

## I.5-EFECTO DEL TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO DE BORURIZACIÓN EN LA ADHERENCIA Y RUGOSIDAD SUPERFICIAL DEL ACERO DIN UC1

J. Merced Martínez-Vázquez<sup>a\*</sup>, Marissa Vargas-Ramírez<sup>a</sup>, M. Ángeles Fernández-Pérez<sup>b</sup>, E. Angélica Sánchez-Ramírez<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo  
marissav@uaeh.edu.mx

<sup>b</sup>Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, IPN Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México

\* Autor de correspondencia: jmerced.martinez@gmail.com

### RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el efecto del tratamiento termoquímico de borurización sobre la adherencia y rugosidad superficial de la capa de boruro formada en el acero DIN UC1. El proceso se llevó a cabo por empaquetamiento a las temperaturas de 1073, 1173, 1223 y 1273 K, a los tiempos de 2, 3, 3.5 y 4 horas. Las fases presentes fueron identificadas por difracción de Rayos X, corroborando la presencia de una capa monofásica compuesta de Fe<sub>2</sub>B. En la prueba de adherencia, simulada en COMSOL 5.0®; se observó que la longitud de la huella y la tensión de von Mises aumentan al crecer el espesor de la capa de 26.48 a 75 μm independientemente del acero seleccionado. La longitud de la huella, calculada, se encontró entre 1139.75 y 1314.60 μm, lo anterior indica que la borurización incrementa la resistencia del esfuerzo cortante a la fluencia del acero y por lo tanto la adherencia de la capa al sustrato. Con respecto a la rugosidad, al aumentar el tiempo de tratamiento la rugosidad disminuyó, a excepción del tratamiento a 1223 K y 3.5 horas donde la rugosidad aumentó, esto debido a que el proceso se realizó en la zona de transición de fases de ferrita a austenita.

**Palabras Clave:** Acero, adherencia, borurización, rugosidad, termoquímico.

### ABSTRACT

In this paper the effect of thermochemical treatment of borurización on the adhesion and surface roughness of the boride layer formed on steel DIN UC1 was evaluated. The process was carried out by packing at temperatures of 1073, 1173, 1223 and 1273 K, to the times of 2, 3, 3.5 and 4 hours. The phases present were identified by X-ray diffraction, confirming the presence of a single phase composed of Fe<sub>2</sub>B layer. In the adhesion test, simulated in COMSOL 5.0®; was observed increasing of the length of the tread and the von Mises stress, with the growth of 26.48 to 75 of layer thickness microns, independently of selected steel. The length of the footprint, calculated, found between 1139.75 and 1314.60 μm, this indicates that the resistance increases borurización cutting steel creep

effort and therefore adhesion to the substrate layer. Regarding the roughness increasing treatment time roughness decreased, except for the treatment to 1223 K and 3.5 hours where the roughness increased, this because the process was performed in the transition phase ferrite austenite.

**Keywords:** Adherence, boronizing, roughness, steel, thermochemical.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las fallas por desgaste son el resultado de la remoción o desplazamiento de material de la superficie de una pieza o componente a través del contacto y el movimiento relativo con un sólido, líquido o gas [1]; existe una influencia significativa de la fricción y la lubricación en la severidad de los daños por desgaste [2]. En la resistencia al desgaste, se ha observado que la rugosidad y por consecuencia los coeficientes de fricción por deslizamiento eran menores a 0.75. La óptima resistencia al desgaste [3], depende de la morfología de la superficie [4], la estructura física, composición química y rugosidad [5], por lo que se emplean materiales lubricantes [6] o se modifica la superficie realizando tratamientos termoquímicos [7] como la carburación y borurización. Éstos últimos mejoran las propiedades tribológicas [8], logrando extender la vida útil en las piezas de acero utilizadas en los sistemas mecánicos; lo que ha llevado a reconocer el valor del análisis en las superficies donde se aplicó [9]. Los tratamientos termoquímicos, además aportan propiedades para aplicaciones específicas como: disminuir el coeficiente de fricción, aumentar la resistencia a la corrosión y mejorar las propiedades tribológicas [3] logrando extender la vida útil en las piezas de acero utilizadas en los sistemas mecánicos [4].

La borurización es un tratamiento termoquímico de endurecimiento superficial que consiste en calentar el material entre 973 a 1273 K durante 1 a 12 h [5] en contacto con un polvo, una pasta, un líquido o un gas rico en boro. El tratamiento con boro de materiales ferrosos da como resultado la formación de una sola o doble fase en la capa de boruros [10] con una alta dureza superficial que puede llegar a valores de 1800 HV. En general, es deseable la formación de una sola fase ya que a menudo se observa la formación de grietas en la interfase FeB/Fe<sub>2</sub>B [6] provocando la descamación y el desprendimiento de la capa cuando se aplica una tensión mecánica o incluso la separación cuando la parte tratada es sometida a un choque térmico y/o mecánico. Por lo tanto, sobre la base de los datos limitados disponibles, existe información para suponer que la fricción por deslizamiento se relaciona con velocidades de desgaste más bajas, alrededor de  $4.7 \times 10^{-7}$  mm/N, debido al empleo de recubrimientos [11] en los que la adherencia juega un papel relevante.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El tratamiento de borurización por empaquetamiento se realizó sobre sustratos de acero DIN UC1 con dimensiones de 10×5×5 mm, la composición se muestra en la Tabla 1. Los sustratos se desbastaron con lijas de carburo de silicio con tamaño de partícula de 60, 100, 120, 220, 320, 400, 600, 1000 y 2000; luego se pulieron con paño de microfibras y alúmina de 0.05µm

Dichos sustratos de acero se colocaron en contacto con una fuente rica en boro (30% en peso de ácido bórico, 30% en peso de bórax y el resto de carburo de silicio), dentro de una caja cerrada de

100×150×70 mm de placa de acero de ¼ de pulgada. La caja se colocó dentro de un horno Nabertherm® precalentado a la temperatura de los tratamientos, 1073, 1173, 1223 y 1273 K.

