ ). 10, 24

**Análisis de difracción de rayos X**

En particular, la Figura 9 muestra los patrones de XRD realizado sobre la superficie del acero borurado AISI 12L14 a una temperatura de: 1123 K para un tiempo de tratamiento de 2 h (ver Figura 9(a)), y 1273 K para un tiempo de tratamiento de 8 h (ver Figura 9(b)). Los patrones de difracción de rayos X, confirman la presencia de la fase  $Fe_2B$ . El crecimiento de la capa de  $Fe_2B$  tiene una naturaleza altamente anisotrópica. La dirección cristalográfica [001] es la ruta más fácil para la difusión de boro en la fase  $Fe_2B$ , debido a la tendencia de los cristales de boruro a crecer a lo largo de una dirección de resistencia mínima, perpendicular a la superficie externa. Mejor aún, a medida que se cubre la superficie metálica, un número creciente de cristales de  $Fe_2B$  entran en contacto con cristales adyacentes y se les obliga a crecer en la dirección del sustrato del material, manteniendo una forma acicular. 19

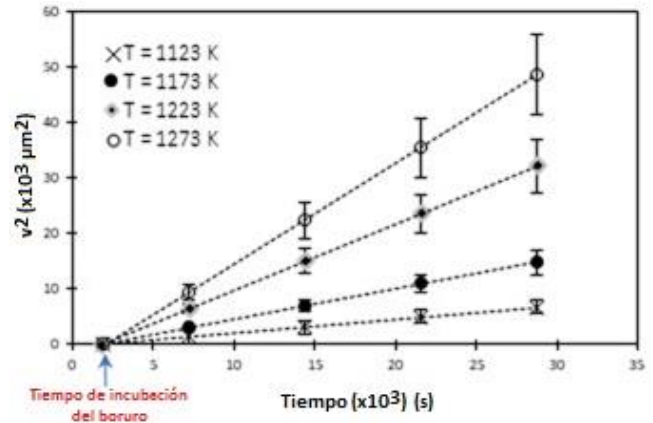


**Figura 9.** Patrones de XRD obtenidos sobre la superficie del acero borurado AISI 12L14: (a) 1123 K durante 2 h, (b) 1273 K durante 8 h.

(Elaboración Propia)

**Estimación de la energía de activación con el modelo estacionario**

Con la cinética de crecimiento de las capas  $Fe_2B$  formadas sobre la superficie del acero AISI 12L14 es posible estimar el coeficiente de difusión de boro a través de las capas de  $Fe_2B$  aplicando el modelo de difusión sin dependencia en el tiempo. En la Figura 10 se representa gráficamente la dependencia temporal del valor al cuadrado del espesor de la capa  $Fe_2B$  para diferentes temperaturas de tratamiento.



**Figura 10.** Espesor promedio al cuadrado de las capas  $Fe_2B$  ( $v^2$ ) vs. tiempo de tratamiento ( $t$ ) para diferentes temperaturas.

(Elaboración Propia)

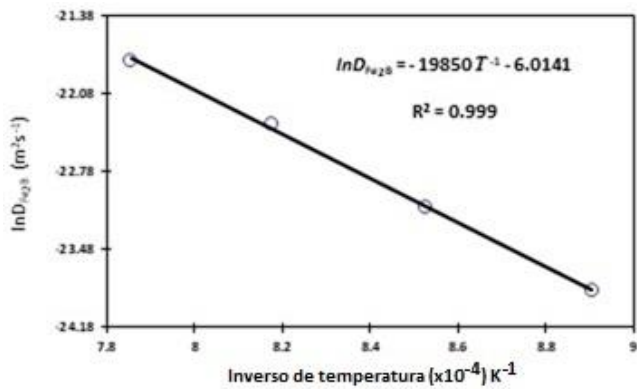
Por otra parte, las pendientes de las líneas rectas en la Figura 10 proporcionan los valores de las constantes de crecimiento ( $= 2k_{Fe_2B}$ ). Estos valores se pueden obtener mediante un ajuste lineal en cada temperatura de borurización. El tiempo de incubación del boruro para la fase  $Fe_2B$  también se pueden deducir a partir de las líneas rectas mostradas en la Figura 10, extrapolando a un espesor de capa de boruro nulo. La Tabla 2 proporciona el valor estimado de las constantes de crecimiento de la capa  $Fe_2B$  para cada temperatura de tratamiento. Los resultados, que se resumen en la Tabla 2, reflejan un crecimiento controlado por difusión de las capas de boruro.

