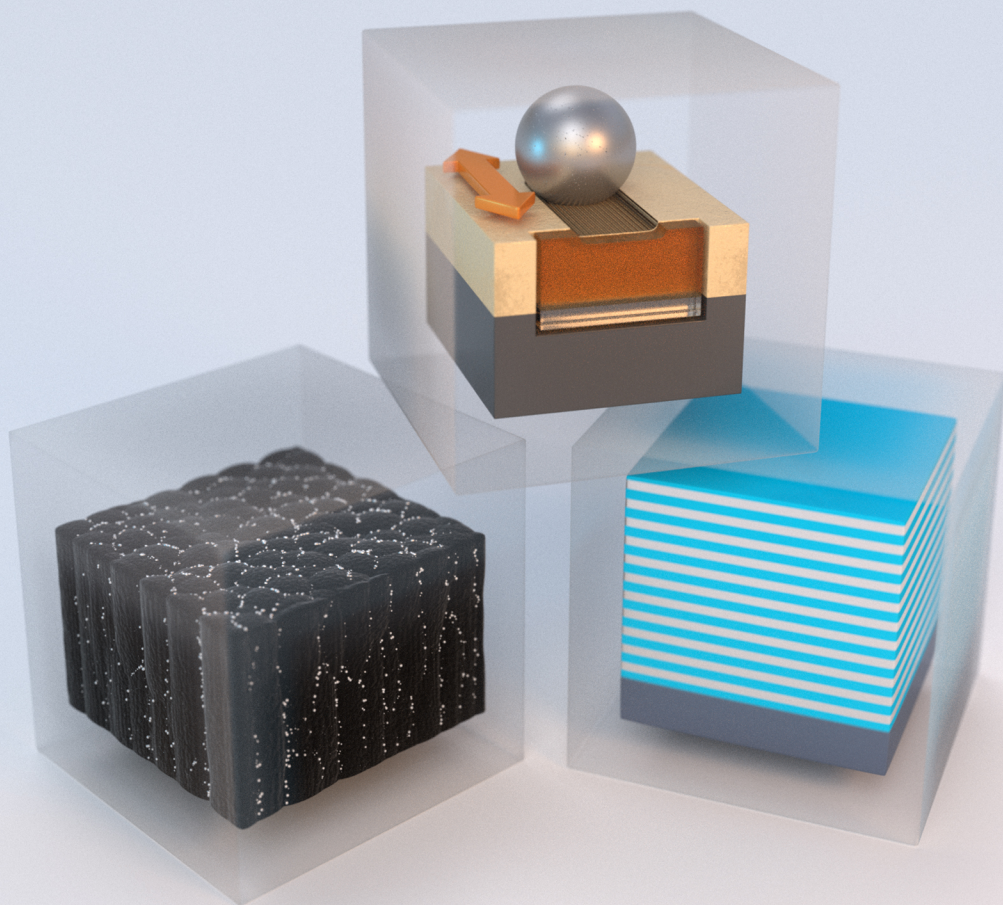


Recubrimientos protectores nanoestructurados preparados por magnetron sputtering



Santiago Domínguez Meister

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla
(CSIC-Universidad de Sevilla)

Tesis Doctoral
Julio 2016

Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla

Consejo Superior de Investigaciones Científicas



Recubrimientos protectores nanoestructurados preparados por magnetron sputtering

Tesis doctoral:

Santiago Domínguez Meister

Directores:

Juan Carlos Sánchez López

Teresa Cristina Rojas Ruiz

Tutor:

José Antonio Odriozola Gordón

Julio 2016

A Laura y Mateo

Agradecimientos

La realización de un trabajo de estas características no es posible sin la colaboración de muchas partes. Este es, por tanto, el lugar en el que quiero dedicar unas líneas a aquellas personas y entidades que han aportado tiempo y esfuerzo para que la realización de esta tesis fuera posible.

En primer lugar quiero expresar mi gratitud a mis directores de tesis por haber confiado en mí para la realización de este trabajo. También por su esfuerzo en transmitirme sus conocimientos y echarme una mano allí donde me he visto perdido. También quería agradecer su autoexigencia para con el trabajo, buscando siempre la máxima calidad y su comprensión ante mis errores. Pero sobre todo por crear un ambiente de trabajo único en el que el resultado final, considero, ha sido superior a la suma de las partes.

Por otro lado, quiero hacer mención del personal de los servicios técnicos tanto del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla como del Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja, no sólo por sus medidas o preparaciones de muestras, sino por su disposición, siempre buena, para enseñarme a manejar los respectivos instrumentos.

Al grupo de Materiales para la Energía y para el Medio Ambiente de la corporación tecnológica Tecnalía, liderado por Marta Brizuela, por el ingente trabajo de preparación y caracterización de muestras que han llevado a cabo a lo largo de estos años. Al centro tecnológico IK4-Tekniker por las medidas

tribológicas en vacío de los recubrimientos. Al Dr. José Enrique Frías del servicio de cultivos biológicos del CicCartuja por su inestimable ayuda en la realización de los ensayos para estudiar la actividad antibacteriana de algunos de los sistemas preparados.

Asimismo, también me gustaría mencionar a Carmen Serra del servicio de nanotecnología y análisis de superficies de la Universidad de Vigo por sus exhaustivas medidas de XPS y nanoindentación así como por su implicación en el análisis científico de los resultados.

Por otro lado, quiero hacer extensible los agradecimientos tanto al Ministerio de Economía y Competitividad como a la Junta de Andalucía por proveer los fondos económicos necesarios que han permitido que este trabajo de investigación se lleve a cabo.

Ya en el terreno personal, aprovecho este espacio para dar las gracias a mis padres por estar siempre allí donde he necesitado su apoyo. Pero sobre todo, a Laura, por animarme a emprender esta etapa y ser mi principal apoyo en los momentos duros. Sin ti esto no hubiera sido posible.

Índice

I. Introducción.....	1
I.1 Motivación del trabajo.....	1
I.2 Recubrimientos protectores por magnetron sputtering.....	2
I.3 El concepto de nanoestructuración	4
I.4 Objetivos	9
I.5 Metodología y estructura de la tesis	12
I.6 Bibliografía	14
II. Técnicas experimentales	15
II.1 Técnica de magnetron sputtering	15
II.1.1 Mecanismo de sputtering	15
II.1.2 Crecimiento de recubrimientos	18
II.1.3 Fuentes de alimentación	21
II.1.3.1 Radiofrecuencia (Sputtering RF)	22
II.1.3.2 Señal pulsada (Sputtering DC-pulsado).....	22
II.2 Síntesis de los recubrimientos	23
II.2.1 Preparación de los sustratos.....	23
II.2.2 Recubrimientos protectores basados en WSe ₂	24
II.2.3 Recubrimientos protectores basados en Ag-C.....	26
II.2.4 Recubrimientos protectores basados en CrAl(Y,Zr)N.....	27

II.3 Técnicas de caracterización.....	28
II.3.1 Microscopía óptica	28
II.3.2 Difracción de rayos X.....	29
II.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	30
II.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	32
II.3.4.1 Difracción de electrones	35
II.3.4.2 Microscopía electrónica de alta resolución en transmisión (HRTEM).....	37
II.3.4.3 Microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM): imágenes HAADF o de contraste en Z	37
II.3.5 Espectroscopía de dispersión en energía de rayos X (XEDS)	38
II.3.6 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS).....	39
II.3.7 Microscopía TEM filtrada en energía (EFTEM).....	41
II.3.8 Preparación de muestras para microscopía TEM.....	44
II.3.9 Microsonda electrónica de barrido	46
II.3.10 Espectroscopía Raman	46
II.3.11 Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS).....	48
II.3.12 Espectroscopía óptica de emisión mediante descarga luminiscente (GD-OES).....	49
II.3.13 Espectroscopía de emisión de plasma por acoplamiento inductivo (ICP)	50
II.3.14 Nanoindentación	51
II.3.15 Propiedades tribológicas.....	54
II.3.15.1 Fricción.....	54
II.3.15.2 Desgaste	57
II.3.16 Perfilometría táctil	60
II.3.16.1 Tensiones residuales	62
II.3.17 Perfilometría óptica.....	63
II.3.18 Propiedades bactericidas	64
II.3.18.1 Test del halo	64
II.3.18.2 Ensayo de turbidez	65

II.3.18.3 Cuantificación de colonias.....	65
II.4 Bibliografía	66
III. Recubrimientos protectores lubricantes basados en WSe_x.....	69
III.1. Introducción	69
III.2. Objetivos	75
III.3. Discusión y resultados.....	76
III.3.1. Preparación de los recubrimientos.....	76
III.3.2. Caracterización química y microestructural.....	78
III.3.3. Propiedades mecánicas y tribológicas.....	86
III.3.3.1. Propiedades mecánicas	86
III.3.3.2. Propiedades tribológicas.....	88
III.3.3.2.1. Dependencia de las propiedades tribológicas con la atmósfera circundante	89
III.3.3.2.1.1. Aire ambiental.....	89
III.3.3.2.1.2. Nitrógeno seco	92
III.3.3.2.1.3. Atmósfera variable.....	94
III.3.3.2.2. Mecanismo de fricción.....	97
III.4. Conclusiones	106
III.5. Bibliografía	109
IV. Recubrimientos protectores basados en a-C(Ag).....	113
IV.1 Introducción.....	113
IV.1.1 Aplicaciones biomédicas	116
IV.1.1.1 Aplicaciones cardiovasculares	116
IV.1.1.2 Prótesis articulares.....	117
IV.1.1.3 Ag como elemento bactericida.....	121
IV.2 Objetivos.....	123
IV.3 Discusión y resultados.....	124
IV.3.1 Preparación de los recubrimientos.....	124
IV.3.2 Estudio de la dependencia de las propiedades tribológicas con las características del pulso	126
IV.3.2.1 Caracterización tribológica.....	126

IV.3.2.2 Caracterización química y microestructural	127
IV.3.3 Estudio del dopado de las muestras de carbono con plata	132
IV.3.3.1 Caracterización química y microestructural. El fenómeno de segregación superficial.	133
IV.3.3.2 Rugosidad superficial	141
IV.3.3.3 Propiedades de mojado	142
IV.3.3.4 Propiedades mecánicas y tribológicas	143
IV.3.3.4.1 Propiedades mecánicas	143
IV.3.3.4.2 Ensayos tribológicos en seco.....	144
IV.3.3.4.3 Ensayos tribológicos en medio líquido	151
IV.3.3.4.3.1 Bola de Al ₂ O ₃	151
IV.3.3.4.3.2 Contraparte UHMWPE.....	153
IV.3.4 Crecimiento celular y actividad bactericida.....	157
IV.3.4.1 Efecto bactericida en contacto directo	157
IV.3.4.2 Lixiviación de la plata al medio acuoso.....	161
IV.3.4.3 Cuantificación de la actividad antibacteriana	164
IV.4 Conclusiones.....	167
IV.5 Bibliografía.....	169
V. Recubrimientos protectores basados en CrAl(Y,Zr)N	175
V.1 Introducción.....	175
V.2 Objetivos.....	180
V.3 Discusión y resultados	181
V.3.1 Caracterización y estudio comparativo de la resistencia a la oxidación de recubrimientos formados por CrN, CrAlN y CrAl(Y,Zr)N	181
V.3.1.1 Caracterización química y microestructural.....	182
V.3.1.2 Estabilidad térmica y resistencia a la oxidación.....	187
V.3.2 Recubrimientos de CrAlYN: influencia del contenido de itrio y aluminio	192
V.3.2.1 Morfología y microestructura de los recubrimientos	194
V.3.2.2 Caracterización química	198
V.3.2.3 Estudio de la resistencia a la oxidación: influencia del sustrato	207

V.4 Conclusiones	218
V.5 Bibliografía	221
VI. Conclusiones generales	225
VI.1. Recubrimientos protectores lubricantes basados en WSe_x	225
VI.2. Recubrimientos protectores basados en a-C(Ag).....	226
VI.3. Recubrimientos protectores basados en CrAl(Y,Zr)N	227
VII. Relación de publicaciones	229

Índice de figuras

Figura I.1: algunos de los requerimientos necesarios para la aplicación de un recubrimiento funcional sobre un sustrato dado.....	2
Figura I.2: clasificación de algunas de las técnicas empleadas para la síntesis de recubrimientos	3
Figura I.3: representación esquemática de diferentes tipos de recubrimientos nanoestructurados	5
Figura I.4: efecto Hall Petch y estructura nanocomposite.....	6
Figura I.5: distintas aplicaciones de recubrimientos protectores	8
Figura I.6: evolución del interés en el desarrollo de recubrimientos protectores .	9
Figura I.7: proceso de optimización de los recubrimientos.....	13

Figura II.1: esquema del proceso de sputtering.....	16
Figura II.2: diagrama del proceso de sputtering	17
Figura II.3: configuración de los imanes en un magnetron	18
Figura II.4: etapas generales del crecimiento de los recubrimientos	18
Figura II.5: modelo de Volmer-Weber	19
Figura II.6: modelo de Frank-Van der Merwe.....	20
Figura II.7: modelo de Stranski-Krastanov	20
Figura II.8: descripción del modelo de Movcham y Demchysim.....	21
Figura II.9: señal RF aplicada	22
Figura II.10: señal DC-pulsada con diversos ciclos de trabajo	23
Figura II.11: métodos de acondicionamiento de sustratos	24
Figura II.12: esquema de la cámara de vacío (WSe ₂)	25
Figura II.13: cámara de vacío.....	25
Figura II.14: configuración de la cámara (Ag-C)	26

Figura II.15: imágenes del sistema de síntesis para el sistema CrAl(Zr,Y)N	27
Figura II.16: desgastes típicos producidos tras un ensayo tribológico vistos al microscopio óptico.....	28
Figura II.17: volumen del casquete esférico.....	28
Figura II.18: difracción de Bragg correspondiente a una familia de planos.....	29
Figura II.19: configuraciones del difractómetro de rayos X.....	30
Figura II.20: principios de la microscopía electrónica de barrido.....	30
Figura II.21: dependencia de la emisión de electrones secundarios en función de la topografía.....	31
Figura II.22: imagen SEM de electrones retrodispersados en sección transversal de un recubrimiento de carbono con plata depositado sobre silicio.....	32
Figura II.23: esquema general y fotografía de un microscopio electrónico de transmisión	33
Figura II.24: formación de la imagen y del diagrama de difracción	34
Figura II.25: formación de las imágenes de campo claro y campo oscuro	35
Figura II.26: difracción de electrones en el TEM	36
Figura II.27: posición de los diferentes detectores en un microscopio STEM.....	38
Figura II.28: esquemas de la acción de dispersión y focalización producida por el prisma magnético y componentes principales de un espectrómetro EELS	39
Figura II.29: regiones del espectro EELS.....	40
Figura II.30: esquema de un sistema para la obtención de imágenes filtradas en energía que se sitúa debajo de la columna del TEM (GIF)	42
Figura II.31: data cube en modo EFTEM SI y STEM SI.....	43
Figura II.32: modos de visión de los recubrimientos en el TEM.....	44
Figura II.33: esquema de la preparación de las muestras TEM.....	45
Figura II.34: esquema de transiciones energéticas Raman.....	47
Figura II.35: ejemplos de modos vibracionales	47
Figura II.36: espectrómetro Raman utilizado	48
Figura II.37: esquema de los componentes de un equipo de GD-OES.....	49
Figura II.38: curva de carga y descarga	51
Figura II.39: diferencias entre la deformación ideal por indentación y la real.....	52
Figura II.40: descripción de fuerzas en la fricción	54
Figura II.41: tipos de contacto que se pueden dar entre dos superficies.....	56
Figura II.42: desgaste adhesivo	58
Figura II.43: desgaste abrasivo	58
Figura II.44: desgaste por fatiga.....	58
Figura II.45: desgaste por corrosión.....	59
Figura II.46: ejemplos de desgaste.....	59
Figura II.47: modos de ensayos tribológicos	60
Figura II.48: rugosímetro utilizado	61