Al terminar el tiempo de tratamiento de 2, 3, 3.5 y 4 horas, las muestras fueron retiradas de la caja, enfriadas a temperatura ambiente, preparadas metalográficamente y atacadas con Nital al 3% [12].

Después fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX). El difractor que se empleó es de la marca Inel modelo Equinox 2000 de óptica simple, con un tamaño de paso de 0.0315° en el rango de 2θ de 10° a 110°, equipado con una fuente de radiación de CoK<sub>α1</sub> con λ=0.178901nm y un monocromador de germanio. Las condiciones de trabajo de la tensión y corriente de trabajo se establecieron en 30kV y 20mA respectivamente, el portamuestras fue de plástico, tiempo de barrido 10 minutos; la identificación de los picos se efectuó con las fichas estándar del Crystallography Open Database (COD) del software Match versión 1.9.

La rugosidad de los sustratos se caracterizó por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), esta técnica es utilizada en la caracterización de materiales para determinar propiedades físicas como: rugosidad, viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética, su funcionamiento, basado en la interacción entre la punta y la superficie de una muestra, proporcionó imágenes tridimensionales con alta resolución espacial en tiempo real. La medición de la rugosidad se realizó utilizando un AFM Nanosurf® easyScan 2 en modo contacto. Las pruebas se realizaron en áreas de 50×50 μm, 25×25 μm y 5×5 μm. En este trabajo se muestran, en la sección 3, los resultados obtenidos en las muestras de 50×50 μm, donde se reportan los valores en nanómetros de la rugosidad promedio (R<sub>a</sub>) y raíz cuadrada de la rugosidad (R<sub>ms</sub>).

**Tabla 1.** Composición química del acero DIN UC1 (% peso).

C	Mn	Si	Cr	Cu	Ni	Al	Mo	S	Fe
0.53	0.74	0.30	0.20	0.21	0.082	0.024	0.018	0.008	Balance

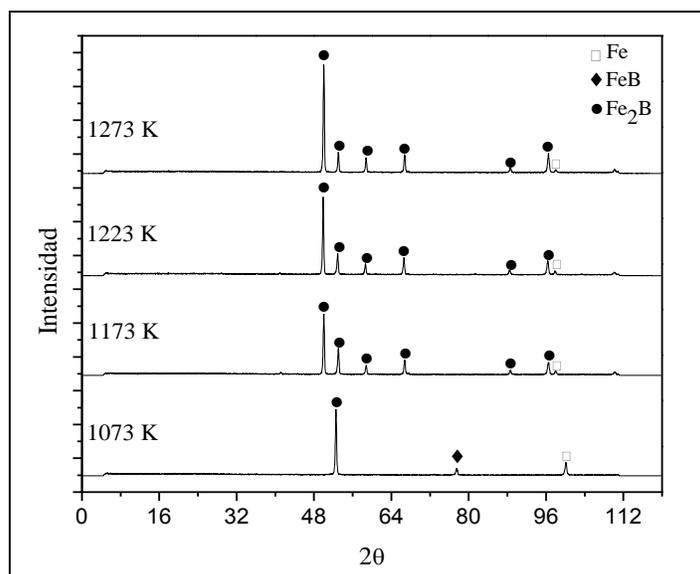
Una propiedad importante de un sistema capa-sustrato funcional es una suficiente adherencia de la capa sobre el sustrato. La simulación del método de ensayo de indentación Daimler-Benz Rockwell C con un indentador cónico de diamante con una punta de 200 μm de radio y una carga de 150 kg de la prueba de adherencia se realizó con el software COMSOL 5.0 ® empleando la interface de mecánica de sólidos del módulo de Mecánica Estructural. Los diferentes tipos de daño observados sirvieron de comparación con los estados convencionales de calidad de adherencia de acuerdo a la escala HF (de HF1 a HF6) que representa la fuerza de adherencia entre el sustrato y el recubrimiento. Entre HF1 y HF4 la adherencia es suficiente, mientras que HF5 y HF6 representan una adherencia insuficiente. La simulación se realizó sobre los sustratos de acero DIN UC1, hierro y acero SAE1045; en los dos últimos se comparó el resultado de la simulación con los obtenidos experimentalmente por Kulka [13] y Kartal [14] respectivamente.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de DRX de la Figura 1 corresponden a las muestras boruradas a 1073, 1173, 1223 y 1273 K durante 3 horas. Los resultados indicaron que después de 3 horas de tratamiento la superficie del acero está totalmente cubierta por una capa que se compone mayoritariamente de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , y tiene una estructura cristalográfica tetragonal, en donde la dirección  $[0\ 0\ 1]$  corresponde a la de la difusión del boro.

En el difractograma de la Figura 1, en el tratamiento de borurización a 1073 K se observaron los picos característicos del  $\text{Fe}_2\text{B}$  a valores de  $2\theta$  de  $52.87^\circ$ , el pico de FeB a los  $76.87^\circ$  y el de Fe en los  $98.98^\circ$ . En el proceso de borurización a 1173 K se observó la aparición de los picos característicos del  $\text{Fe}_2\text{B}$  en  $49.89^\circ$ ,  $52.9^\circ$ ,  $58.65^\circ$ ,  $66.61^\circ$ ,  $88.48^\circ$  y  $96.34^\circ$ , el pico en  $52.9^\circ$  disminuyó en intensidad. Se conservó el pico de Fe en  $97.87^\circ$ . Sin embargo, en el difractograma a 1223 K disminuyó la intensidad de los picos ubicados a valores de  $2\theta$  de  $52.53^\circ$  y a partir del pico de  $58.67^\circ$  se observa un leve desplazamiento hacia la izquierda con respecto a los valores característicos de  $2\theta$  para cada ángulo. El desplazamiento ocurre por el efecto de los esfuerzos residuales en el material debido a la temperatura empleada en el tratamiento. En el tratamiento a 1273 K se observó el mismo comportamiento que a 1223 K. El cambio en la intensidad de los picos se puede deber al agotamiento de boro en la interfaz B/FeB o B/ $\text{Fe}_2\text{B}$ , de ahí que durante el proceso el contenido de boro juega un papel esencial en la determinación de la composición y el espesor de la capa de boruro.