Temperatura (K)	Tipo de capa	Constantes de crecimiento $2k_{Fe_2B}$ ( $m^2s^{-1}$ )	$D_{Fe_2B} = \frac{1}{2} \left( \frac{C_{Fe_2B}^{Fe_2B} + C_{Fe_2B}^{Fe_2B} - 2C_0}{C_{Fe_2B}^{Fe_2B} - C_{Fe_2B}^{Fe_2B}} \right) k_{Fe_2B}$ Eq. (21) ( $m^2s^{-1}$ )
1123	Fe <sub>2</sub> B	2.91X10 <sup>-12</sup>	5.13X10 <sup>-12</sup>
1173		6.12X10 <sup>-12</sup>	1.08X10 <sup>-10</sup>
1223		1.291X10 <sup>-12</sup>	2.27X10 <sup>-10</sup>
1273		2.29X10 <sup>-12</sup>	4.04X10 <sup>-10</sup>

**Tabla 2.** Constantes de crecimiento y coeficientes de difusión como función de la temperatura determinados a partir del modelo de difusión sin dependencia en el tiempo.

(Elaboración Propia)

En la Tabla 2, el coeficiente de difusión del boro en las capas Fe<sub>2</sub>B ( $D_{Fe_2B}$ ) se estimó para cada temperatura de tratamiento. Por lo tanto, se puede adoptar un comportamiento tiempo Arrhenius que relacione el coeficiente de difusión del boro con la temperatura de tratamiento.



**Figura 11.** Relación tipo Arrhenius para el coeficiente de difusión del boro ( $D_{Fe_2B}$ ) a través de la capa Fe<sub>2</sub>B empleando el modelo de difusión sin dependencia en el tiempo.

(Elaboración Propia)

En definitiva, la energía de activación del boro ( $Q_{Fe_2B}$ ) y el factor preexponencial ( $D_0$ ) se pueden calcular a partir de la pendiente e intercepción de la línea recta que se muestran en el sistema de coordenadas:  $\ln D_{Fe_2B}$  como una función del inverso de temperatura, (ver Figura 11). El coeficiente de difusión del boro a través de las capas Fe<sub>2</sub>B se dedujo empleando el modelo de difusión sin dependencia en el tiempo, esto es:

$$D_{Fe_2B} = \frac{2.444 \times 10^{-3}}{\exp(165.0329 \text{ kJmol}^{-1} / RT)} \quad [m^2s^{-1}], \quad (27)$$

desde luego,  $R = 8.3144621 \text{ [Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}]$  y  $T$  es la temperatura absoluta [K]. De la Ec. (27), el factor preexponencial ( $D_0 = 2.444 \times 10^{-3} \text{ m}^2 / \text{s}$ ) y el valor de energía de activación ( $Q_{Fe_2B} = 165.0329 \text{ kJmol}^{-1}$ ) se ven afectados por la superficie de contacto entre el medio borurante y el sustrato, así como también por la composición química del sustrato [9, 10, 23, 24, 25-28].

*Estimación de la energía de activación con el modelo transitorio (con dependencia en el tiempo)*

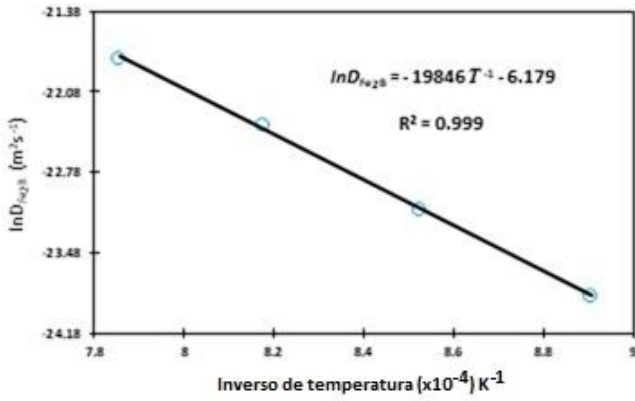
En la Tabla 2 se proporcionan las constantes de crecimiento ( $2k_{Fe_2B}$ ) para cada temperatura, y en la Tabla 3 se muestran los coeficientes de difusión de boro ( $D_{Fe_2B}$ ), los cuales se calcularon numéricamente mediante el método de Newton-Raphson a partir de la Ec. (26).