Figura II.49: esquema del barrido realizado para medir el volumen desgastado en los ensayos tribológicos.....	62
Figura II.50: curvatura del sustrato como consecuencia del estrés.....	62
Figura II.51: esquema e imagen generada por un perfilómetro óptico.....	63
Figura II.52: test de Kirby-Bauer.....	64
Figura III.1: aceite lubricante sobre engranajes.....	70
Figura III.2: clasificación de tipos de lubricantes.....	70
Figura III.3: grasa lubricante sobre rodamientos.....	71
Figura III.4: estructura laminar del WSe ₂	73
Figura III.5: rangos de aplicación de lubricantes en función de la presión.....	73
Figura III.6: rangos de aplicación de los lubricantes en función de la T ^a	74
Figura III.7: potencia y voltaje aplicados a los sustratos en función del tiempo de síntesis.....	77
Figura III.8: análisis XPS.....	79
Figura III.9: espectros de fotoemisión de rayos X en las regiones de interés.....	80
Figura III.10: microestructura de los recubrimientos (vistas en sección transversal al SEM) y perfiles de composición química obtenidos por XEDS a lo largo del espesor.....	82
Figura III.11: representación 3D de la rugosidad superficial mediante perfilometría óptica.....	83
Figura III.12: difractogramas de rayos X para las muestras WSe _x	85
Figura III.13: espectros Raman de las muestras WSe _x	86
Figura III.14: propiedades mecánicas.....	87
Figura III.15: dependencia del coeficiente de fricción con la composición química.....	88
Figura III.16: coeficientes de fricción promedio y tasas de desgaste en condiciones de aire ambiente.....	90
Figura III.17: ensayo tribológico en aire de mayor duración (WSe-2).....	90
Figura III.18: perfil de profundidad de la zona del ensayo.....	91
Figura III.19: coeficientes de fricción promedio y tasas de desgaste en atmósfera de N ₂ seco.....	92
Figura III.20: imágenes de microscopía óptica de las zonas de desgaste en la bola y en la capa tras los ensayos de fricción en aire y N ₂ seco.....	94
Figura III.21: resultados de la fricción en función de la presión circundante para la muestra WSe-2.....	95
Figura III.22: ensayo tribológico para la muestra WSe-2 con RH variable.....	95
Figura III.23: ensayos tribológicos de larga duración.....	96
Figura III.24: análisis Raman post-test.....	97

Figura III.25: espectro Raman representativo de los debris para las muestras mostrando la formación de óxidos de wolframio (WO_3)	98
Figura III.26: estudio Raman tras los ensayos tribológicos de larga duración y vacío para la muestra WSe-2.....	99
Figura III.27: estudio STEM de una sección transversal de la muestra WSe-2 preparada por FIB.....	100
Figura III.28: perfil de la señal HAADF y composición química (medida por XEDS) en función de la posición desde el sustrato.....	101
Figura III.29: imágenes HAADF en detalle de la zona I y perfiles XEDS.....	101
Figura III.30: modelo descriptivo y composición química de la zona I.....	102
Figura III.31: imágenes HRTEM de la zona I.....	103
Figura III.32: modelo de nanocomposite de la zona I.....	103
Figura III.33: preparación de muestra FIB.....	104
Figura III.34: estructura nanocomposite antes y después del test.....	104
Figura III.35: imágenes HRTEM de la superficie (tras ensayo tribológico) mostrando orden inducido por la fricción	105
Figura III.36: imagen de alta resolución de la zona I (interior) mostrando orden inducido por la fricción	106
Figura IV.1: hibridación del carbono y formas alótropas	114
Figura IV.2: diagrama ternario para compuestos amorfos de carbono	115
Figura IV.3: válvula de corazón artificial realizada en carbono pirolítico	116
Figura IV.4: esquema de una angioplastia	117
Figura IV.5: implantes de prótesis artificiales más comunes.....	118
Figura IV.6: otro tipo de implantes menos comunes	118
Figura IV.7: diferentes tipos de contacto	119
Figura IV.8: imagen de microscopía electrónica de barrido en la que se observan células de <i>S. Aureus</i> sobre una superficie sin tratamiento de Ag y el efecto sobre el mismo agente microbiano de un tratamiento superficial con plata donde se aprecia claramente el daño producido.....	122
Figura IV.9: posición de los sustratos en el portamuestras	125
Figura IV.10: estudio de las propiedades tribológicas en función de la frecuencia y ciclo de trabajo del pulso.....	126
Figura IV.11: propiedades tribológicas de las muestras sintetizadas a 250 kHz comparadas con una referencia DC no pulsado.....	127
Figura IV.12: micrografías SEM en corte transversal y en superficie de los recubrimientos de a-C (C01, C02 y C03).....	128
Figura IV.13: modelo de la microestructura columnar de los recubrimientos ...	129
Figura IV.14: dependencia del espesor de la capa de acomodación en función de la distancia al blanco de titanio.....	129

Figura IV.15: estudio Raman del carbono.....	130
Figura IV.16: espectro Raman del carbono y sus respectivas componentes D, G y D' (representativo de las muestras de la serie C0i).....	131
Figura IV.17: estudio de la posición del pico G y relación de intensidades entre pico D y G, para los recubrimientos sintetizados a 250 kHz.....	131
Figura IV.18: modelo de tres etapas de Ferrari y la ubicación de las muestras en el mismo.....	132
Figura IV.19: esquema de la configuración de los blancos dopados con Ag.....	133
Figura IV.20: imágenes de microscopía SEM (electrones secundarios) de las muestras dopadas con Ag.....	134
Figura IV.21: imagen SEM de un recubrimiento dopado con Ag (13.6 % at.), obtenida utilizando electrones retrodispersados.....	134
Figura IV.22: imágenes SEM mostrando el fenómeno de la segregación.....	135
Figura IV.23: modelo del fenómeno de la segregación de la plata a la superficie del recubrimiento.....	136
Figura IV.24: imágenes TEM de la muestra 2.5 % at.....	137
Figura IV.25: distribución de tamaños de partícula de Ag dentro del recubrimiento 2.5 % at.....	138
Figura IV.26: micrografías de la muestra 23.4 % at.....	139
Figura IV.27: estudio Raman de las muestras dopadas con Ag.....	140
Figura IV.28: rugosidad superficial en función del contenido de Ag.....	141
Figura IV.29: mojabilidad de las muestras.....	143
Figura IV.30: valores de dureza en función del contenido de Ag.....	144
Figura IV.31: dependencia de la fricción y la tasa de desgaste con el contenido de Ag para ensayos en seco frente a bola de acero.....	145
Figura IV.32: imágenes del desgaste producido en la bola y en el recubrimiento vistas al microscopio óptico para una muestra de a-C y dos muestras con plata con 2.5 y 23.4 % at. de plata respectivamente.....	146
Figura IV.33: imágenes de la zona de desgaste de la bola analizada mediante SEM y mapas elementales (XEDS).....	148
Figura IV.34: imagen y análisis cuantitativo (% at.) obtenido mediante XEDS de la huella de desgaste en la bola (muestra 2.5 % at.).....	149
Figura IV.35: espectros Raman del material adherido a la bola de acero comparados con un espectro representativo de las capas iniciales.....	150
Figura IV.36: modificación de la señal raman del carbono por la presencia de óxidos de hierro.....	150
Figura IV.37: plata segregada en superficie eliminada al manipular las muestras con unas pinzas (imágenes SEM).....	151
Figura IV.38: esquema del montaje sobre el tribómetro para mantener la temperatura constante durante la segunda serie de ensayos.....	151

Figura IV.39: dependencia de las propiedades tribológicas con el contenido de plata en medio biológico y bola de alúmina	152
Figura IV.40: desgastes típicos producidos en los ensayos realizados en medio líquido y bola de Al_2O_3 (muestra mostrada 23.4 % at.).....	153
Figura IV.41: micrografías ópticas del desgaste típico producido en la contraparte de UHMWPE para un ensayo realizado sobre el sustrato de referencia y sobre la muestra 23.4 % at.....	155
Figura IV.42: dependencia de las propiedades tribológicas con el contenido de plata (medido por XEDS) en entorno orgánico y contraparte de UHMWPE...	156
Figura IV.43: micrografía SEM de la bacteria <i>Escherichia Coli</i>	157
Figura IV.44: esquema del ensayo del halo con la cara recubierta en contacto directo con el cultivo bacteriano	158
Figura IV.45: resultados de los ensayos del halo para muestras con distinto contenido de Ag (% at.) vistos al microscopio óptico.....	158
Figura IV.46: valores promedio de la anchura del halo generado en función del contenido de Ag.....	159
Figura IV.47: influencia del contenido de plata sobre el efecto bactericida.....	160
Figura IV.48: evolución temporal de la lixiviación en agua desionizada de la plata incorporada en dos recubrimientos con 9.7 % at. y 100 % at.....	161
Figura IV.49: concentraciones de Ag liberadas por recubrimientos de a-C:Ag con contenidos de plata crecientes tras ensayos tribológicos con UHMWPE en suero fetal bovino.....	163
Figura IV.50: imágenes de los tubos de ensayo en los test de capacidad antibacteriana	165
Figura V.1: procesos industriales bajo condiciones extremas	175
Figura V.2: estructura tipo nanocomposite.....	177
Figura V.3: estructura cristalina del nitruro de cromo cúbico (<i>fcc</i> tipo NaCl) y átomos de aluminio sustituyendo a los de cromo. Celda unidad del nitruro de aluminio hexagonal.....	178
Figura V.4: comparación del coeficiente de fricción entre un recubrimiento CrN y CrAlN.....	179
Figura V.5: variaciones del contenido de N, O y de la dureza de recubrimientos basados en CrN, TiN comparados con CrAlN y TiAlN en función de la temperatura.....	179
Figura V.6: configuración de blancos utilizada en la cámara de síntesis de los recubrimientos	182
Figura V.7: difractogramas de rayos X de las muestras.....	183
Figura V.8: micrografías SEM en visión transversal de los recubrimientos.....	184
Figura V.9: imágenes TEM de la muestra $Al(5.1)Y(1.7)$	185

Figura V.10: espectros EELS de los recubrimientos comparados con muestras de referencia (CrN, Cr ₂ N y $\tilde{\omega}$ -AlN) a) bordes N-K y b) borde CrL _{2,3}	186
Figura V.11: micrografías SEM en visión transversal de la serie inicial de recubrimientos tras calentarlos a 1000 °C durante 2 horas.....	188
Figura V.12: análisis por XEDS de los recubrimientos dopados tras 2 horas de oxidación al aire a 1000 °C.....	189
Figura V.13: difractogramas de XRD de los recubrimientos Al(4.5)Zr(2.0) y Al(5.1)Y(1.7) tras la oxidación en aire a 1000 °C.....	190
Figura V.14: evolución de los bordes N-K y O-K medidos por EELS durante el calentamiento en vacío de la muestra Al(5.1)Y(1.7).....	191
Figura V.15: configuración de los blancos I y II	193
Figura V.16: micrografías SEM con la microestructura característica de los conjuntos I y II	194
Figura V.17: Imágenes TEM en campo brillante mostrando la estructura de las muestras Al(5.1)Y(1.7) y Al(4.0)Y(1.6).....	195
Figura V.18: imagen STEM-HAADF de la muestra Al(3.6)Y(3.6) en donde se observa la estructura compleja en forma de múltiples capas. Variación de la intensidad de la señal HAADF, y de la concentración relativa de Cr y N a lo largo de la línea discontinua marcada.....	196
Figura V.19: imágenes TEM en campo claro de las muestras del conjunto II...	197
Figura V.20: patrones de difracción de electrones de área seleccionada para todas las muestras.....	198
Figura V.21: borde N-K del espectro EELS medido en los recubrimientos estudiados	199
Figura V.22: distribución elemental a lo largo de la estructura en multicapas para la muestra Al(3.6)Y(3.6) del conjunto I	202
Figura V.23: espectros EELS (borde N-K y Cr L _{2,3}) medidos en los puntos marcados en la Figura V.18.....	203
Figura V.24: modelo de la estructura multicapa del conjunto I.....	204
Figura V.25: mapas de distribución química obtenidos mediante XEDS para la muestra Al(11.8)Y(2.2).....	205
Figura V.26: análisis HRTEM de la muestra Al(11.8)Y(2.2)	205
Figura V.27: modelo descriptivo de los recubrimientos pertenecientes al conjunto II.....	207
Figura V.28: difractogramas de las muestras de los conjuntos I y II	208
Figura V.29: micrografías SEM en visión transversal mostrando el estado de los recubrimientos depositados sobre silicio tras un calentamiento en aire a 1000 °C durante 2 horas y la variación de la composición química mediante XEDS	210
Figura V.30: espectros de difracción de rayos X de las muestras de los conjuntos I y II así como de una referencia no dopada [Al(8.3)].....	211

Figura V.31: difractogramas de rayos X comparativos entre estado inicial y tras el calentamiento de una muestra sin itrio frente a dos muestras dopadas del conjunto I con distinta concentración de itrio.....**213**

Figura V.32: medidas GD-OES de las muestras del conjunto I y una referencia no dopada .[Al(8.3)] tras un calentamiento en aire a 1000 °C durante 2 horas..**215**

Figura V.33: esquema de la nanoestructura y la composición química de los recubrimientos de los conjuntos I y II.....**219**

Índice de tablas

Tabla II.1: nomenclatura de los bordes de ionización EELS.....	40
Tabla II.2: tipos de dureza en función de la geometría del indentador	51
Tabla II.3: espécimen utilizado y condiciones de crecimiento para los ensayos de acción bactericida	64
Tabla III.1: condiciones de síntesis de las muestras.....	76
Tabla III.2: composición química de las muestras mediante EPMA	78
Tabla III.3: valores de rugosidad superficial para las muestras	83
Tabla III.4: condiciones de los ensayos tribológicos en aire (Figura III.16).....	89
Tabla III.5: tasas de desgaste de las muestras para ensayos tribológicos realizados en aire	91
Tabla III.6: tasas de desgaste de las muestras para ensayos tribológicos realizados en atmosfera inerte.....	93
Tabla III.7: condiciones de ensayo para estudios de dependencia de la atmósfera circundante	95
Tabla III.8: condiciones de ensayo para los test de larga duración	96
Tabla IV.1: propiedades de distintos materiales basados en carbono en función de su contenido de enlaces sp^3 e hidrógeno.....	115
Tabla IV.2: condiciones de síntesis.....	125
Tabla IV.3: parámetros de los ensayos tribológicos de las muestras referencia de carbono	126
Tabla IV.4: denominación de las muestras.....	127
Tabla IV.5: valores típicos de rugosidad para distintos tipos de contacto en prótesis artificiales	142
Tabla IV.6: valores de dureza medidos por nanoindentación.....	144