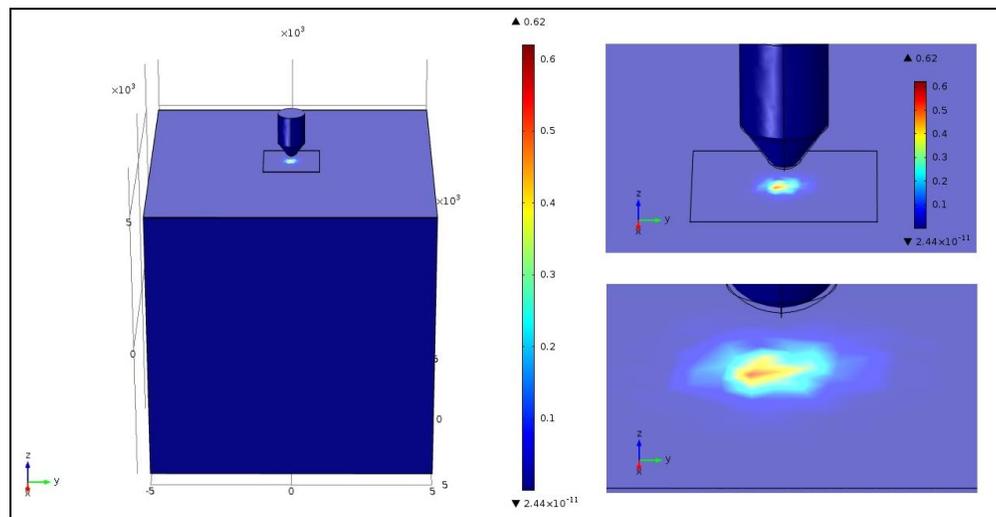
**Figura 1.** Patrones de difracción del estudio de Rayos X para las muestras boruradas durante 3h.

En el inicio del proceso de borurización se llegó a formar primero la fase de FeB en la superficie del acero. Cuando se produce una película continua y delgada de FeB, cualquier formación adicional de FeB depende de la difusión de boro a través de esta capa para llegar a la interfase FeB/Fe, resultando en la formación y el crecimiento de la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  en la interfase FeB/Acero. Por lo tanto, mientras la concentración de boro es mayor a la concentración de boro en la fase FeB, la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  va a crecer. A medida que el proceso continúa, la concentración de boro se agota con el tiempo y cuando se alcanza el límite inferior de la fase de FeB se llega al término de crecimiento de esta fase. Así que desde este

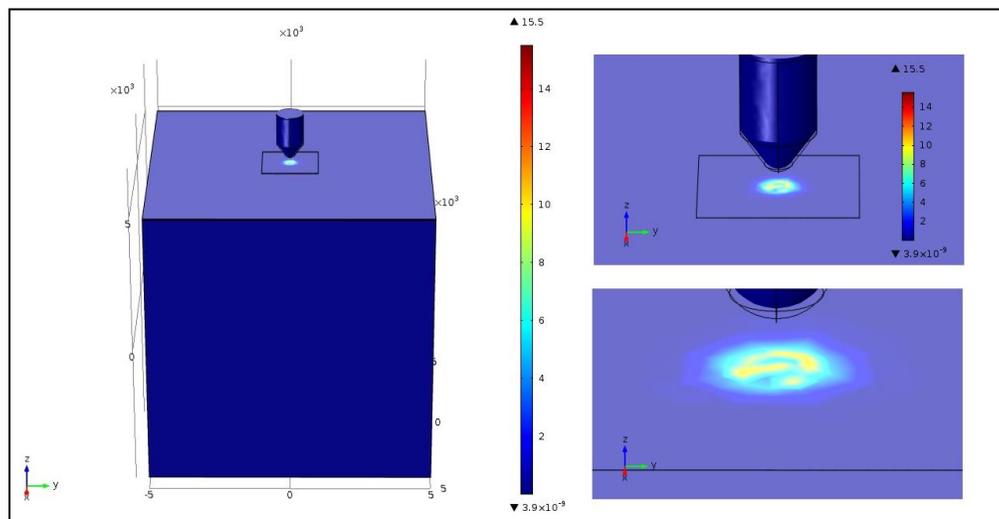
punto si no hay suficiente B o la presencia de la fase FeB, la fase  $\text{Fe}_2\text{B}$  dejará de producirse, de acuerdo a lo mencionado por Anthymidis et al. [15]. Por lo tanto, cuando los tiempos de tratamiento y las temperaturas aumentan, el espesor de las capas de  $\text{Fe}_2\text{B}$  crece proporcionalmente, provocando un aumento en el volumen de la capa del 5 al 25%, como lo reportó Domnich [16], y es probable que fue lo que provocó el desplazamiento con respecto a los picos característicos.