Temperatura (K)	Tipo de capa	$\left( \frac{C_{Fe_2B}^{Fe_2B} + C_{Fe_2B}^{Fe_2B} - 2C_0}{4} \right) (2k_{Fe_2B})^{1/2} = \sqrt{\frac{D_{Fe_2B}}{\pi}} \frac{C_{Fe_2B}^{Fe_2B} - C_{Fe_2B}^{Fe_2B}}{\text{erf} \left( \sqrt{\frac{k_{Fe_2B}}{2D_{Fe_2B}}} \right)} \exp \left( -\frac{k_{Fe_2B}}{2D_{Fe_2B}} \right)$ Ec. (26) ( $m^2s^{-1}$ )
1123	Fe <sub>2</sub> B	4.362X10 <sup>-12</sup>
1173		9.174X10 <sup>-12</sup>
1223		1.933X10 <sup>-10</sup>
1273		3.433X10 <sup>-10</sup>

**Tabla 3.** Constantes de crecimiento y coeficientes de difusión como función de la temperatura determinados a partir del modelo de difusión con dependencia en el tiempo.

(Elaboración Propia)

De la misma manera que en el caso anterior para el modelo sin dependencia en el tiempo, la energía de activación del boro ( $Q_{Fe_2B} = 164.999 \text{ kJmol}^{-1}$ ) y el factor preexponencial ( $D_0 = 2.072 \times 10^{-3} \text{ m}^2 / \text{s}$ ) se pueden calcular a partir de la pendiente e intercepción de la línea recta que se muestran en el sistema de coordenadas, o sea:  $\ln D_{Fe_2B}$  como una función del inverso de temperatura, (ver Figura 12).



**Figura 12.** Relación tipo Arrhenius para el coeficiente de difusión del boro ( $D_{Fe_2B}$ ) a través de la capa  $Fe_2B$  empleando el modelo de difusión con dependencia en el tiempo.

(Elaboración Propia)

El coeficiente de difusión del boro a través de las capas  $Fe_2B$  se dedujo empleando el modelo de difusión con dependencia en el tiempo, a saber:

$$D_{Fe_2B} = \frac{2.072 \times 10^{-3}}{\exp(164.999 \text{ kJmol}^{-1} / RT)} \quad [m^2 s^{-1}]. \quad (28)$$

#### Análisis de los dos modelos de difusión

En esta sección, se presentan las diferencias entre los dos modelos de difusión que se han empleado para describir la cinética de crecimiento de las capas boruradas. Se observa que los valores estimados de la energía de activación del boro ( $Q_{Fe_2B} = 165.0 \text{ kJmol}^{-1}$ ) para el acero AISI 12L14 con el modelo de difusión sin dependencia en el tiempo (ver Ec. (27)) y con dependencia en el tiempo (ver Ec. (28)) es exactamente el mismo valor para ambos modelos de difusión. Del mismo modo, los valores estimados del factor preexponencial por estado estacionario ( $D_0 = 2.444 \times 10^{-3} \text{ m}^2 / s$ ) y no estacionario ( $D_0 = 2.072 \times 10^{-3} \text{ m}^2 / s$ ), existe una pequeña variación. Para descubrir cómo esta similitud es posible en los coeficientes de difusión obtenidos por dos modelos diferentes, primero centramos nuestra atención en la Ec. (23). Mejor dicho, la función de error  $\text{erf}(\sqrt{k_{Fe_2B} / 2D_{Fe_2B}})$

es una función impar monótonamente creciente de  $\sqrt{k_{Fe_2B} / 2D_{Fe_2B}}$ . Su serie Maclaurin (para pequeños valores  $\sqrt{k_{Fe_2B} / 2D_{Fe_2B}}$ ) está dada por: 29

$$\text{erf}\left(\sqrt{k_{Fe_2B} / 2D_{Fe_2B}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{k_{Fe_2B} / 2D_{Fe_2B}} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\left(\sqrt{k_{Fe_2B} / 2D_{Fe_2B}}\right)^3}{3 \cdot 1!} + \dots \quad (29)$$

De acuerdo con el valor numérico de  $\sqrt{k_{Fe_2B} / 2D_{Fe_2B}}$ , la Ec. (29) puede ser reescrita como:

$$\text{erf}\left(\sqrt{k_{Fe_2B} / 2D_{Fe_2B}}\right) = 2\sqrt{k_{Fe_2B} / 2D_{Fe_2B}}\pi. \quad (30)$$