Tabla IV.7: condiciones ensayos tribológicos en seco	145
Tabla IV.8: condiciones de los ensayos tribológicos en medio líquido	152
Tabla IV.9: condiciones de los ensayos tribológicos en medio líquido y contraparte de UHMWPE	154
Tabla IV.10: espécimen utilizado y condiciones de crecimiento para los ensayos de acción bactericida	157
Tabla IV.11: estudio de efecto bactericida por contacto directo	159
Tabla IV.12: turbidez de cultivos en LB de diluciones de bacterias tras contacto con las muestras	164
Tabla IV.13: cuantificación del crecimiento de colonias tras contacto directo con una muestra con un contenido de Ag del 7.4 % at	166
Tabla IV.14: cuantificación del crecimiento de colonias tras contacto directo con una muestra con un contenido de Ag del 12.6 % at	166
Tabla IV.15: cuantificación del crecimiento de colonias tras contacto directo con una muestra con un contenido de Ag del 23.4 % at	166
Tabla IV.16: cuantificación del crecimiento de colonias tras contacto directo con distintos trozos de una muestra con un contenido de Ag del 12.6 % at	167
Tabla V.1: nomenclatura de los recubrimientos preparados	181
Tabla V.2: composición química y propiedades mecánicas de las muestras iniciales	182
Tabla V.3: radios iónicos	184
Tabla V.4: condiciones de síntesis y composición química obtenida mediante EPMA para los recubrimientos. En naranja los correspondientes al conjunto I, y en verde los correspondientes al conjunto II	193
Tabla V.5: valores de frecuencias de rotación del portamuestras para los recubrimientos Al(5.1)Y(1.7) y Al(4.0)Y(1.6)	195
Tabla V.6: parámetros ΔI , ΔE y β obtenidos del borde N-K mediante EELS.	200

Listado de acrónimos

ADN	Ácido Desoxirribonucleico
ARN	Ácido Ribonucleico
bcc	Body Centered Cubic
BFTEM	Bright Field Transmission Electron Microscopy
CCD	Charge Coupled Device
CVD	Chemical Vapor Deposition
DC	Direct Current
DFTEM	Dark Field Transmission Electron Microscopy
DLC	Diamond Like Carbon
EELS	Electron Energy-Loss Spectroscopy
EFTEM	Energy Filtered Transmission Electron Microscopy
ELNES	Energy Loss Near Edge Spectroscopy
EPMA	Electron Probe Micro Analysis
FBS	Fetal Bovine Serum
fcc	Face Centered Cubic
FIB	Focused Ion Beam
GD-OES	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
HAADF	High Angle Annular Dark Field
hcp	Hexagonal Close Packed
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
ICP-MS	Inductive Coupled Plasma Mass Spectroscopy
IR	Infrared
LB	Luria Broth
nc	Nanocristalino
PTFE	Politetrafluoroetileno (Teflón)
PVD	Physical Vapor Deposition
RF	Radiofrecuencia
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscopy

SI	Spectrum Imaging
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
UHMWPE	Ultra-High Molecular Weight Polyethylene
XEDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

I. Introducción

I.1 Motivación del trabajo

El desgaste se entiende como la pérdida de masa de la superficie de un material como consecuencia de la interacción mecánica o química con otro objeto, y es en última instancia el que determina la vida útil de un elemento dentro de cualquier sistema mecánico, desde procesos industriales, objetos de consumo o incluso sistemas biológicos. El deterioro de una simple pieza (por ejemplo en una máquina de una línea de producción de una fábrica) puede llegar a paralizar toda la cadena de producción con el consiguiente perjuicio económico: pérdidas debidas al propio cese de la actividad, gastos derivados de las tareas de mantenimiento o reparación, así como el coste de las piezas de sustitución. Por otro lado, los sectores de automoción, mecánico o aeroespacial demandan continuamente materiales capaces de soportar condiciones de trabajo cada vez más exigentes. En otros casos, son las herramientas usadas para la fabricación de dichas piezas las que deben resistir mayores presiones, velocidades o temperaturas de uso. Ambas situaciones conllevan una mayor tasa de desgaste de las piezas, mayores temperaturas y coeficientes de fricción, y por ende, pérdidas energéticas en forma de calor disipado. Asimismo, existen sectores como el biomédico, donde el enfoque tradicional para disminuir el desgaste no es aplicable. En el caso de las prótesis médicas (articulaciones, dispositivos cardiovasculares, etc.) se hace necesaria una biocompatibilidad de los materiales utilizados así como una larga vida útil para disminuir las intervenciones quirúrgicas como consecuencia del reemplazo de los implantes.

Por todo lo dicho, el desarrollo de nuevos materiales con propiedades mejoradas se convierte en objetivo prioritario para disminuir el desgaste y la fricción en los

procesos mencionados. En esta tesis, el objetivo general será abordado mediante el depósito de recubrimientos sobre los materiales de interés con la finalidad de incrementar el comportamiento funcional y la vida en uso.

I.2 Recubrimientos protectores por magnetron sputtering

En muchos de los casos, las piezas a las que hemos hecho referencia (sea en la maquinaria de una planta industrial, o en un motor de combustión interna) se encuentran sometidas a desgaste debido a procesos relacionados con la fricción, degradación a alta temperatura, o ambos. A lo largo de la historia, los avances en la reducción de la fricción y el desgaste de las piezas se han llevado a cabo mediante un diseño específico de las mismas, la selección de los materiales utilizados y el uso de lubricantes. Una vía alternativa o complementaria para minimizar el desgaste consiste en superponer un recubrimiento protector que proporcione un mejor rendimiento tribológico¹ al material base (llamado sustrato). Mediante este recubrimiento es posible controlar los procesos físico-químicos que se desarrollan en las superficies de contacto (los cuales suelen ser los responsables del fallo de funcionamiento de la pieza) de forma que se consiga reducir o controlar la fricción, fatiga, desgaste o corrosión de la pieza. El diseño a medida del recubrimiento atendiendo a los requerimientos de la aplicación y las características del sustrato permiten lograr este objetivo [Figura I.1, adaptada de Holmberg et al. 2009].

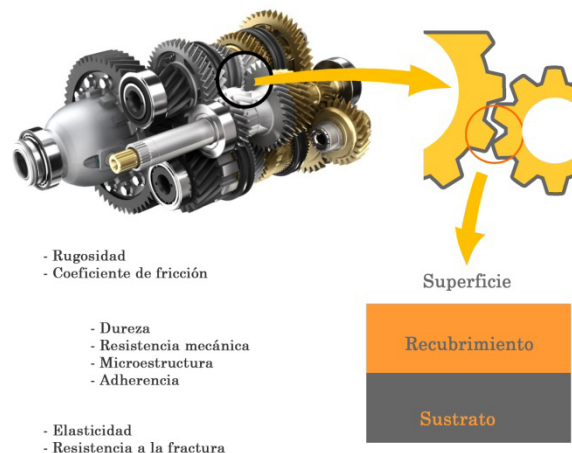


Figura I.1: algunos de los requerimientos necesarios para la aplicación de un recubrimiento funcional sobre un sustrato dado.

¹ La tribología es la ciencia que estudia las interacciones que se producen entre dos superficies en contacto y movimiento relativo.

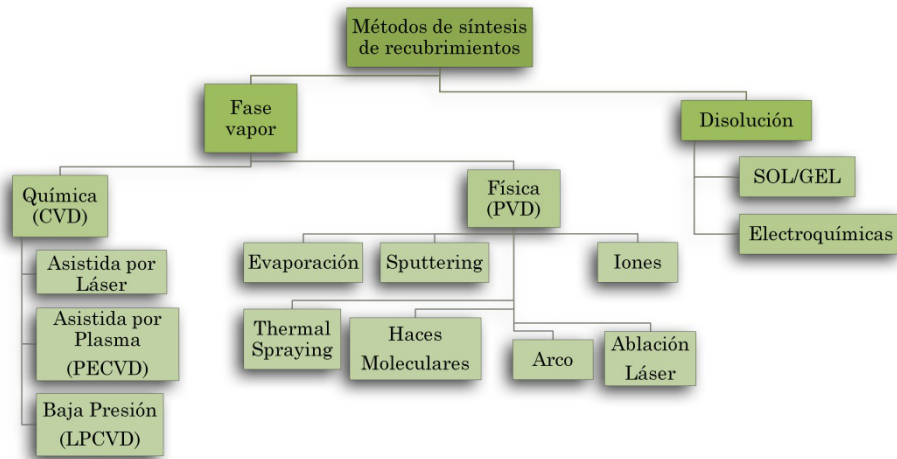


Figura I.2: clasificación de algunas de las técnicas empleadas para la síntesis de recubrimientos.

Actualmente existen numerosas técnicas de síntesis que permiten conseguir este tipo de recubrimientos protectores. Básicamente se pueden dividir en dos grandes grupos (Figura I.2). En el primero de ellos el recubrimiento se forma por precipitación desde una disolución líquida mientras que en el segundo se produce por condensación del material desde la fase gaseosa. Este segundo grupo a su vez podemos subdividirlo en dos grandes conjuntos:

- Deposición química en fase vapor (*‘Chemical vapor deposition’* o CVD) cuando se parte de un gas (o un líquido volátil) y mediante reacción se genera un material nuevo que se deposita sobre los sustratos.
- Deposición física en fase vapor (*‘Physical vapor deposition’* o PVD) cuando se parte de un material sólido, que se evapora (por calentamiento, bombardeo, etc.) y posteriormente se condensa sobre los sustratos.

En este trabajo los recubrimientos desarrollados serán sintetizados todos ellos mediante la técnica de PVD conocida como *“magnetron sputtering”*² o “pulverización catódica”, la cual será explicada más en detalle en el capítulo II, pero señalaremos aquí algunas de sus características y ventajas principales. La técnica se basa en el desbastado de los átomos de la superficie de un material (blanco) mediante la transferencia de momento a través del bombardeo con iones de una determinada masa y energía. El material arrancado en forma de

² A partir de ahora usaremos este término para referirnos a la pulverización catódica por hallarse muy extendido entre especialistas y ser comúnmente aceptado para designar esta técnica.

iones y átomos neutros se deposita en un sustrato situado a cierta distancia, donde condensan formando un recubrimiento. Debido a la alta energía de las especies proyectadas de los blancos, se favorece su difusión dentro del sustrato durante la fase de crecimiento lo que proporciona una buena adherencia junto con una buena compacidad. Se pueden evaporar materiales de muy elevado punto de fusión, incluso dieléctricos, sin que se alcancen temperaturas muy elevadas en los sustratos, lo que abre la posibilidad al empleo de materiales poliméricos como base. Por último destacar que es una técnica muy versátil seleccionando distintos tipos de blancos así como la naturaleza del gas de descarga, y de fácil escalado industrial.

Por todo ello, la técnica de sputtering ha tenido un gran desarrollo y se encuentra ampliamente implementada en numerosos sectores (por ejemplo mecánico, automoción, aeronáutico, óptico, microelectrónica, textil, biomédico, etc.).

I.3 El concepto de nanoestructuración

A la hora de diseñar un recubrimiento nos podemos encontrar con que muchas de las propiedades deseadas pueden ser incompatibles (por ejemplo una buena adhesión al sustrato y una baja interacción química con la otra superficie en contacto) en la fricción. Por tanto, el material final que se escoja debe satisfacer un compromiso entre las propiedades deseadas, los requerimientos técnicos y económicos. Como quiera que esto en la práctica puede resultar difícil se suele optar por combinar varios de ellos en diversas estructuras. La aparición de la nanotecnología y de las posibilidades que ofrece para el control de las propiedades mediante la manipulación en la nanoescala ha impulsado el diseño de materiales nanoestructurados con propiedades a medida según la aplicación deseada. De esta manera es posible desarrollar recubrimientos protectores capaces de cumplir condiciones de operación cada vez más exigentes, tales como altas temperaturas, condiciones de carga, velocidad, etc. y desempeñar diferentes funcionalidades: baja fricción y resistencia al desgaste, biocompatibilidad, protección y acción bactericida, alta dureza y buena tenacidad. Esta estrategia puede ponerse en práctica según diferentes vías como se recoge en la Figura I.3:

- i) *Gradiente químico*: se trata de recubrimientos, en los que la composición química varía de forma gradual a lo largo del espesor de los mismos. Gracias a ello podemos partir de un material que presente una buena adherencia al sustrato (por ejemplo un metal) pasando por una zona central de elevada dureza (un carburo o nitruro) y terminando por una zona superficial rica en un material blando que permita bajos coeficientes de fricción (Figura I.3a).

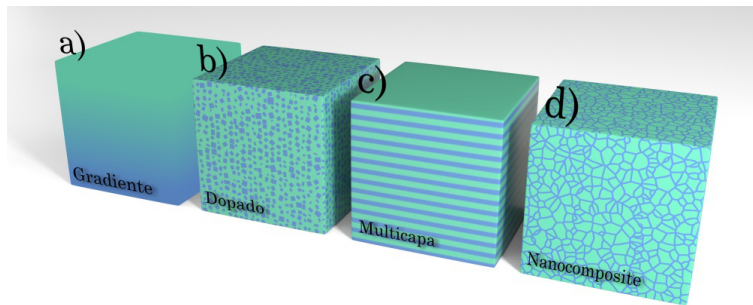


Figura I.3: representación esquemática de diferentes tipos de recubrimientos nanoestructurados: a) gradiente; b) monofásico dopado; c) multicapa; d) nanocomposite.

- ii) *Mezcla de fases o mixtas*: son las formadas por soluciones sólidas (estables o metaestables) en las proporciones adecuadas con el fin de obtener una mejora en las propiedades mecánicas, como por ejemplo la dureza. Por ejemplo, se puede introducir un dopante químico dentro de un recubrimiento conocido para cambiar sus propiedades hasta lograr el comportamiento deseado. Este nuevo elemento puede diluirse dentro de la matriz del recubrimiento para formar un nuevo material monofásico (solución sólida) o bien formar una segunda fase resultando en un recubrimiento bifásico formado por diferentes capas (multicapas) o en una mezcla isotrópica de diferentes fases (nanocomposite).
- Soluciones sólidas*. Un ejemplo típico es la sustitución de átomos de Ti o Cr en las celdas unidades del TiN o CrN por Al para formar compuestos ternarios de TiAlN o CrAlN que muestran una mejora de la resistencia a la oxidación por efecto de la incorporación de este dopante, sin menoscabo de la dureza; siempre que la proporción de Al no favorezca la transformación de fase cúbica a hexagonal.
 - Nanocomposites*. La formación de estructuras tipo nanocomposite suponen una interesante estrategia para lograr valores extraordinarios de dureza o dotar al material de cierta ductilidad y tenacidad a la fractura. Particularizando para el caso de la dureza, si a partir de un material policristalino comenzamos a disminuir su tamaño cristalino desde el rango de las micras a los nanómetros, se observa un incremento sensible de la dureza (efecto conocido como “*Hall-Petch*”). El origen de esta subida se debe a la dificultad para la generación de dislocaciones en los pequeños cristales (así como a su propagación) por la elevada densidad de fronteras de grano que actúa de barrera. Una vez se supera un determinado valor umbral la dureza disminuye debido a una contribución similar o incluso dominante de las fronteras de grano, que se mueven bajo la acción de una carga aplicada.