### 3.2 Prueba de adherencia

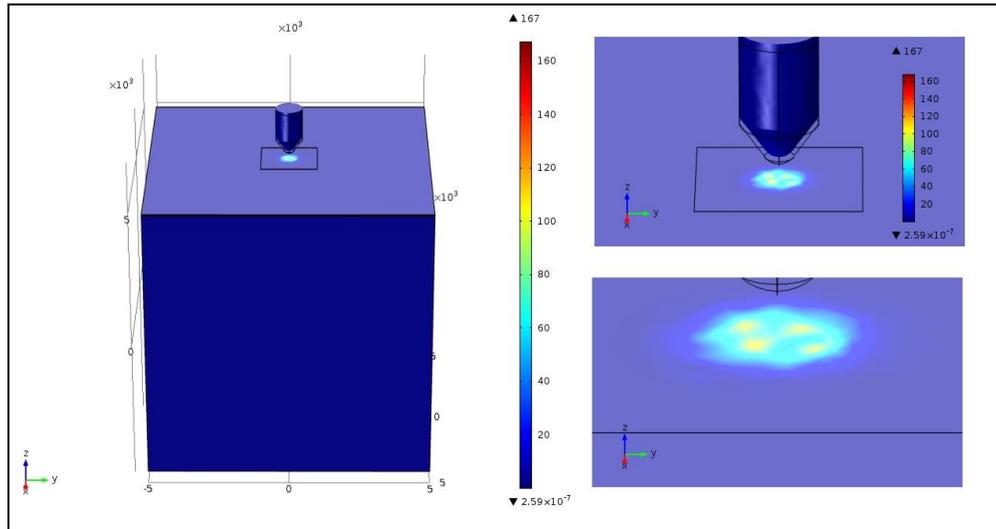
Las imágenes de la simulación de la tensión de Von Mises al aplicar una carga de 150 kg sobre la capa de boruro del acero DIN UC1, hierro y acero SAE1045, se muestran en las Figuras 2, 3, 4 y 5.



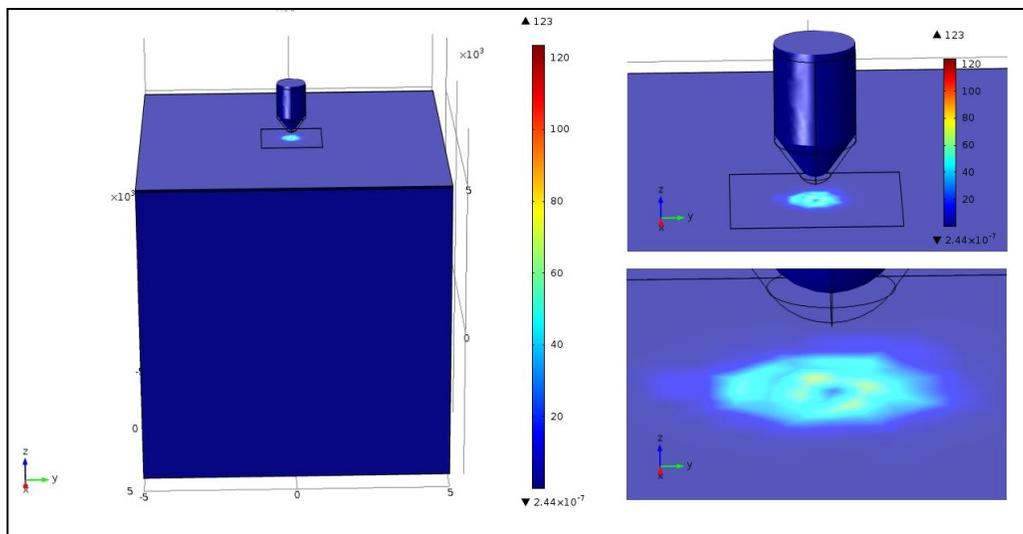
**Figura 2.** Resultados de la simulación de la prueba de adherencia para el acero DIN UC1 con un espesor de capa de 26.48 μm.



**Figura 3.** Resultados de la simulación de la prueba de adherencia para el hierro con un espesor de capa de 45.71 μm.



**Figura 4.** Resultados de la simulación de la prueba de adherencia para el hierro con un espesor de capa de 60.04  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.** Resultados de la simulación de la prueba de adherencia para el acero SAE1045 con un espesor de capa de 75  $\mu\text{m}$ .

La forma de la huella, considerando el indentador y las microgrietas, es similar en cada uno de los casos simulados. Los resultados corresponden a una falla aceptable HF2 en analogía con la norma VDI 3198 (Figura 6), no se observó desprendimiento de material en ninguna de las simulaciones. A diferencia de los resultados solamente visuales del test, con la simulación podemos obtener además de la longitud de la huella de indentación, la tensión de Von Mises y la profundidad (Tabla 2). En la Tabla 3 se muestran las condiciones del tratamiento termoquímico de borurización de los sustratos simulados de i) acero DIN UC1, correspondiente a esta investigación, ii) hierro [13] y iii) acero SAE1045 [14].