Similarmen te para la función exponencial  $\exp(-k_{Fe_2B} / 2D_{Fe_2B}) : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  se puede caracterizar de una variedad de formas equivalentes. Más comúnmente, se define por las siguientes series de potencias, o sea: 30

$$\exp(-k_{Fe_2B} / 2D_{Fe_2B}) = 1 - k_{Fe_2B} / 2D_{Fe_2B} + \frac{(-k_{Fe_2B} / 2D_{Fe_2B})^2}{2!} + \dots \quad (31)$$

Así, la Ec. (31) puede ser reescribir de la siguiente manera:

$$\exp(-k_{Fe_2B} / 2D_{Fe_2B}) = 1. \quad (32)$$

Sustituyendo las Ecs. (30) y (32) en la Ec. (26), es decir:

$$\left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{4}\right) \left(2k_{Fe_2B}\right)^{1/2} = \sqrt{\frac{D_{Fe_2B}}{\pi}} \frac{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}{2\sqrt{\frac{k_{Fe_2B}}{2D_{Fe_2B}}\pi}} \quad (33)$$

$$D_{Fe_2B} = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{up}^{Fe_2B} + C_{low}^{Fe_2B} - 2C_0}{C_{up}^{Fe_2B} - C_{low}^{Fe_2B}}\right) k_{Fe_2B}. \quad (34)$$

En conclusión, el resultado obtenido por la Ec. (34) es el mismo que el obtenido en la Ec. (21), donde se utilizó el modelo de difusión sin dependencia en el tiempo. El

resultado de la Ec. (21) parece implicar que en el modelo de difusión con dependencia en el tiempo es superior al modelo de difusión en estado estacionario y, por lo tanto, siempre debe usarse. Sin embargo, en muchos casos interesantes los modelos son equivalentes, como en este caso.

### Espesores de capa de la fase Fe<sub>2</sub>B

La estimación de los espesores de la capa Fe<sub>2</sub>B se puede determinar a través de las Ecs. (35) y (36).

- Modelo de difusión para el caso estacionario (sin dependencia en el tiempo)

$$v = \sqrt{\frac{(3.33 \times 10^{-3})(2.444 \times 10^{-3})}{\exp\left(\frac{165.0329 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right)}} t \quad [\text{m}], \quad (35)$$

- Modelo de difusión para el caso transitorio (con dependencia en el tiempo)

$$v = \sqrt{\frac{(3.33 \times 10^{-3})(2.072 \times 10^{-3})}{\exp\left(\frac{164.999 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right)}} t \quad [\text{m}]. \quad (36)$$

Por lo tanto, las Ecs. (35) y (36) se pueden usar para estimar los espesores de capa Fe<sub>2</sub>B óptimos para diferentes materiales ferrosos borurados.

### Nomenclatura

$v$  = espesor de la capa borurada (m).

$v_0$  = espesor inicial de la capa borurada, formada en la etapa de nucleación (m).

$k_{\text{Fe}_2\text{B}}$  = constante de crecimiento parabólico de la fase Fe<sub>2</sub>B (m<sup>2</sup>/s).

$t_v$  = tiempo efectivo de crecimiento de la capa Fe<sub>2</sub>B (s).

$t$  = tiempo de tratamiento (s).

$C_{\text{up}}^{\text{Fe}_2\text{B}}$  = concentración superficial de boro en la fase Fe<sub>2</sub>B (= 60x10<sup>3</sup> mol/m<sup>3</sup>).

$C_{\text{low}}^{\text{Fe}_2\text{B}}$  = concentración de boro en el límite inferior

de la fase Fe<sub>2</sub>B (= 59.8x10<sup>3</sup> mol/m<sup>3</sup>).

$C_0$  = concentración de boro en el solute intersticial (≈ 0 mol/m<sup>3</sup>).

$C_{\text{Fe}_2\text{B}}[x(t), t]$  = perfil de concentración del boro con dependencia en el tiempo (mol/m<sup>3</sup>).

$D_{\text{Fe}_2\text{B}}$  = coeficiente de difusión del boro (m<sup>2</sup>/s).

$D_0$  = factor preexponencial (m<sup>2</sup>/s).

$Q_{\text{Fe}_2\text{B}}$  = energía de activación (kJmol<sup>-1</sup>).