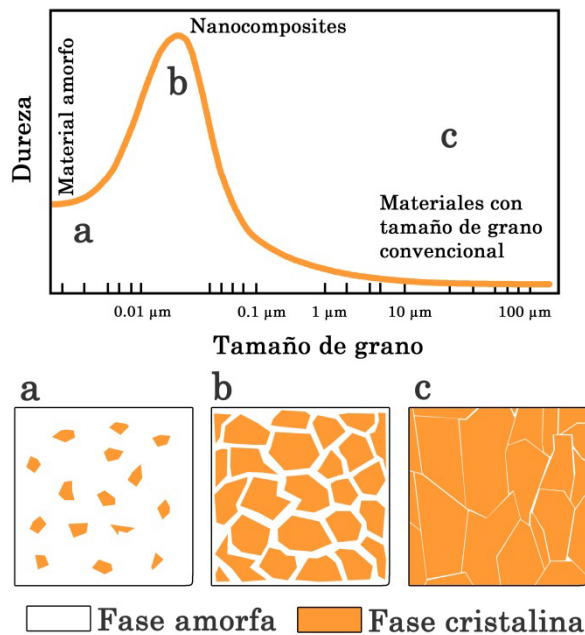


Figura I.4: efecto Hall Petch y estructura nanocomposite.

En los años 90 se vio que era posible obtener materiales superduros (es decir con valores de dureza por encima de 40 GPa) si se lograba bloquear el deslizamiento de las fronteras de grano. Así, Veprek y sus colaboradores publicaron sus trabajos sobre nanocomposites superduros donde la combinación de nanocristales ($<10\text{ nm}$) de un material duro (TiN) rodeado por una fina pared de un nitruro covalente (Si_3N_4 o $\alpha\text{-SiN}_x$) de delgado espesor conducía a valores de dureza superiores a los 70 GPa [Veprek y Reiprich, 1995]. Los nanocomposites son conceptualmente estructuras similares a los policristales (Figura I.4c) pero que incluyen una segunda fase entre los cristales (Figura I.4b). Para proporciones más altas de Si_3N_4 , las distancias de propagación de dislocaciones se hacen más elevadas y se obtiene la dureza propia de la fase amorfa (Figura I.4a).

Para aquellos casos donde los factores tribológicos priman sobre los mecánicos, una segunda opción para el diseño a medida de los recubrimientos nanocomposites consiste en incluir una fase blanda (carbono amorfo, cobre o MoS_2), que aportaría carácter lubricante, separando los nanocristales del material duro. Estas estructuras presentan valores aceptables de dureza (sin llegar a ser superduros), puesto que el

tamaño del cristal está aún en el rango nanométrico (5-20 nm), y la segunda fase (de 2 a 10 nm) le aporta ductilidad y tenacidad a la fractura. Como ejemplos de este tipo de nanocomposites podemos citar MeC_x o MeN_x (Me= Ti, W, Zr, Cr, Mo, Al)/fase blanda (a-C, DLC, Cu, Ni, Y, Ag, MoS_2 , etc.). Si esta fase blanda tiene además buenas propiedades tribológicas podemos obtener simultáneamente un aporte constante de lubricante en el contacto lo que resulta muy interesante para el comportamiento práctico en ausencia de un lubricante externo. Estos nanocomposites lubricantes son más adecuados para muchas aplicaciones industriales con condiciones de trabajo severas, cargas o fuertes impactos.

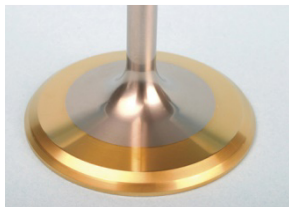
- c. *Multicapas*: este tipo de estructura se forma mediante el apilamiento alterno de capas de dos materiales de propiedades diferentes. De forma análoga a los nanocomposites, las estructuras en multicapas con periodicidad nanométrica (también conocidas como ‘*superredes*’) incrementan la dureza por el elevado número de intercaras que sirven de barrera a la propagación de dislocaciones. Este aumento de la dureza es superior al previsto por la ley de mezclas (según la cual la dureza vendría dada por la media de la dureza de los dos materiales ponderada por sus volúmenes respectivos. Para ello se requiere el cumplimiento de ciertas condiciones en la estructura de las capas entre ellas, como que tengan una estructura coherente en las interfases (aunque con un pequeño desajuste en el parámetro de red) y también que el módulo de cizalla de cada material tenga diferente valor.

En general, el comportamiento Hall-Petch se cumple para multicapas formadas por parejas de metales puros (por ejemplo Cu/Nb), al menos de forma cualitativa, en un rango amplio de valores del periodo de la bicapa (entre 2 y 200 nm). Sin embargo, existen estructuras multicapa de otros materiales formados por nitruros de ciertos metales de transición (Ti, Cr, V, Nb, Mo, etc.) que presentan un aumento considerable de la dureza al disminuir el periodo de la bicapa, situándose entre los materiales superduros. El espesor total de la capa suele estar entre 2 y 5 μm y el número de capas individuales puede ser superior a 1000.

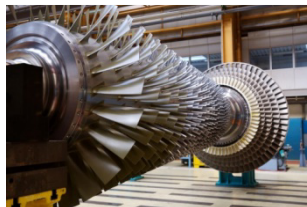
Los sistemas nanoestructurados en forma de recubrimientos protectores son muy utilizados en distintas aplicaciones comerciales. Citemos algunos ejemplos:

- *Alta dureza*: recubrimientos basados en TiN o CrN utilizados en herramientas de corte [Kaals et al. 2006, Sreejith et al. 2000], automoción [Vetter et al. 2005], etc. (Figura I.5a).

- *Resistencia a la corrosión y térmica*: como barreras térmicas aplicadas a súper aleaciones de base cromo o níquel, formadas por óxidos como el Al_2O_3 o el ZrO_2 , utilizadas en las cámaras de combustión de los motores a reacción [Padture et al. 2002] (Figura I.5b).
- *Resistencia al desgaste*: recubrimientos lubricantes que disminuyan la fricción como pueden ser los basados en carbono tipo diamante (DLC³) [Jantschner et al. 2014], o calcogenuros metálicos (en general compuestos con estructura laminar) [Watanabe et al. 2004] (Figura I.5c).
- *Propiedades ópticas*: recubrimientos multicapa capaces de eliminar reflejos [Ludvik et al. 2000] (Figura I.5d).
- *Decorativo*: conferir aspecto metálico a superficies de polímeros como los embellecedores en la industria del automóvil, electrodomésticos, etc. [Navinšek et al. 1999, Min 2008] (Figura I.5e).



a) válvulas de admisión recubiertas con TiN.



b) álabes de turbina a reacción recubiertos con barreras térmicas.



c) superficie de disco duro protegida con DLC.



d) objetivo fotográfico con tratamiento anti-reflejos.



e) logotipo de marca automovilística recubierto con aluminio.

Figura I.5: distintas aplicaciones de recubrimientos protectores.

Debido a las numerosísimas aplicaciones posibles de los recubrimientos protectores, este ha sido un campo de estudio en constante evolución. Si usamos una base de datos como “Web of Science” y realizamos una búsqueda con los términos “protective” y “coating” podemos obtener una evolución temporal de las publicaciones indexadas en función del año (Figura I.6).

³ Diamond-Like Carbon.

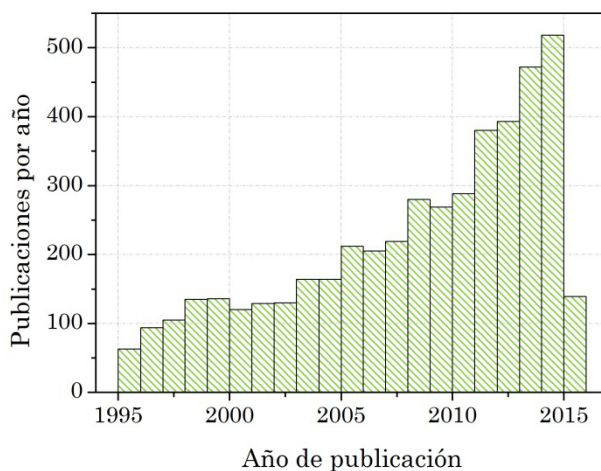


Figura I.6: evolución del interés en el desarrollo de recubrimientos protectores (términos de búsqueda: protective AND coating, fuente: Web of Science).

En dicha figura se observa como el número de publicaciones científicas crece exponencialmente, tendencia que indica el elevado interés existente en el desarrollo de este tipo de materiales.

I.4 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de nuevos materiales en forma de recubrimientos con fines protectores mediante la técnica de magnetron sputtering. El desarrollo de estos recubrimientos contempla desde su diseño, síntesis, caracterización y validación para las aplicaciones previstas. Se distinguen tres casos distintos según la propiedad que se quiere potenciar bajo un denominador común, la de proteger al material base contra su degradación química y/o mecánica:

a) Lubricación

La lubricación mediante sólidos se presenta como una buena opción para aquellas aplicaciones en las que el empleo de lubricantes líquidos sea inadecuado o inviable, como puede ser en el caso de aplicaciones aeroespaciales. Por otro lado, resulta prioritario en aquellos sectores (como el alimentario o médico) en los que se requiere un entorno libre de elementos tóxicos como los aceites o grasas lubricantes.

En el presente trabajo nos centraremos en la preparación de capas finas formadas por calcogenuros metálicos (concretamente el diseleniuro de

wolframio⁴, WSe₂), que presentan estructura laminar con fácil deslizamiento entre láminas, y proporcionan bajos coeficientes de fricción. Estos compuestos resultan ideales para su empleo en el sector aeroespacial por mantener valores extremadamente bajos y estables de fricción (inferiores a 0.01) y una baja tasa de desgaste ($< 10^{-6}$ mm³/Nm) en vacío. Como desventaja, estos compuestos tienen tendencia a oxidarse en condiciones ambientales degradándose sensiblemente sus propiedades tribológicas. Como quiera que estos componentes espaciales (sondas, satélites, cohetes) han de soportar condiciones atmosféricas (aire y humedad) en las etapas de almacenamiento y ensayo, previas a su lanzamiento al espacio, es necesario buscar lubricantes sólidos que tengan una mayor estabilidad química.

- *Para lograr un incremento de la resistencia química sin merma de las propiedades tribológicas se diseñará un sistema nanoestructurado en gradiente funcional basado en WSe₂ para aplicaciones en vacío o espaciales.*

b) Aplicaciones biomédicas

Hasta ahora hemos hablado únicamente de aplicaciones orientadas a la producción industrial o dispositivos mecánicos, sin embargo, gracias a su escala nanométrica y al control de las propiedades químicas, los recubrimientos en forma de lámina delgada tienen también su nicho de aplicaciones en el campo de la medicina. Los materiales usados para estar en contacto con el cuerpo (utensilios clínicos, implantes, prótesis, etc.) han de cumplir unos estrictos requisitos de biocompatibilidad, ser inertes químicamente, tener buenas propiedades mecánicas, demostrar resistencia a la corrosión y ser asépticos para prevenir infecciones. Mediante el empleo de recubrimientos biocompatibles es posible prevenir los rechazos producidos por el sistema inmunitario al tratar de defenderse de un elemento extraño. Por otro lado, este recubrimiento puede mejorar las propiedades tribológicas y mecánicas del material base, disminuyendo la fricción y el desgaste, su resistencia a la corrosión, y prevenir una posible infección si lo dopamos con algún agente bactericida.

Los recubrimientos basados en carbono son ideales para su uso en aplicaciones biomédicas debido a su excelente biocompatibilidad, su bajo costo económico y

⁴ El elemento químico W recibió la denominación de wolframio por sus descubridores, los hermanos españoles Elhúyar, por acuerdo de la IUPAC en 1949. Posteriormente, dicha denominación es revocada por la misma IUPAC en 2005 por presiones anglosajonas que prefieren el nombre de tungsteno (a pesar de mantener el símbolo W) con la oposición de los científicos españoles que reclaman la legitimidad de los descubridores para decidir el nombre y el acuerdo previamente tomado en 1949.

sus buenas propiedades mecánicas. Por otro lado, la inclusión de otros elementos químicos como la plata o el flúor confieren al recubrimiento capacidad biocida, lo cual supone una ventaja a la hora de evitar infecciones.

- *En este apartado de la tesis nos dedicaremos a desarrollar recubrimientos basados en carbono dopados con plata con el objetivo de desarrollar un material de baja fricción y bajo desgaste (propiedades típicas de los recubrimientos de carbono) orientado a implantes de prótesis de articulaciones. Asimismo, en una segunda fase se estudiará cómo la adición de pequeñas cantidades de plata modifica dichas propiedades y en qué medida los recubrimientos pasan a tener actividad bactericida.*

c) Protección frente a la oxidación y reducción del desgaste a altas temperaturas

Uno de los métodos tradicionales para la fabricación de piezas es el mecanizado mediante herramientas hechas de un material más duro que el que se usa como base. El proceso consiste en la eliminación de material mediante el desbastado de virutas o por abrasión producido por las herramientas (fresas, brocas, punzones, cuchillas, etc.). Como es de imaginar, en todos estos procesos se generan elevadas temperaturas que pueden llegar a debilitar tanto el material de la herramienta como aquél sobre el que se realiza el mecanizado. De hecho, por norma general se hace necesaria la presencia de un líquido que evacúe el calor, arrastre las virutas generadas y ejerza de lubricante.

En la actualidad existen herramientas comerciales dotadas de recubrimientos duros protectores basados en nitruros o carbonitruros metálicos (TiN, CrN, ZrN), o tipo diamante (DLC), que permiten disminuir el desgaste, la fricción y proteger al sustrato térmica y químicamente, prolongando la vida media de la herramienta. En el caso de los nitruros, como se ha comentado al inicio de esta introducción, la adición de aluminio incrementa la resistencia a la oxidación hasta 800-900°C, a la vez que preserva la dureza, y disminuye la fricción. Cuando el recubrimiento alcanza estas temperaturas el oxígeno se asocia con el aluminio formando una capa de óxidos superficial protectora que incrementa la estabilidad térmica y la protege de la oxidación. Actualmente, una de las estrategias para mejorar la resistencia a la oxidación es la de introducir pequeñas cantidades de elementos químicos como el itrio o el circonio que actúen como bloqueo a la difusión del oxígeno y que incrementen la temperatura límite de trabajo.