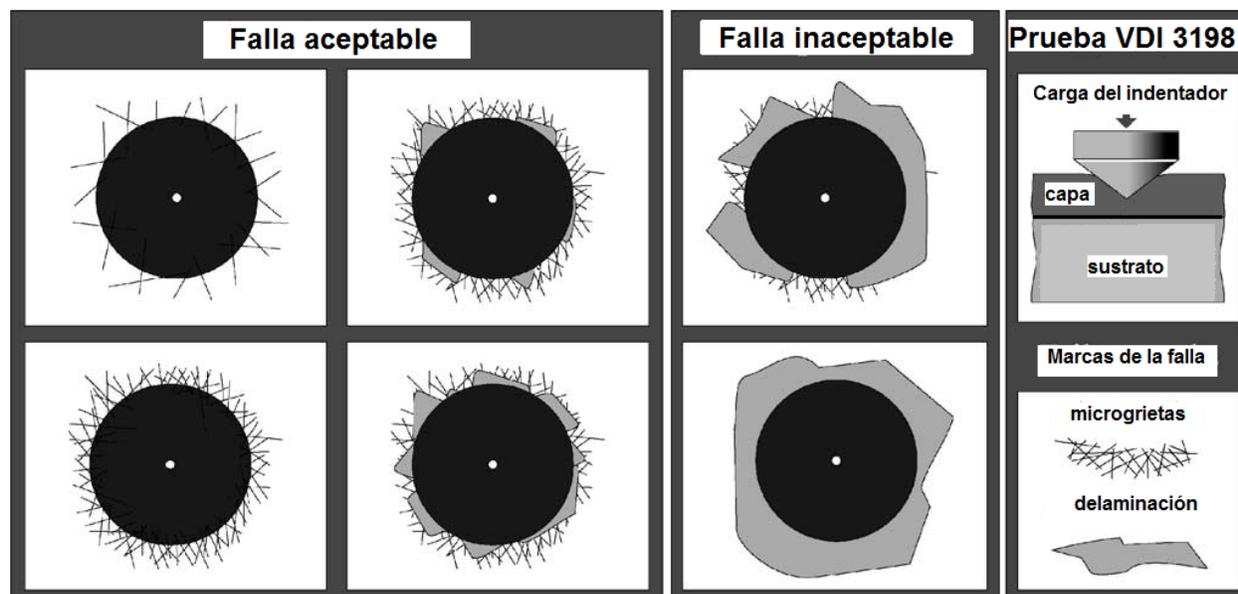


Figura 6. El principio de la prueba de indentación VDI 3198.

Tabla 2. Resultados de la simulación de la prueba de adherencia en COMSOL®.

Material	Espesor de capa ( $\mu\text{m}$ )	Tensión de von Mises (MPa)	Propiedades de la huella			
			Longitud ( $\mu\text{m}$ )	Tensión máxima ( $\text{N/m}^2$ )	Profundidad ( $\mu\text{m}$ )	Tensión máxima ( $\text{N/m}^2$ )
Acero DIN UC1	26.48	0.62	1285.00	$6.4 \times 10^5$	22	$8.81 \times 10^5$
Hierro [13]	45.71	15.5	1139.75	$1.125 \times 10^7$	76	$1.66 \times 10^7$
	60.04	167.0	1306.00	$1.0 \times 10^8$	60	$1.29 \times 10^8$
Acero SAE1045 [14]	75.00	123.0	1314.60	$8.3 \times 10^7$	75	$1.2 \times 10^8$

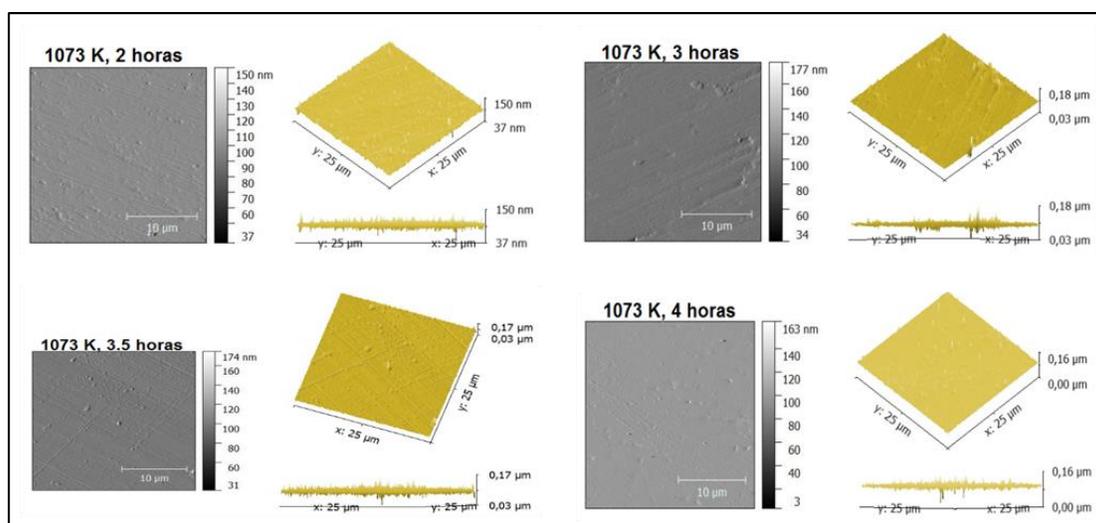
Realizando una comparación de los resultados de este estudio con los reportados para el hierro por Kartal et al. [13], la huella de la indentación tuvo una longitud (considerando la zona de las grietas) entre 1000-1400  $\mu\text{m}$ , en la simulación la huella midió 1314.6  $\mu\text{m}$ . Kulka et al. [14], reportaron longitudes de huella de hasta 1500  $\mu\text{m}$ ; los resultados de la simulación fueron de 1139.75 a 1314.60  $\mu\text{m}$ . La influencia del espesor de la capa se observó en la longitud de la huella, a mayor espesor la longitud de la huella aumenta, y la tensión de Von Mises en la capa de boruro fue mayor, lo que indicó, al menos en las muestras simuladas, que el tratamiento termoquímico de borurización al aumentar la dureza del sustrato también aumentó la resistencia al esfuerzo cortante a la fluencia y por lo tanto la adherencia de la capa al sustrato.

**Tabla 3.** Parámetros del tratamiento termoquímico de borurización de las muestras simuladas en la prueba de adherencia en COMSOL®.

Material	Temperatura de tratamiento (K)	Tiempo de tratamiento (h)	Tipo de tratamiento
Acero DIN UC1 (este trabajo)	1273	4	Empaquetamiento
Hierro [13]	1223	4	
	1273	4	
Acero SAE1045 [14]	1223	1	Electroquímico

### 3.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las imágenes de AFM de las muestras de este estudio son las boruradas a 1073 K (Figura 7), 1173 K (Figura 8), 1223 K (Figura 9) y 1273 K (Figura 10) durante 2 y 3, 3.5 y 4 horas. La morfología superficial concuerda a la reportada [17].