### Conclusiones

En este trabajo de investigación, se endureció al acero AISI 12L14 en el rango de temperaturas de 1123-1273 K para un tiempo de exposición variable que oscila entre 2 y 8 h. Los puntos finales derivados del presente trabajo son los siguientes:

- Sólo las capas Fe<sub>2</sub>B se formaron en acero AISI 12L14. Este resultado fue confirmado por el análisis de DRX.
- En la cinética de crecimiento de las capas Fe<sub>2</sub>B se asumió que las capas Fe<sub>2</sub>B obedecen la ley de crecimiento parabólico con la presencia de un tiempo de incubación del boruro independiente de la temperatura de tratamiento.
- Se propusieron dos modelos cinéticos simples para estimar el coeficiente de difusión del boro en la fase Fe<sub>2</sub>B (estado estacionario y estado no estacionario).
- El valor de la energía de activación para el acero AISI 12L14 se estimó en 165.0 kJ mol<sup>-1</sup>.
- Se derivaron dos ecuaciones útiles para predecir el espesor de la capa de Fe<sub>2</sub>B en función de los parámetros de borurización (tiempo y temperatura).

En definitiva, estos modelos de difusión en general no son idénticos, pero son modelos equivalentes, y este hecho se puede usar como una herramienta para optimizar los parámetros de borurización para producir capas de boruro de hierro con espesores suficientes que cumplan los requisitos durante la vida útil.

### Agradecimientos

El autor agradece al **Mtro. Jorge Stefan Cruz León** (Profesor del curso HRTC Habilidades para la Redacción de Textos Científicos) por los consejos para la realización de este documento. Asimismo, al Consejo

Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y PRODEP México.

### Conflicto de intereses

El autor declara que no existe conflicto de intereses con respecto a la publicación de este documento.