- *En esta parte del trabajo el objetivo consistirá en el desarrollo de recubrimientos nanoestructurados en multicapas basados en compuestos ternarios de Cr(Al)N y el estudio de la influencia de su dopado con pequeñas cantidades de itrio o circonio para incrementar su resistencia a la oxidación.*

I.5 Metodología y estructura de la tesis

Como hemos visto anteriormente, los campos de aplicación a los que están orientados los recubrimientos desarrollados en este trabajo se encuentran muy bien diferenciados, por lo que cada uno de ellos será tratado como un capítulo independiente. En cada caso se realizará una introducción más específica de ese campo de aplicación con especial atención a la revisión del estado del arte. De la misma manera, cada capítulo presentará las condiciones de síntesis de los recubrimientos, su caracterización, la discusión de los resultados y conclusiones obtenidas.

Obtener el material con las propiedades mecánicas, tribológicas y de resistencia a la oxidación deseadas no es tarea simple ya que dichas propiedades vendrán determinadas por un conjunto interrelacionado de factores, por citar los más importantes:

- Composición química
- Fases químicas
- Naturaleza de los enlaces químicos
- La micro/nanoestructura del material
- Densidad
- Tamaño de cristal
- Estructura multicapa/nanocomposite
- Adhesión al sustrato
- Rugosidad superficial

Todos estos puntos dependen a su vez de los parámetros aplicados durante la síntesis; por lo que se hace fundamental desentrañar la relación existente entre las condiciones de síntesis y las propiedades funcionales. Por ello, a lo largo de todo el trabajo la metodología a seguir será la misma (Figura I.7). Tras la síntesis de los recubrimientos se realizará una caracterización exhaustiva de las muestras. Tras el análisis de los resultados obtenidos en cuanto a las propiedades funcionales, se podrán establecer correlaciones entre propiedades y parámetros de síntesis, de tal suerte, que con el conocimiento adquirido, se puedan modificar las condiciones de síntesis para optimizar el material.

En cuanto a la estructura de la memoria de esta tesis, tras esta breve introducción, en el **capítulo II** se realizará una exposición del método de síntesis y las técnicas de caracterización empleadas.



Figura I.7: proceso de optimización de los recubrimientos.

A partir de este punto introduciremos los capítulos correspondientes al estudio de los recubrimientos protectores:

- **Capítulo III:** recubrimientos protectores con propiedades lubricantes en vacío basados en calcogenuro metálico (WSe_2).
- **Capítulo IV:** recubrimientos protectores para aplicaciones biomédicas basados en carbono amorfo dopado con Ag.
- **Capítulo V:** recubrimientos protectores con propiedades de resistencia a la oxidación y el desgaste a alta temperatura basados en aleaciones de Cr(Al)N dopadas con Y y Zr.

Finalmente, en el **capítulo VI**, se presentarán las conclusiones generales de este trabajo de investigación extraídas de los capítulos anteriormente descritos.

I.6 Bibliografía

D

Dominguez-Meister S., Justo A. and Sanchez-Lopez J. C. (2013). Synthesis and tribological properties of WSex films prepared by magnetron sputtering. *Materials Chemistry and Physics*, 142(1): 186-194.

J

Jantschner O., Field K., Music D., Terziyska V. L., Schneider J. M., Munnik F., Zorn K. and Mitterer C. (2014). Sputtered Si-containing low-friction carbon coatings for elevated temperatures. *Tribology International*, 77: 15-23.

K

Kalss W., Reiter A., Derflinger V., Gey C. and Endrino J. L. (2006). Modern coatings in high performance cutting applications. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 24(5): 399-404.

H

Holmberg K., A. Matthews. (2009). COATINGS TRIBOLOGY, Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering. *Tribology and Interface Engineering Series*, 56.

N

Navinsek B., Panjan P. and Milosev I. (1999). PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes. *Surface & Coatings Technology*, 116: 476-487.

M

Martín L. and Poitras D. (2000). Plasma deposition of optical films and coatings: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 18(6): 2619-2645.

Min W. L., Jiang B. and Jiang P. (2008). Bioinspired Self-Cleaning Antireflection Coatings. *Advanced Materials*, 20(20): 3914-3918.

P

Padture N. P., Gell M. and Jordan E. H. (2002). Materials science - Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science*, 296(5566): 280-284.

S

Sreejith P. S. and Ngoi B. K. A. (2000). Dry machining: Machining of the future. *Journal of Materials Processing Technology*, 101(1-3): 287-291.

V

Veprek, S., S. Reiprich. (1995). A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films* 268:64-71.

Vetter J., Barbezat G., Crummenauer J. and Avissar J. (2005). Surface treatment selections for automotive applications. *Surface & Coatings Technology*, 200(5-6): 1962-1968.

W

Watanabe, S., Noshiro, J., & Miyake, S. (2004). Tribological characteristics Of WS₂/MoS₂ solid lubricating multilayer films. *Surface & Coatings Technology*, 183(2-3): 347-351.

II. Técnicas experimentales

En este capítulo se describirá la metodología de síntesis utilizada para el desarrollo de los recubrimientos, así como las técnicas de caracterización utilizadas para establecer las propiedades químicas, microestructurales, mecánicas y tribológicas de los materiales preparados.

II.1 Técnica de magnetron sputtering

En el capítulo anterior hemos presentado en líneas generales en qué consiste la técnica de sputtering. En este punto profundizaremos en los fenómenos físicos en los que se fundamenta esta técnica de preparación de películas delgadas.

II.1.1 Mecanismo de sputtering

Sputtering es el proceso mediante el cual, átomos o pequeños agregados atómicos de la superficie de un sólido son extraídos o expulsados de la misma, como consecuencia del bombardeo mediante iones dotados de alta energía cinética. Estas partículas transfieren su momento lineal a la superficie del sólido (denominado blanco de sputtering) (Figura II.1), produciéndose una cascada de colisiones que tiene como consecuencia la emisión de un flujo de partículas (en forma de iones y neutros) hasta un sustrato situado a cierta distancia, donde condensan formando un recubrimiento.

El proceso se lleva a cabo dentro de una cámara de vacío en la que (tras un vacío previo) se introduce un gas (Figura II.2a).

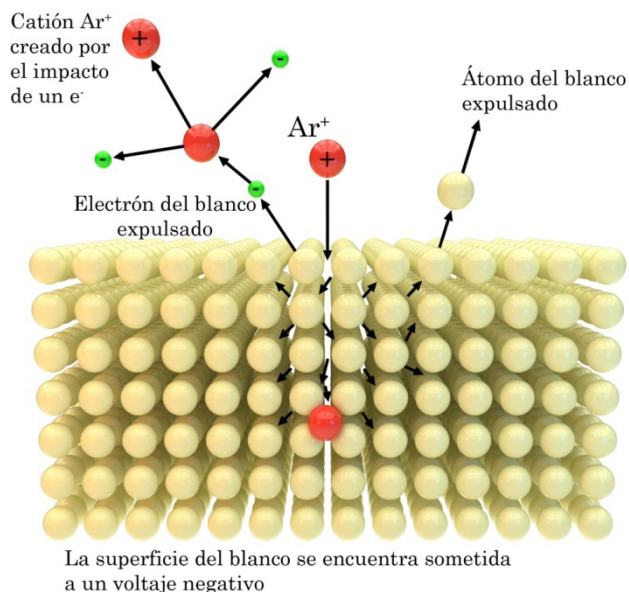


Figura II.1: esquema del proceso de sputtering.

Una vez la cámara está inundada con dicho gas se aplica una diferencia de potencial negativa entre el sustrato y el material a evaporar mediante una fuente de alimentación, generando una descarga eléctrica y un plasma formado por átomos del gas de trabajo ionizados y electrones (Figura II.2b). Dichos iones, como consecuencia de la diferencia de potencial aplicado, son acelerados hacia el blanco, chocando contra éste y comunicando su momento lineal (Figura II.2c y d). En el proceso de bombardeo iónico del blanco, no sólo se produce una pulverización del material del que está compuesto, sino que además se generan electrones secundarios que son emitidos desde el blanco hacia el plasma (Figura II.1), de tal forma que dichos electrones pueden a su vez ionizar mediante colisión nuevos átomos del gas de trabajo y compensar la pérdida de carga en el proceso.

En un sistema con una configuración tipo diodo (Figura II.2), el potencial necesario para mantener el gas en estado de plasma suele ser muy elevado, y depende del producto entre la distancia blanco-sustrato y la presión dentro de la cámara. Una forma de reducir el voltaje aplicado es inyectar electrones (mediante un filamento por ejemplo) o mediante la configuración magnetron [Wasa 1969, Thornton 1978]. En este caso se utilizan imanes que confinan los electrones en las cercanías del blanco permitiendo reducir el voltaje necesario para mantener el plasma y aumentar las tasas de deposición.

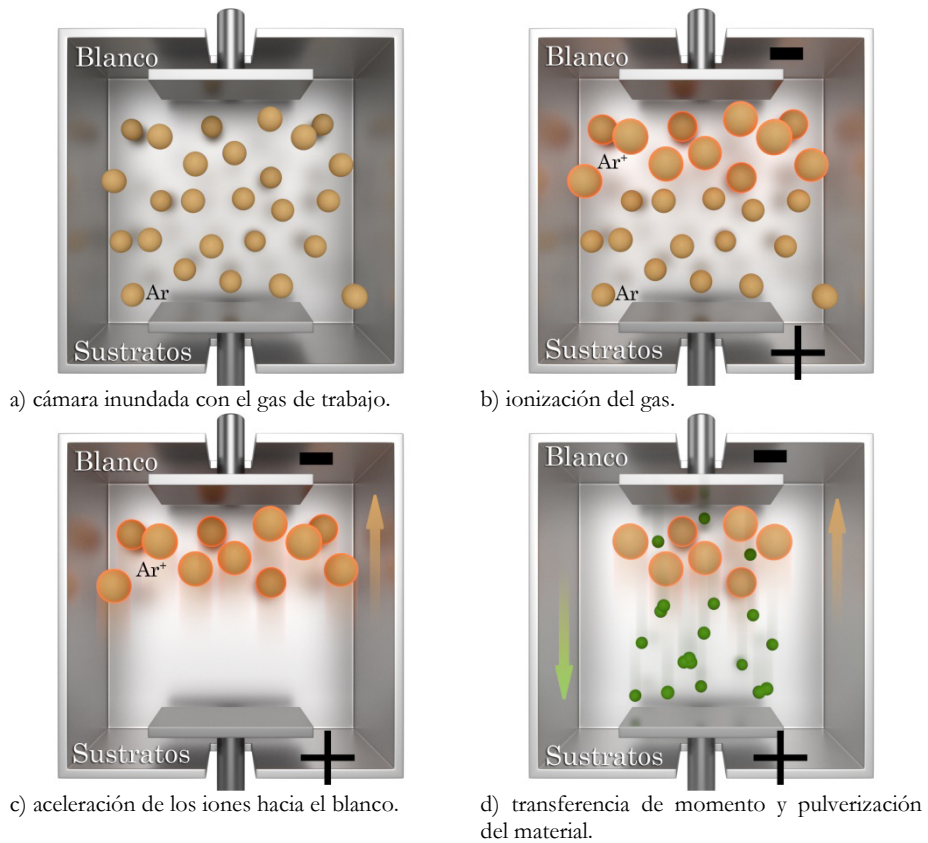


Figura II.2: diagrama del proceso de sputtering.

En función de la configuración de los imanes podemos tener dos tipos de configuraciones para los magnetrones (Figura II.3):

- **Balaceado:** iones y electrones se encuentran confinados en las cercanías del blanco [Window y Savvides 1986]. El sustrato apenas recibe bombardeo por especies diferentes a las presentes en el blanco.
- **No balaceado:** en este caso los campos magnéticos no están compensados [Window y Savvides 1986] y el sustrato recibe un bombardeo adicional de especies cargadas lo que comunica energía extra a los átomos favoreciendo la difusión sobre el sustrato.

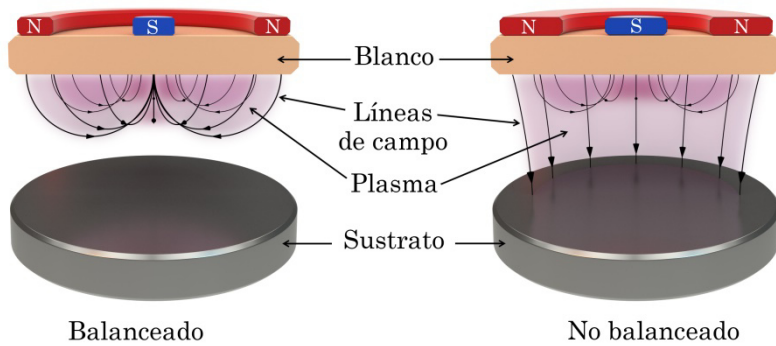


Figura II.3: configuración de los imanes en un magnetron.

II.1.2 Crecimiento de recubrimientos

De forma esquemática se puede dividir el crecimiento del recubrimiento en las siguientes etapas [Albella et al. 2003] (véase Figura II.4):

- i. Llegada de los átomos a la superficie.
- ii. Adsorción/desorción.
- iii. Difusión superficial.
- iv. Nucleación.
- v. Crecimiento continuo del recubrimiento.

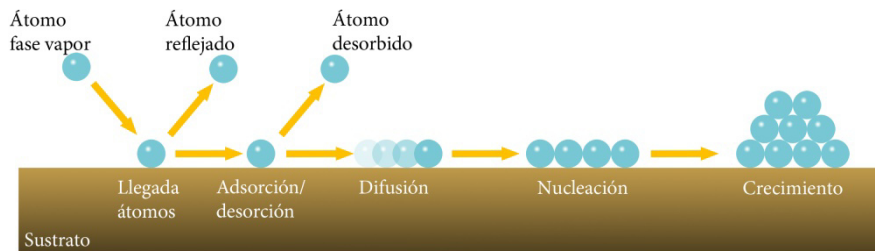


Figura II.4: etapas generales del crecimiento de los recubrimientos.

Una vez el material a depositar se encuentra en la fase vapor, éste se dirige hacia el sustrato sobre el que inciden con una determinada energía. En función de su valor el átomo puede difundir en mayor o menor medida sobre la superficie, e incluso, si es muy elevada, retornar a la fase vapor. Una forma de incrementar la difusión es comunicar energía a los átomos durante el crecimiento, para ello existen dos vías:

- Elevando la temperatura del sustrato. No obstante, si se excede cierto valor, podemos generar estructuras menos densas y de menor dureza.

- Mediante bombardeo iónico transfiriendo momento lineal. De esta forma se consiguen recubrimientos más cristalinos y densos. De nuevo, si el bombardeo es excesivo se generan recubrimientos con elevadas tensiones compresivas, debidas a la alta densidad de vacantes cristalinas y dislocaciones en los mismos, que pueden provocar el descascarillado de las capas. Por otro lado, se puede llegar a producir re-sputtering del recubrimiento disminuyendo la tasa de crecimiento.