**Figura 7.** Imágenes del análisis por AFM del acero DIN UC1 tratado termoquímicamente por borurización a 1073 K.

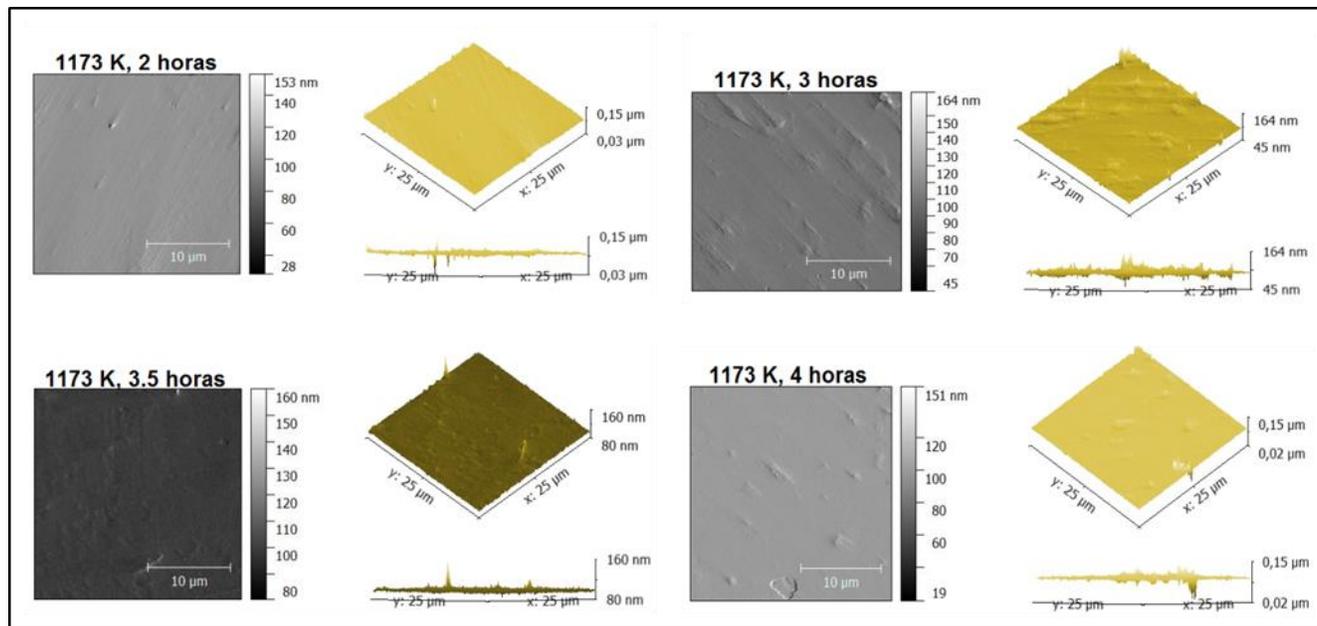


Figura 8. Imágenes del análisis por AFM del acero DIN UC1 tratado termoquímicamente por borurización a 1173 K.

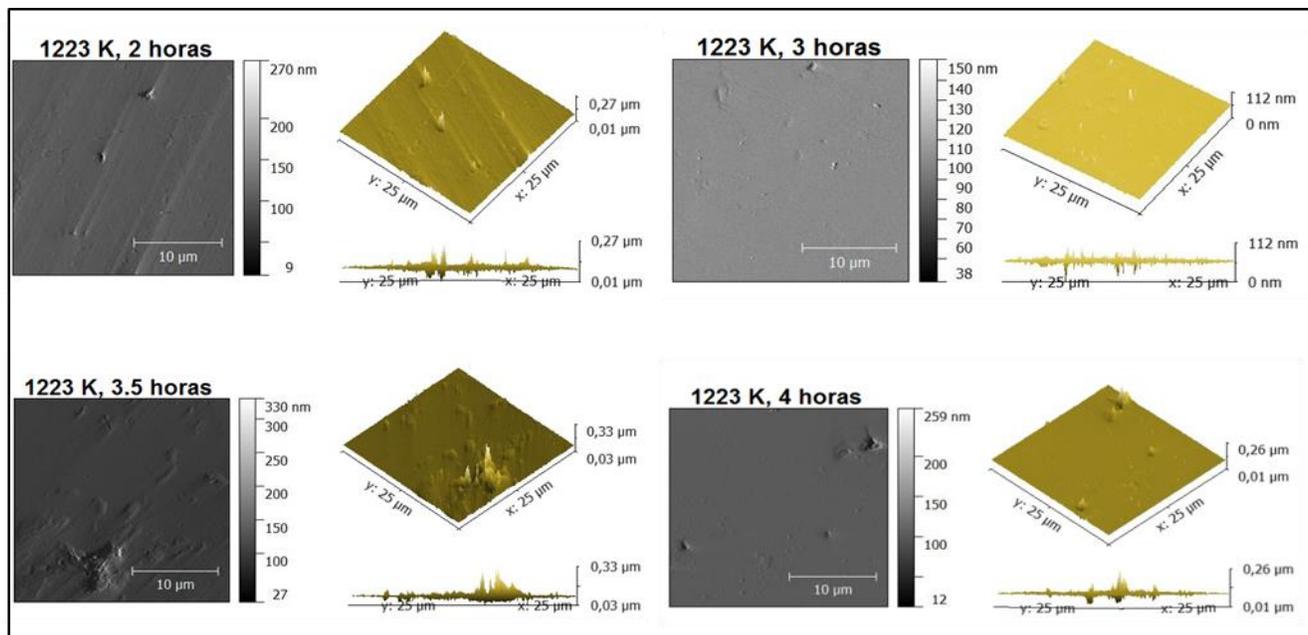
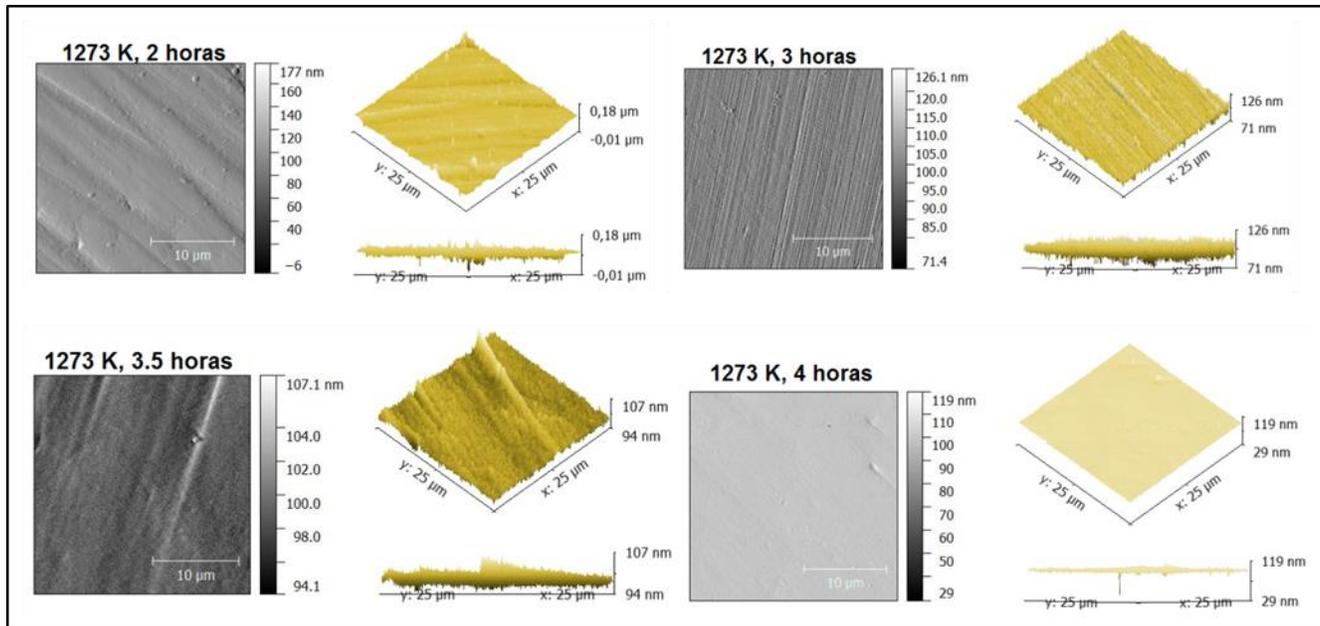