### Referencias

- [1] Wahl G. Boronizing, A Method for the Production of Hard Surfaces for Extreme Wear. Durferrit-Technical Information. Germany: Reprint from VDI-Z117; 1975, p. 785-789.
- [2] Graf von Matuschka A. Boronizing. 1<sup>st</sup> ed. Munich: Carl Hanser Verlag; 1980.
- [3] Davis J R, Surface Hardening of Steels Understanding the Basics. USA: ASM International. 2002, p. 213-223.
- [4] Singhal S C, A hard diffusion boride coating for ferrous materials. Thin Solid Films. 1977; 45: 321-329.
- [5] Genel K, Ozbek I, Bindal C, Kinetics of boriding of AISI W1 steel. Materials Science and Engineering. 2003; A347: 311-314. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00607-X
- [6] Yapar U, Arisoy C F, Basman G, Yesilcubuk S A, and Sesen M K, Influence of Boronizing on Mechanical Properties of En-C35e Steel. Key Engineering Materials. 2004; 264-268: 633-636. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.629
- [7] Fichtl W, Boronizing and its practical application. Rev. Int. Hautes Temper. 1980; 17: 33-43. DOI: 10.1016/0261-3069(81)90034-0
- [8] Campos-Silva I, Ortiz-Domínguez M, López-Perrusquia N, Meneses-Amador A, Escobar-Galindo R, Martínez-Trinidad J, Characterization of AISI 4140 borided steels. Applied Surface Science. 2010; 256: 2372-2379. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.10.070
- [9] Kulka M, Makuch N, Pertek A, Maldzinski L, Simulation of the growth kinetics of boride layers formed on Fe during gas boriding in H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub> atmosphere. Journal of Solid State Chemistry. 2013; 199: 196-203. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.12.029
- [10] Brakman C M, Gommers A W J, Mittemeijer E J, Boriding Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; Boride-layer growth kinetics. J. Mater. Res. 1989; 4: 1354-1370. DOI: 10.1557/JMR.1989.1354
- [11] Yu L G, Chen X J, Khor K A, Sundararajan G. FeB/Fe<sub>2</sub>B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics. Acta Materialia. 2005; 53: 2361-2368. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.01.043
- [12] Massalski T B, Binary Alloy Phase Diagrams, USA: ASM International, Materials Park, Ohio; 1990, p. 280. DOI: 10.1002/adma.19910031215
- [13] Okamoto H, B-Fe (Boron-Iron). Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2004; 25: 297-298. DOI: 10.1007/s11669-004-0128-3
- [14] Dybkov V I, Reaction Diffusion and Solid State Chemical Kinetics. Switzerland-UK-USA: Trans Tech Publications. 2010; p. 7. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSFo.67-68
- [15] Jost W, Diffusion in Solids, Liquids, Gases. New York: Academic Press Inc. 1960; p. 69-72. DOI: https://doi.org/10.1002/ange.19530651912
- [16] Shewmon P. Diffusion in Solids, USA: Minerals. Metals and Materials Society. 1989; p. 40.
- [17] Porter D A, Easterling K E. Phase Transformations in Metals and Alloys. London: Chapman and Hall. 1981; p. 105.
- [18] Martini C, Palombarini G, Carbuicchio M, Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron. Journal of Materials Science. 2004; 39: 933-937. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000012924.74578.87
- [19] Palombarini G, and Carbuicchio M, Growth of boride coatings on iron. Journal of Materials Science Letter. 1987; 6:415-416. DOI: 10.1007/BF01756781
- [20] Ortiz Domínguez M. Contribución de la Modelación Matemática en el Tratamiento Termoquímico de Borurización [thesis]. México: SEPI-ESIME from the Instituto Politécnico Nacional; 2013.
- [21] Campos-Silva I, Bravo-Bárceñas D, Meneses-Amador A., Ortiz-Domínguez M., Cimenoglu H., Figueroa-López U., Andraca-Adame J, Growth kinetics and mechanical properties of boride layers formed at the surface of the ASTM F-75 biomedical alloy. Surface and Coatings Technology. 2013; 237: 402-414. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.06.083
- [22] Campos-Silva I, Ortiz-Domínguez M, Bravo-Bárceñas O, Doñu-Ruiz M A, Bravo-Bárceñas D, Tapia-Quintero C, Jiménez-Reyes M Y, Formation and kinetics of FeB/Fe<sub>2</sub>B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels. Surface and Coatings Technology. 2010; 205: 403-412. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.06.068
- [23] Eyre T S, Effect of boronising on friction and wear of ferrous metals. Wear. 1975; 34(3): 383-397. DOI: 10.1016/0043-1648(75)90105-2
- [24] Dukarevich I S, Mozharov M V, Shigarev A S, Redistribution of Elements In Boride Coatings. Metallovedenie Termicheskaya i Obrabotka Metallov. 1973; 2: 164-166. https://doi.org/10.1007/BF00679753
- [25] Elias-Espinosa M, Ortiz-Domínguez M, Keddám M, Flores-Rentería M A, Damián-Mejía O, Zuno-Silva J, Hernández-Ávila J, Cardoso-Legorreta E, Arenas-Flores A, Growth Kinetics of the Fe<sub>2</sub>B Layers and Adhesion on Armco Iron Substrate. Journal of Materials Engineering and Performance. 2014; 23: 2943-2952. DOI: 10.1007/s11665-014-1052-2
- [26] Ortiz-Domínguez M, Keddám M, Elias-Espinosa M, Damián-Mejía O, Flores-Rentería M A, Arenas-Flores A, Hernández-Ávila J, Investigation of boriding kinetics of AISI D2 steel. Surface Engineering. 2014; 30: 490-497. DOI: 10.1179/1743294414Y.0000000273

- [27] Ortiz-Domínguez M, Flores-Rentería M A, Keddám M, Elias-Espinosa M, Damián-Mejía O, Aldana-González J I, Zuno-Silva J, Medina-Moreno S A, González-Reyes J G, Simulation of growth kinetics of  $\text{Fe}_2\text{B}$  layers formed on gray cast iron during the powder-pack boriding. *Materiali in Tehnologije/Materials and Technology*. 2014; 48(6): 905-916. DOI: <http://mit.imt.si/Revija/izvodi/mit146/ortiz.pdf>
- [28] Campos-Silva I, Ortiz-Domínguez M, Tapia-Quintero C, Rodríguez-Castro G, Jiménez-Reyes M Y, Chávez-Gutiérrez E, Kinetics and boron diffusion in the  $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$  layers formed at the surface of borided high-alloy steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2012; 21: 1714-1723. DOI: 10.1007/s11665-011-0088-9
- [29] Ferraro G, *The Rise and Development of the Theory of Series up to the Early 1820s*. Denmark: Springer. 2008, p. 147-149. DOI: 10.1007/978-0-387-73468-2
- [30] Rubin W. *Real and complex analysis*, USA: McGraw-Hill. 1987: p. 1. DOI: <https://59clc.files.wordpress.com/2011/01/real-and-complex-analysis.pdf>