Durante el proceso de difusión a lo largo del sustrato, existen posiciones que favorecen el anclaje de los átomos (defectos superficiales o escalones) generando un sitio de nucleación (formados por átomos individuales o pequeños agregados de átomos) sobre el que se favorece el crecimiento, el cual puede producirse por la llegada de nuevos átomos desde la fase de vapor, o bien a expensas de otros núcleos más pequeños adyacentes.

Podemos distinguir diferentes tipos de mecanismos en función de la relación entre la energía de enlace entre los átomos (E_{enl}) y la energía de interacción con el sustrato (E_{ads}):

- Modelo de Volmer-Weber ($E_{ads} < E_{enl}$): una vez comienza la difusión, los átomos pueden encontrarse con otros que ya se encuentran anclados al sustrato e interactuar con ellos formando pequeños núcleos. De este modo comienzan a formarse islas que al crecer llegan a recubrir completamente el sustrato (Figura II.5). Este tipo de crecimiento suele producirse cuando entre el material a depositar y el sustrato existe poca afinidad química o tienen una estructura cristalina diferente.



Figura II.5: modelo de Volmer-Weber.

- Modelo de Frank – Van der Merve ($E_{ads} > E_{enl}$): bajo estas condiciones, los átomos una vez alcanzan la superficie quedan anclados en sus posiciones de llegada al sustrato. Conforme van llegando átomos se va formando una monocapa hasta recubrir completamente el sustrato y el proceso vuelve a repetirse (crecimiento epitaxial) (Figura II.6). Este tipo de nucleación se da en aquellos casos en los que la interacción entre los átomos a depositar y el sustrato es elevada o la estructura cristalina entre ambos es similar.

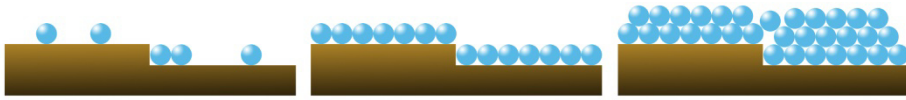


Figura II.6: modelo de Frank-Van der Merwe.

- *Modelo de Stranski-Krastanov*: se presenta como un modelo intermedio entre los dos anteriores. En primer lugar se forma una o varias monocapas y posteriormente, el crecimiento sigue por formación de islas (Figura II.7).

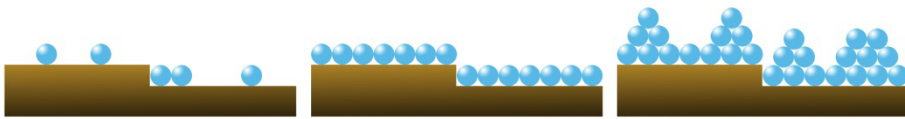


Figura II.7: modelo de Stranski-Krastanov.

En el caso de que el mecanismo de nucleación sea del tipo Volmer-Weber se han descrito varios modelos que relacionan las variables de deposición (entre ellas la temperatura) con la estructura y propiedades del recubrimiento. El primero de ellos fue el desarrollado por Movcham y Demchysim (1969) para evaporación de óxidos y metales puros, en el que sólo se tiene en cuenta la temperatura como variable de operación. En función de la temperatura del proceso y la temperatura de fusión del material se distinguen tres zonas con diferentes estructuras (Figura II.8):

- Zona I $\left(0 < \frac{T}{T_{fus}} < 0.1\right)$

Si la síntesis se lleva a cabo a baja temperatura, los átomos incidentes no tienen energía suficiente para difundir ampliamente por lo que éstos se quedan en las cercanías de la zona de contacto. Esto, junto a efectos de sombreado origina que se produzcan estructuras alargadas de tipo columnar. Por otro lado, a altas presiones del gas de trabajo, este tipo de crecimiento se ve favorecido debido a la termalización que sufren los átomos del material del blanco en su trayectoria hasta alcanzar el sustrato.

- Zona T $\left(0.1 < \frac{T}{T_{fus}} < 0.3\right)$

En esta segunda región de temperatura, llamada de transición, puede llegar a existir cierta difusión superficial. En las etapas iniciales del crecimiento la estructura imita la distribución de núcleos superficiales formando granos

pequeños. Conforme el recubrimiento va creciendo, los átomos pueden difundir entre granos formando columnas que van aumentando de tamaño.

- Zona II $\left(0.3 < \frac{T}{T_{fus}} < 0.5\right)$

En esta región se obtienen recubrimientos columnares cuya anchura crece con la temperatura ya que se favorece la migración de los átomos entre las fronteras de grano.

- Zona III $\left(0.5 < \frac{T}{T_{fus}} < 1\right)$

La estructura está dominada por los fenómenos de difusión interna y de recristalización, ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de los cristales y dan lugar a fenómenos de nucleación secundaria. Debido a ello, la morfología de las capas evoluciona desde granos de tipo columnar a tipo equiaxial, acercándose a la que ocurre en un material masivo.

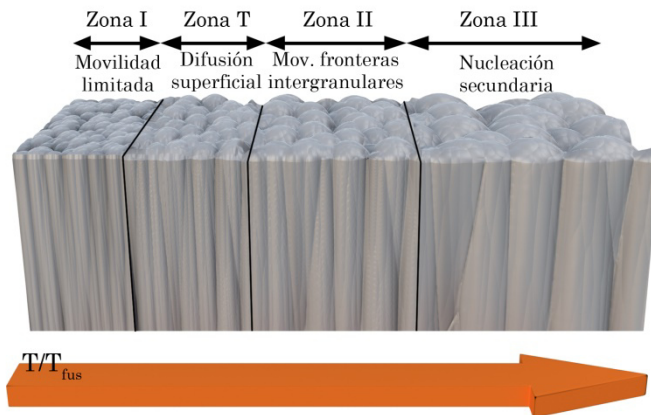


Figura II.8: descripción del modelo de Movcham y Demchysim.

II.1.3 Fuentes de alimentación

Existen diferentes tipos de fuentes de alimentación para su conexión a los magnetrones que se diferencian en la forma de aplicar el potencial en el tiempo y en la intensidad. En las de fuente de tipo continuo (DC) se proporciona una diferencia de potencial constante en función del tiempo y se utilizan para pulverizar materiales conductores. Sin embargo, para materiales dieléctricos, el DC sputtering presenta el problema de que la superficie del blanco, al ser bombardeada por iones cargados positivamente, va adquiriendo carga que no

puede ser compensada debido a su carácter aislante. El resultado de ello es que llega un momento en que la diferencia de potencial aplicada se ve contrarrestada por esta carga, siendo incapaz de acelerar los iones del plasma, y finalmente éste se apaga. La solución a este problema es utilizar una señal de voltaje variable en el tiempo y que cambie su polarización, de forma que cuando su signo cambie se inyecten electrones en el blanco y de esta forma se anule la carga generada en la superficie.

Existen diversos tipos de fuentes de señal variable, las más comunes son las de radiofrecuencia y pulsadas.

II.1.3.1 Radiofrecuencia (Sputtering RF)

En este caso, la fuente aplica una señal de voltaje sinusoidal en el rango de las radiofrecuencias (13.56 MHz, Figura II.9). Como se puede observar, la señal no es simétrica respecto al voltaje cero. Esto es debido a la diferencia de movilidad entre los electrones y los iones, es decir, debido a la menor masa de los electrones es necesario menor voltaje de aceleración y tiempo para contrarrestar la carga presente en el blanco. En función de la polarización, los procesos que acontecen son los siguientes:

- $V < 0$: los iones cargados positivamente son acelerados hacia el blanco. Durante este tiempo se produce pulverización. Por otro lado, el blanco va adquiriendo carga.
- $V > 0$: en este caso los electrones del plasma son acelerados hacia el material, contrarrestando la carga positiva adquirida en la parte anterior.

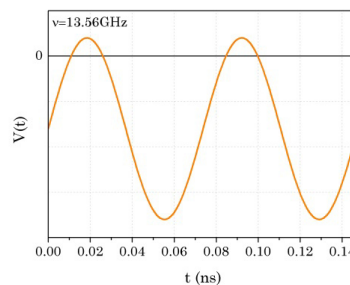


Figura II.9: señal RF aplicada.

II.1.3.2 Señal pulsada (Sputtering DC pulsado)

Una alternativa a la señal de radiofrecuencia y que también permite el sputtering de materiales dieléctricos es la señal DC pulsada. Consiste en una señal rectangular bipolar (Figura II.10) caracterizada por los siguientes parámetros:

- τ_{off} : tiempo a lo largo de un periodo que el valor del voltaje es > 0 . Durante este tiempo se inyectan electrones sobre el blanco y se contrarresta la carga acumulada.
- τ_{on} : tiempo a lo largo de un periodo en el que el valor del voltaje es < 0 . Es el tiempo efectivo de sputtering.

- El ciclo de trabajo (η) o “duty cycle” se define como:

$$\eta = 100 \cdot \frac{\tau_{on}}{\tau}$$

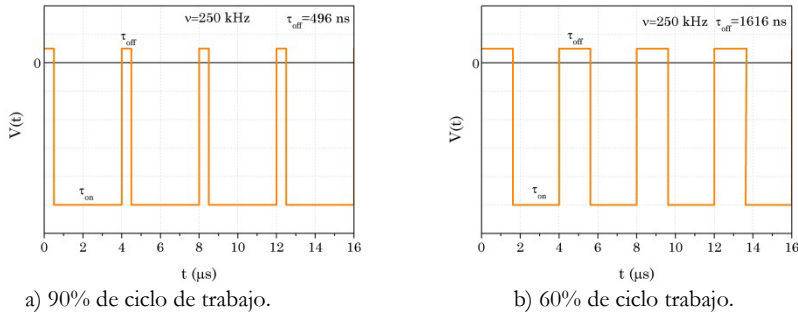


Figura II.10: señal DC-pulsada con diversos ciclos de trabajo.

II.2 Síntesis de los recubrimientos

Todos los recubrimientos producidos en este trabajo han sido sintetizados mediante la técnica de magnetron sputtering. A continuación pasaremos a describir el equipamiento utilizado para cada uno de los tres tipos de recubrimientos depositados y la etapa previa de preparación de los sustratos.

II.2.1 Preparación de los sustratos

Los recubrimientos fueron depositados sobre sustratos de silicio, a partir de obleas comerciales de silicio monocristalino (100) de 0.5 mm de espesor y discos de acero M2 de dos dimensiones diferentes: 17 mm de diámetro y 5 mm de altura (sistemas WSe₂ y a-C(Ag)) y 45 mm de diámetro y 5 mm de altura (sistema CrAlN).

Los sustratos de acero son pulidos a espejo hasta lograr una rugosidad media inferior a 0.03 μm siguiendo el siguiente protocolo:

- Lijado de la superficie mediante pulidora de disco. Para ello se comienza con lija de grano grueso (120) y pasando por sucesivos tamaños de grano se finaliza con una lija de grano fino (1200), que deja el sustrato preparado para el pulido a espejo.
- Pulido en dos etapas mediante paños de pulido y suspensión abrasiva con partículas de diamante de 6 y 3 micras.
- Limpieza de la probeta mediante equipo de ultrasonidos (cf. Fig. II.11a).
- Secado mediante aire seco.

Para el caso de los silicios monocristalinos solo se requiere tratamiento de limpieza:

- Ultrasonidos en disolvente orgánico (acetona de lavado) durante 15-30 minutos.
- Limpieza mediante papel y alcohol isopropílico.
- Secado mediante aire seco.

Una vez los sustratos son introducidos en la cámara se les somete a un acondicionamiento final en vacío consistente en dos etapas:

- Tratamiento térmico: desorción de moléculas adsorbidas sobre los sustratos y las paredes de la cámara (1h a 250 °C).
- Bombardeo con iones: mediante el impacto con iones Ar^+ acelerados por la aplicación de un voltaje negativo de 350 V sobre el portamuestras se consigue eliminar la capa de óxidos más superficial y los contaminantes adsorbidos. Éste es el último paso previo al encendido de los magnetrones (cf. Fig. II.11b).

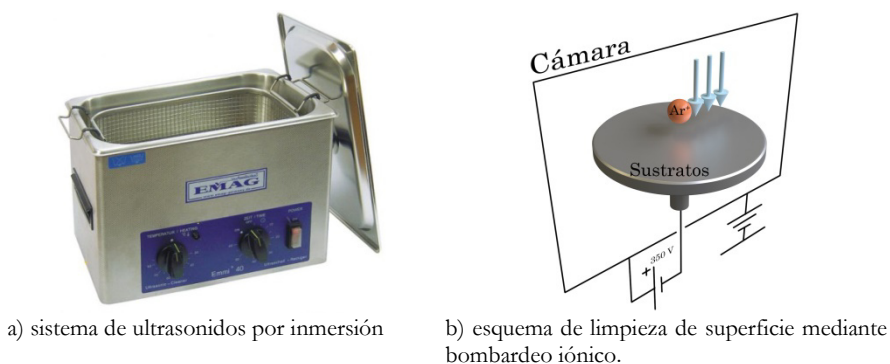


Figura II.11: métodos de acondicionamiento de sustratos.

II.2.2 Recubrimientos protectores basados en WSe_2

a) Cámara de vacío

Para la deposición se utilizó una cámara de vacío equipada con dos puertos en configuración confocal (con un ángulo de 45° respecto a la normal) sobre los sustratos para los magnetrones y un volumen aproximado de 30 litros, como se puede ver en las Figuras II.12 y II.13. El equipo de bombeo estuvo formado por una bomba rotatoria (Telstar) y una bomba turbomolecular (Pfeiffer TMU 261, velocidad de bombeo 200 l/s) con el que se alcanzó un vacío previo de $\approx 5 \cdot 10^{-6}$ mbar. La velocidad de giro del portamuestras giratorio se fijó en ≈ 25 rpm.