Figura 9. Imágenes del análisis por AFM del acero DIN UC1 tratado termoquímicamente por borurización a 1223 K.



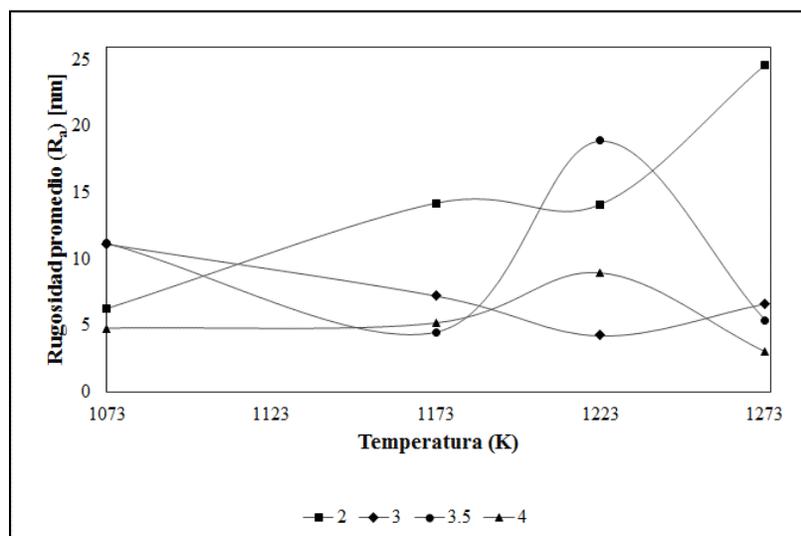
**Figura 10.** Imágenes del análisis por AFM del acero DIN UC1 tratado termoquímicamente por borurización a 1273 K.

Marqués-Herrera et al. [17], reportaron la raíz cuadrada de la rugosidad promedio ( $R_{ms}$ ) para las muestras borurizadas a 1173 K durante 2, 4 y 6 h valores de 47, 45.6 y 52.8 nm para espesores de la capa de boruro de 191, 232 y 170  $\mu\text{m}$  respectivamente. En las muestras de este trabajo para espesores de capa menores (3.51 a 26.58  $\mu\text{m}$ ) la  $R_{ms}$  se muestra en la Tabla 4. A diferencia de los resultados reportados por Marqués-Herrera et al. [17], donde la rugosidad crece al incrementar el tiempo del tratamiento, probablemente debido a la degradación que sufre la muestra; en los resultados de la Tabla 4 no se observó un patrón de comportamiento para todos los tiempos y temperaturas.

Los cambios en la rugosidad superficial fueron resultado de la formación de la capa de boruro; sin embargo, la disminución en la rugosidad superficial de los sustratos tratados termoquímicamente puede ser consecuencia de que los cristales de boruro saturaron las zonas ásperas de las muestras convirtiendo la superficie irregular en una más lisa. Los resultados demuestran que el valor de la rugosidad depende de la composición del acero y las condiciones de la borurización. La capa de boruro obtenido sobre la superficie del metal tiene una densidad menor que el sustrato; es decir, las fases obtenidas son de mayor volumen. El aumento de volumen en la superficie genera una tensión superficial a la tracción, debido a la tensión creada por la capa de boruro formada, las estructuras se mueven en los límites del cristal hacia la superficie a altas temperaturas. Un factor importante, que no se ha considerado es la temperatura de transformación de fases del acero de ferrita a austenita, así como de formación de FeB y  $\text{Fe}_2\text{B}$ , en el tratamiento realizado a 1273 K, la zona de transición, los cambios en la rugosidad rompieron el patrón de comportamiento como se observa en la Figura 11.