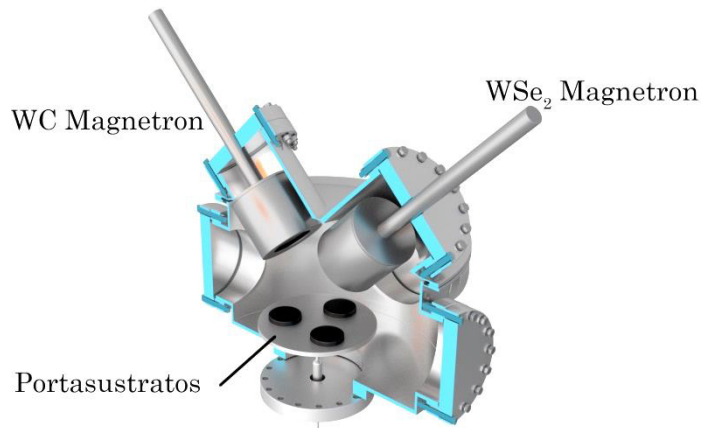
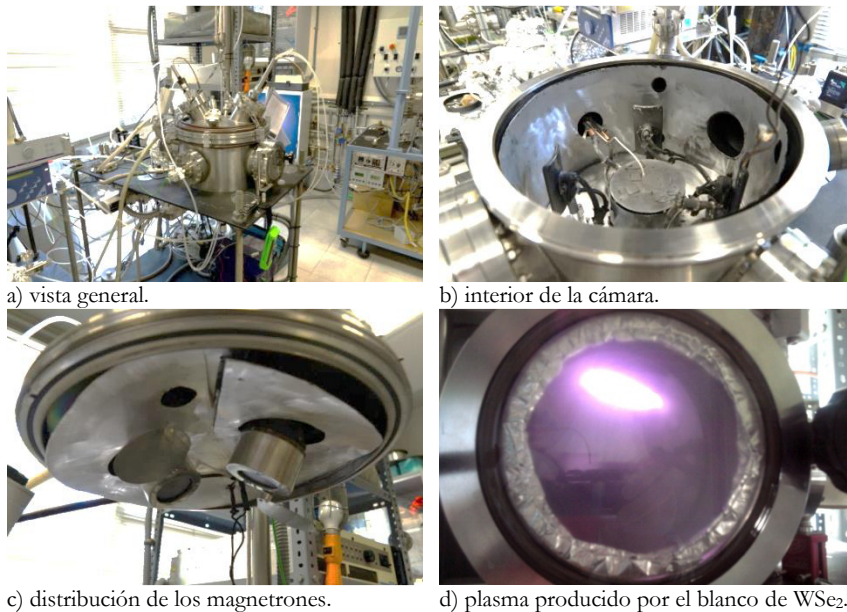


Figura II.12: esquema de la cámara de vacío usada para los recubrimientos de WSe_2 .



c) distribución de los magnetrones.

d) plasma producido por el blanco de WSe_2 .

Figura II.13: cámara de vacío

b) Magnetrones

- ION x-2[®]: utilizado para evaporar el blanco de WSe_2 (Kurt and Lesker), de 99.5% de pureza y dos pulgadas de diámetro. La señal aplicada sobre el blanco fue de radiofrecuencia (debido al carácter no conductor del WSe_2) mediante una fuente de alimentación PFG300 de la casa Hüttinger.
- Meivac 2[®]MAK: utilizado para evaporar el blanco de WC, de la compañía Testbourne Ltd. De 99.5% de pureza y dos pulgadas de

diámetro. La señal aplicada fue de tipo continua mediante una fuente PFG 1500DC de la casa Hüttinger.

Por otro lado, para aplicar una tensión negativa (bias) sobre los sustratos se utilizó una señal DC pulsada bipolar mediante una fuente RPG-50 de la compañía MKS Instruments ($\nu = 250\text{kHz}$ y 60% de ciclo útil).

II.2.3 Recubrimientos protectores basados en Ag-C

a) Cámara de vacío

Para la síntesis se utilizó una cámara en forma de cruz con seis puertos (DN100CF cada uno). Sobre dos de ellos se dispusieron sendos magnetrones formando un ángulo de 90° tal como se indica en la Figura II.14. Sobre el magnetron situado perpendicularmente al portamuestras se colocó un blanco de grafito mientras que en el segundo, paralelo al portamuestras, se instaló un blanco de titanio usado para depositar una capa de anclaje. Para lograr el dopado con plata se insertaron pequeñas madejas hechas con hilos de plata sobre la superficie del blanco de carbono. Por otro lado, debido a la imposibilidad de rotar los sustratos durante la deposición, éstos fueron colocados simétricamente (distancia blanco-sustrato $\sim 7.5\text{ cm}$) siguiendo los radios del portasustratos de forma circular. (Figura II.14). La presión base antes de comenzar la deposición era de $1 \cdot 10^{-7}$ mbar.

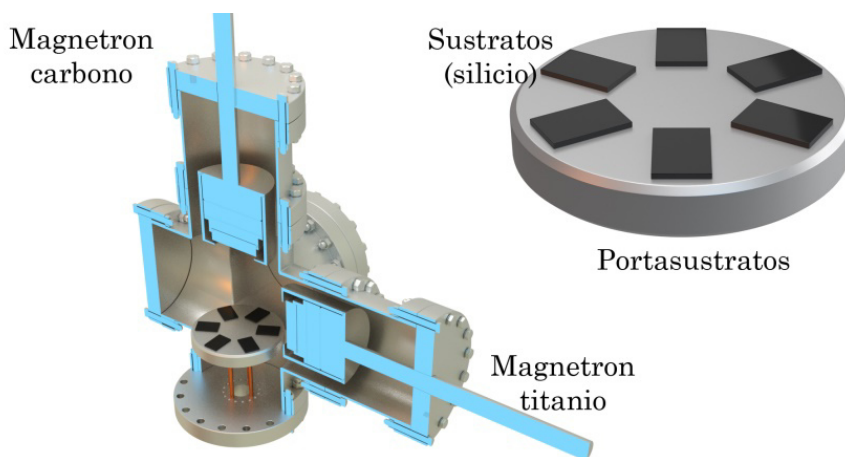


Figura II.14: configuración de la cámara para los recubrimientos basados en Ag-C.

a) Magnetrones

- ION x-2[®]: utilizado para el blanco de grafito (Kurt and Lesker) de 99.5% de pureza y dos pulgadas de diámetro. Para introducir plata en los recubrimientos se insertaron ovillos hechos con hilo de Ag de 0.1 mm

de diámetro sobre la región del blanco que sufre preferentemente el bombardeo de los iones. La señal aplicada sobre el blanco fue bipolar pulsada mediante una fuente RPG-50 de la compañía MKS Instruments.

- Meivac 2^oMAK: utilizado para el blanco de titanio (Kurt & Lesker) de 99.5% de pureza y dos pulgadas de diámetro. La señal aplicada fue de tipo continua mediante una fuente RPG-50 de la compañía MKS Instruments.

II.2.4 Recubrimientos protectores basados en CrAl(Y,Zr)N

a) Cámara de vacío

Los recubrimientos se prepararon en una cámara de síntesis semi-industrial modelo CemeCon CC800/8 con cuatro magnetrones y un portamuestras con movimiento planetario (véase Figura II.15). El grupo de bombeo para lograr el vacío estaba formado por una rotatoria (Pfeiffer DUO060) con un caudal de 60 m³/h y una turbomolecular (Pfeiffer TPH2200) con un caudal de 2200 l/s de Pfeiffer.

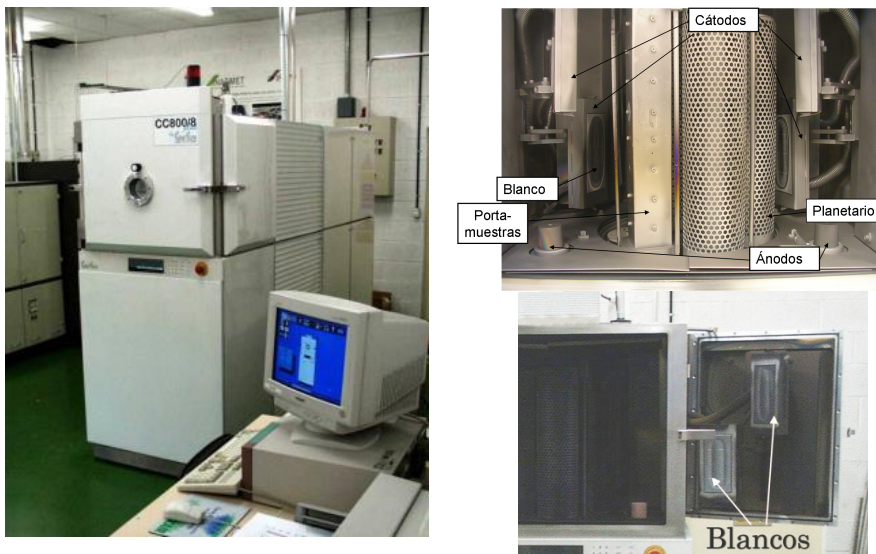


Figura II.15: imágenes del sistema de síntesis para el sistema CrAl(Zr,Y)N.

b) Magnetrones:

4 unidades CemeCon CK288, de 8 kW de potencia máxima. El formato de los blancos es 200x88 mm². Los magnetrones fueron alimentados con fuentes DC modelo DC MDX de 10 kW de potencia máxima (Advance Energy). Para la

aplicación de una polarización negativa sobre los sustratos se usó una fuente de alimentación DC MDXII de 15 kW (Advanced Energy).

II.3 Técnicas de caracterización

II.3.1 Microscopía óptica

En este trabajo se hizo uso de la microscopía óptica convencional para evaluar el tipo e intensidad de desgaste producidos sobre los materiales en contacto, tanto en el recubrimiento como en la contraparte (Figura II.16).

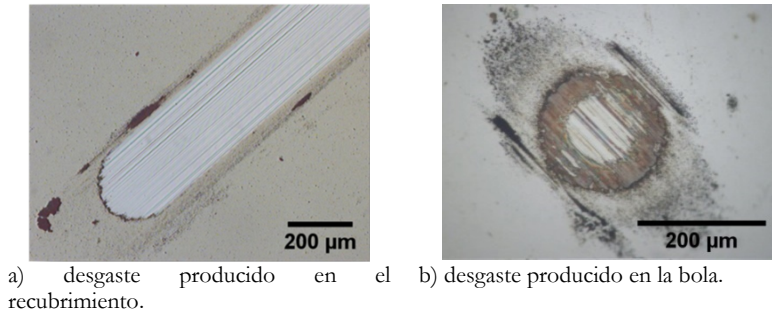


Figura II.16: desgastes típicos producidos tras un ensayo tribológico vistos al microscopio óptico.

Concretamente en el caso de los recubrimientos se obtienen microfotografías de las trazas de desgaste sobre las que se puede medir la anchura y determinar si se ha alcanzado el sustrato. En el caso de la contraparte (generalmente una bola de 100Cr6 de 6 mm de diámetro), el microscopio óptico nos permite medir el diámetro de la huella producida por el desgaste. Ésta, por norma general presenta una forma circular, y midiendo el diámetro de la misma podemos calcular el volumen del casquete esférico desgastado (Figura II.17).

$$V = \frac{\pi h^2}{3}(3r - h)$$

$$h = r \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{a}{r}\right)^2} \right]$$

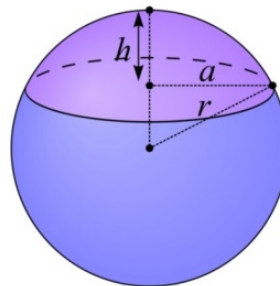


Figura II.17: volumen del casquete esférico en función del radio de la esfera y del radio del casquete.

II.3.2 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se utiliza para determinar la estructura cristalina de los materiales a estudiar. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X lo más monocromático posible sobre una muestra, e ir registrando en función del ángulo la intensidad de la señal difractada. La aparición de máximos en la señal difractada viene determinada por la ley de Bragg (esquematzada en la Figura II.18).

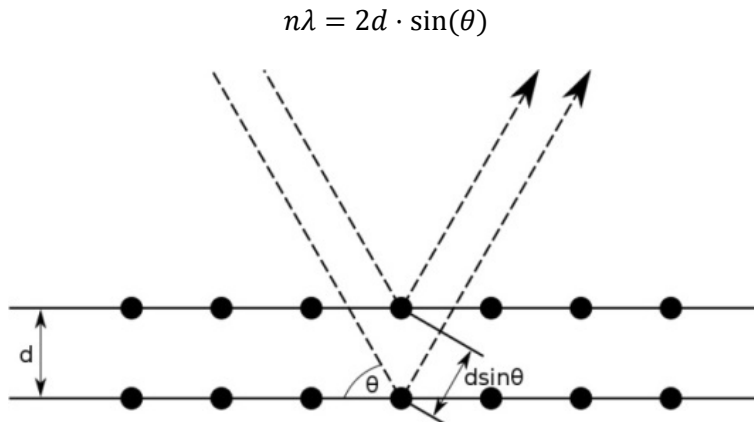


Figura II.18: difracción de Bragg correspondiente a una familia de planos

La profundidad de penetración de los rayos X se encuentra, por norma general, en el rango de 1-100 μm . Sin embargo, el espesor de un recubrimiento delgado suele ser de pocas micras, por lo que en una configuración habitual tipo Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) (Figura II.19a) apenas se obtiene señal difractada del mismo predominando la debida al sustrato. Una configuración apropiada para obtener información estructural de las capas finas mediante difracción de rayos X es la de ángulo rasante o incidencia rasante (Figura II.19b) y que consiste en hacer incidir el haz con ángulos muy pequeños respecto a la superficie del recubrimiento. Esto provoca que la distancia recorrida por el haz dentro de la capa sea notablemente mayor que en la configuración habitual, y que por tanto, la mayor parte de la difracción se produzca en el interior del recubrimiento, atenuando sensiblemente la contribución del sustrato.

Las medidas de difracción en modo acoplado y modo rasante (ángulos de incidencia de 1 y 5 $^\circ$) se hicieron en un difractómetro Siemens D5000 con una geometría de haz paralelo usando la línea de emisión K_α del cobre. Las condiciones que se utilizaron fueron 0.02 $^\circ$ (2θ) de paso para el ángulo, y 10 s de adquisición por punto.

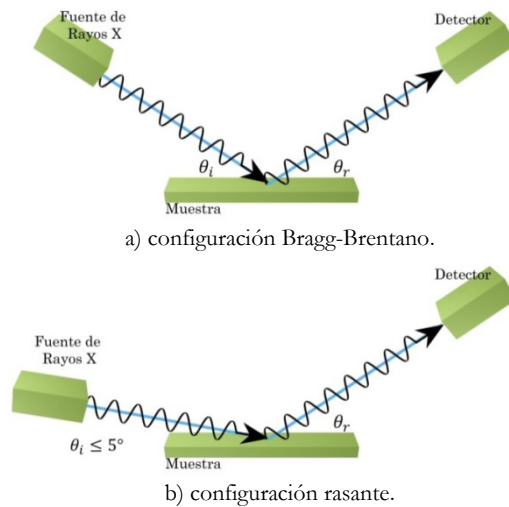


Figura II.19: configuraciones del difractor de rayos X.

II.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite obtener información topográfica y composicional de los recubrimientos. En un microscopio electrónico de barrido un haz de electrones, con energías en el rango de 1 kV a 20 kV dependiendo del voltaje de aceleración aplicado, pasa a través de las lentes condensadoras y de la lente de objetivo, y es enfocado y desplazado sistemáticamente (barrido) a lo largo de la superficie de la muestra por las bobinas de barrido. La interacción entre el haz de electrones y la muestra produce varios tipos de emisiones que son capturadas en cada punto por diferentes detectores. Estas señales se usan para modular la intensidad en una pantalla de visión, donde se forma la imagen (Figura II.20a).