**Tabla 4.** Resultados de la rugosidad de las muestras de este estudio.

Parámetros de la muestra	Borurización a 1073 K			
	2h	3h	3.5h	4h
Rugosidad Promedio ( $R_a$ ) [nm]	3.274	2.714	3.864	1.916
Raíz cuadrada de la rugosidad ( $R_{ms}$ ) [nm]	4.509	4.024	5.561	3.3
Espesor de la capa ( $\mu\text{m}$ )	3.51	5.53	6.4	7.33
	Borurización a 1173 K			
Rugosidad Promedio ( $R_a$ ) [nm]	1.67	2.201	1.65	1.475
Raíz cuadrada de la rugosidad ( $R_{ms}$ ) [nm]	2.415	3.528	1.905	2.717
Espesor de la capa ( $\mu\text{m}$ )	6.9	11.5	13.07	15.12
	Borurización a 1223 K			
Rugosidad Promedio ( $R_a$ ) [nm]	4.083	1.72	10.16	1.886
Raíz cuadrada de la rugosidad ( $R_{ms}$ ) [nm]	6.596	2.598	10.16	4.706
Espesor de la capa ( $\mu\text{m}$ )	10.31	14.53	16.12	17.7
	Borurización a 1273 K			
Rugosidad Promedio ( $R_a$ ) [nm]	6.065	3.945	0.836	1.106
Raíz cuadrada de la rugosidad ( $R_{ms}$ ) [nm]	8.521	5.103	1.098	1.553
Espesor de la capa ( $\mu\text{m}$ )	12.35	20.47	23.6	26.48

**Figura 11.** Efecto de la temperatura en la  $R_{ms}$  para cada tiempo del tratamiento.

#### 4. CONCLUSIONES

Se realizó la simulación de la prueba de adherencia HRC basada en la norma VDI 1398, los resultados de la longitud de la huella son congruentes a los reportados por otros autores; analizando el efecto del espesor de la capa de boruro. Con respecto a la tensión de Von Mises se observó que al aumentar el espesor de la capa la tensión se incrementó, al igual que la adherencia de la capa en el sustrato. Los resultados de AFM mostraron, a diferencia de los reportados, una disminución en la  $R_{ms}$  conforme aumentó el tiempo del tratamiento. Sin embargo, en la muestra tratada termoquímicamente a 1223 K, el principal efecto en la rugosidad superficial fue debido a la temperatura en la que ocurre la transición de fases de perlita a austenita y de  $Fe_2B$  a  $FeB$ , en la que el patrón de comportamiento de la  $R_{ms}$  se rompió, es decir, bajo estas condiciones la  $R_{ms}$  aumentó, para disminuir posteriormente a la temperatura de 1273 K.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a PRODEP, ESIQIE-IPN Zacatenco y la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por el apoyo otorgado para el desarrollo de esta investigación.

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Holmberg: Tribology International, 1998, vol. 31, pp. 107-120.
- [2] F. Findik: Materials and Design, 2014, vol. 57, pp. 218-244.
- [3] I. A. Bataev, A. A. Golkovskii, A. A. Batev, R. A. Dostovalov, A. I. Popelyukh and E. A. Drobyaz: Surface and Coatings, 2014, vol. 242, pp. 164-169.
- [4] M. Reza Bateni, J. A. Szpunar, X. Wang and D. Y. Li: Wear, 2006, vol. 260, pp. 116-122.
- [5] E. Garcia-Bustos, M. A. Figueroa, G. Rodríguez-Castro, O. A. Gómez-Vargas, E. A. Gallardo-Hernández and I. C. Campos-Silva: Surface & Coatings Technology, 2013, vol. 215, pp. 241-246.
- [6] E. P. Becker: Tribology International, 2004, vol. 37, pp. 569-575.
- [7] G. Li, J. Chen and D. Guan: Tribology International, 2010, vol. 43, pp. 2216-2221.
- [8] M. Tabur, M. Izciler, F. Gul and I. Karacan: Wear, 2009, vol. 266, pp. 1106-1112.
- [9] S. V. Dorozkhin: Biomaterials, 2010, vol. 31, n° 7, pp. 1465-1485.
- [10] M. Keddam, M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek and L. Maldzinski: Applied Surface Science, 2014, vol. 298, pp. 155-163.
- [11] ASM: Handbook Volume 4 Surface Engineering, ASM International, USA, 1994, pp. 560-570.
- [12] M. Kul, K. O. Oskay, A. Temizkan, B. Karaca, L. C. Kumruoglu and B. Topçu: Vacuum, 2016, vol. 126, pp. 80-85.
- [13] M. Kulka, A. Pertek and N. Makuch: Materials Science and Engineering, 2011, vol. 528, pp. 8641-8650.
- [14] G. Kartal, S. Timur, V. Sista, O. L. Eryilmaz and A. Erdemir: Surface & Coatings Technology, 2011, vol. 206, pp. 2005-2011.

- [15] K. G. Anthymidis, N. Maragoudakis, G. Stergioudis, O. Haidar and D. N. Tsipas: *Materials Letters*, 2003, vol. 57, pp. 2399-2403.
- [16] V. Domnich: *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, vol. 94, n° 11, pp. 3605-3628.
- [17] A. Márquez-Herrera, J. L. Fernández-Muñoz, M. Zapata-Torres, M. Melendez-Lira and P. Cruz-Alcantar: *Surface & Coatings Technology*, 2014, vol. 254, pp. 433-439.