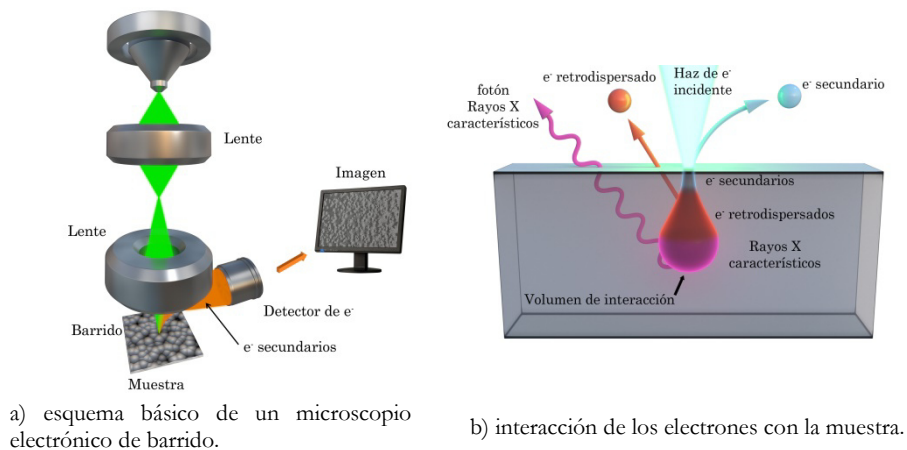


Figura II.20: principios de la microscopía electrónica de barrido.

Las interacciones inelásticas del haz de electrones con la muestra causa la expulsión de electrones de los átomos. A los electrones expulsados con energías por debajo de los 50 eV se les conoce como secundarios (SE) (Figura II.20b). Estos electrones, al tener baja energía, vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes pudiendo escapar de la muestra tan solo aquéllos generados cerca de la superficie. Por este motivo, las imágenes formadas con estos electrones dan información topológica de la muestra (Figura II.21). La resolución que se obtiene en estas imágenes oscila entre 50 y 20 Å, aunque se pueden conseguir resoluciones por debajo del nanómetro gracias al empleo de fuentes de electrones de emisión de campo (FEG).

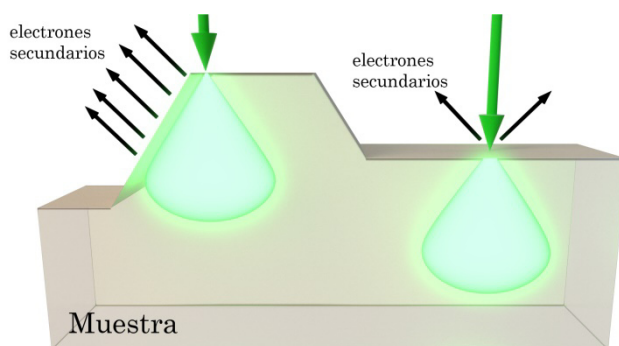


Figura II.21: dependencia de la emisión de electrones secundarios en función de la topografía.

Una fracción de los electrones del haz incidente puede ser retrodispersada por los núcleos atómicos de la muestra y abandonar el material como electrones retrodispersados (BSE) (Figura II.20b). Por convenio se consideran BSE aquellos electrones con energía entre 50 eV y la energía del haz incidente. La intensidad de los electrones retrodispersados depende del número atómico promedio de la muestra pues elementos más pesados producirán más electrones retrodispersados. Esta particularidad es muy útil en el microscopio de barrido ya que las fases con mayor número atómico Z aparecen más brillantes en las micrografías que aquellas de menor número atómico, obteniéndose así información de variaciones de composición en la muestra, véase como ejemplo la imagen de la Figura II.22.

En el presente trabajo se utilizó un microscopio SEM de alta resolución modelo Hitachi S4800, equipado con un cañón de emisión de campo y un detector XEDS modelo XFlash 4100 de Bruker. Para el análisis topográfico de las muestras se utilizó un voltaje de aceleración de 2 kV mientras que para los análisis químicos fue de 20 kV.

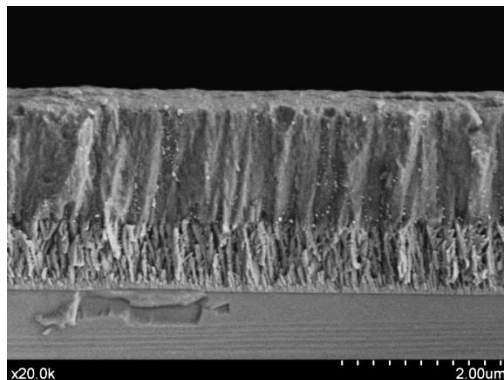


Figura II.22: imagen SEM de electrones retrodispersados en sección transversal de un recubrimiento de carbono con plata depositado sobre silicio. Los puntos más brillantes son partículas de Ag.

II.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Debido a la complejidad estructural y composicional de algunos de los recubrimientos estudiados en esta memoria, la caracterización nanoestructural y nanoanalítica ha requerido el empleo simultáneo de una amplia batería de técnicas experimentales, basadas en la microscopía electrónica de transmisión. Para la caracterización nanoestructural se combinaron imágenes convencionales de TEM, con imágenes de alta resolución (HRTEM) y de campo oscuro a alto ángulo (HAADF). Por otro lado la caracterización nanoanalítica se ha llevado a cabo combinado las técnicas de adquisición de imagen (TEM, HAADF) con las técnicas espectroscópicas: espectroscopía de pérdida de energía de los electrones y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (XEDS).

En un microscopio electrónico de transmisión los electrones acelerados se hacen incidir sobre una muestra suficientemente delgada (<100 nm) que permite el paso de los mismos a su través [Williams 1996]. En la Figura II.23 se muestra una foto de un microscopio electrónico de transmisión y un esquema de sus componentes principales que pasamos a describir a continuación:

- Un cañón de electrones: cuya función es la producción de electrones incidentes y su aceleración a la tensión de trabajo (desde 80 kV a 400 kV).
- Lente condensadora: controla el tamaño del haz así como el ángulo de incidencia de éste sobre la muestra.
- Aperturas condensadoras: limitan el número de electrones y el ángulo de incidencia sobre la muestra.

- Lente objetivo: forma la imagen y el patrón de difracción.
- Aperturas de objetivo: seleccionan los electrones que van a formar la imagen una vez atraviesan la muestra.
- Aperturas para seleccionar un área de la que obtener la difracción.
- Lente intermedia: cuya función es llevar al plano imagen el patrón de difracción o la imagen de la muestra.
- Lente proyectora: encargada de la magnificación de la imagen y de la difracción.
- Pantalla fluorescente o cámara CCD donde se observa la imagen generada.

Todo los elementos anteriormente descritos se encuentran en el interior de una columna que se encuentra en vacío para evitar que los electrones interactúen con las moléculas del aire y sean dispersados.

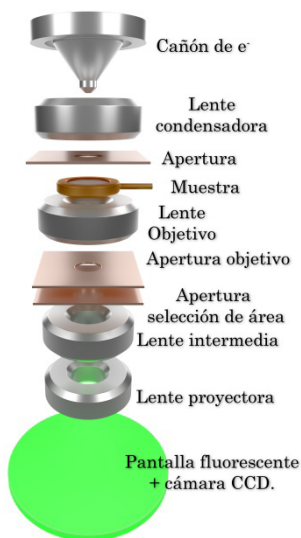


Figura II.23: esquema general y fotografía de un microscopio electrónico de transmisión.

Al igual que en un microscopio óptico, la teoría de Abbe [Van Tendeloo et al. 2012] describe la formación de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión. Cuando sobre una muestra delgada se hace incidir un frente de onda plano, la función de onda a la salida de la misma es suma de una componente transmitida y otras componentes dispersadas a causa de su interacción con la muestra. La lente objetivo focaliza las componentes transmitida y dispersada en su plano focal trasero, formándose en dicho plano un diagrama de difracción de Fraunhofer, (que se corresponde con la transformada de Fourier de la función de onda a la salida de la muestra) (Figura II.24). Mediante una serie de lentes intermedias, se obtiene la transformada inversa de Fourier que devuelve al plano

imagen (pantalla de visión o cámara CCD donde se forma la imagen) la función de onda inicial, modificada por el sistema de lentes.

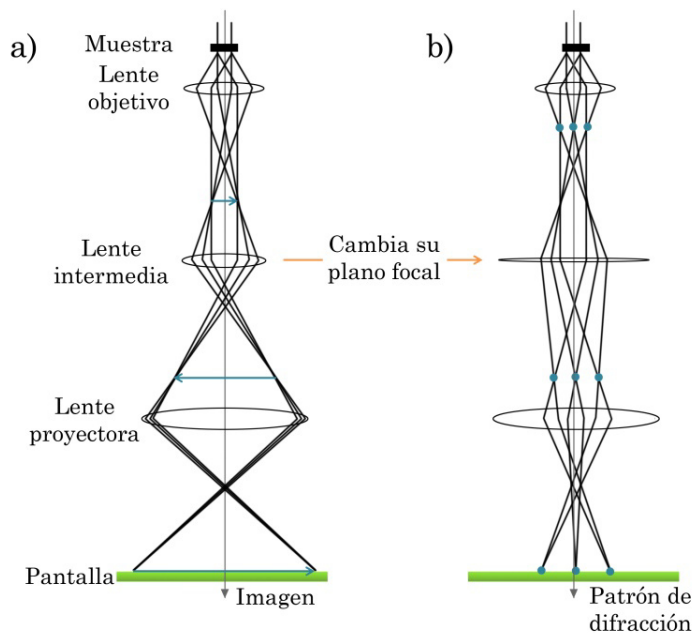


Figura II.24: formación de la imagen (a) y del diagrama de difracción (b).

Mediante el uso de aperturas posicionadas en el plano focal trasero de la lente objetiva (aperturas de objetivo) es posible seleccionar el haz que formará la imagen, obteniéndose dos modos de generar la imagen:

Campo claro o (BFTEM)

Si con la apertura se seleccionan los electrones pertenecientes al haz transmitido, sin sufrir dispersión, se obtienen imágenes en modo campo claro (BFTEM, Figura II.25a), en las que la distribución de intensidades proporciona información de las diferencias de masa-espesor y/o de orientación, ésta última, en caso de muestras cristalinas.

Campo oscuro o (DFTEM)

Si la apertura selecciona haces difractados por la muestra, la imagen generada es de campo oscuro (DFTEM) (Figura II.25b y c). En este caso, la información proporcionada es de carácter estructural, ya que ésta se forma por aquellas estructuras (cristales o dominios cristalinos) que han producido la difracción del haz.

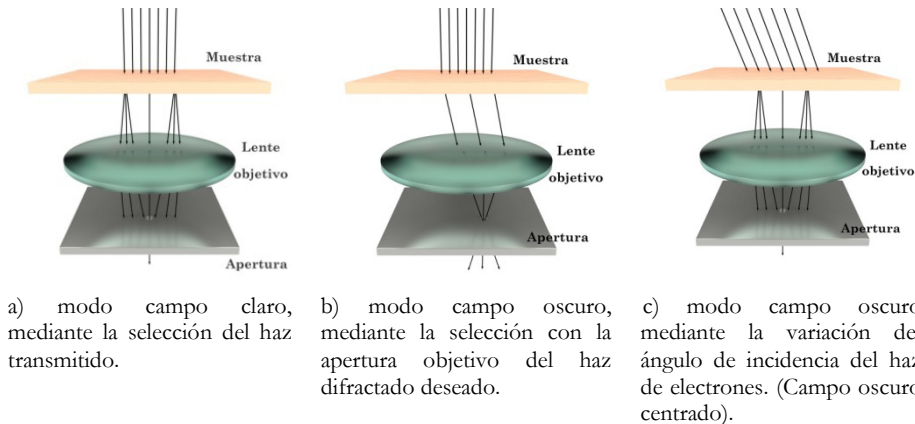


Figura II.25: formación de las imágenes de campo claro y campo oscuro.

II.3.4.1 Difracción de electrones

Cuando los electrones inciden sobre la muestra, éstos pueden ser difractados por la muestra en el caso de que sea cristalina. Dichos haces difractados son focalizados por la lente objetivo en su plano focal trasero formando un diagrama de difracción, que posteriormente es amplificado por las lentes proyectoras. En el caso de que se desee obtener el diagrama de difracción de una zona determinada de la muestra, el microscopio dispone de una serie de aperturas (situadas en el plano imagen) que permiten seleccionar un área de la muestra y obtener la difracción de dicha área. La obtención del diagrama de difracción mediante este método se conoce como difracción de electrones de área seleccionada.

En el caso de que el elemento difractor sea un monocristal (que ocupe toda el área seleccionada) el diagrama de difracción presentará un patrón de puntos (Figura II.26a). Sin embargo, en el caso de que el área seleccionada presente fases cristalinas orientadas al azar, el diagrama de difracción aparecerá como anillos concéntricos en torno al haz transmitido (Figura II.26b).

La ley de Bragg en un microscopio electrónico (Figura II.26c) viene dada por:

$$Rd = \lambda L$$

donde

- R es el radio de los anillos de difracción.
- L es la distancia entre la muestra y la pantalla de visión o cámara CCD (longitud de cámara).
- λ es la longitud de onda asociada al electrón.
- d corresponde al espaciado interplanar.

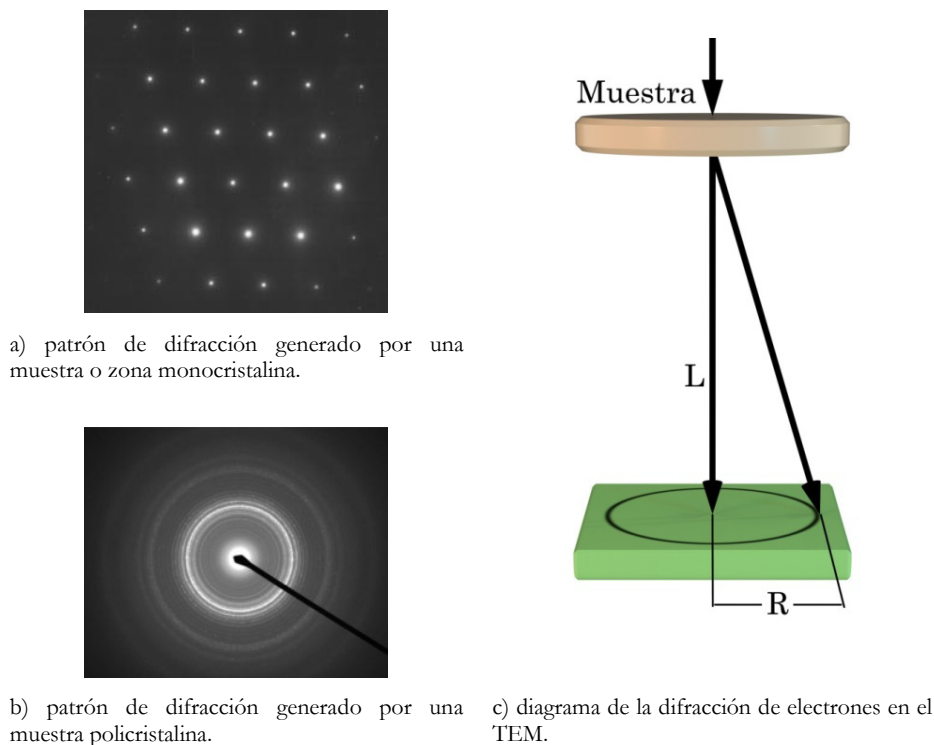


Figura II.26: difracción de electrones en el TEM.

Los valores de la longitud de cámara y la longitud de onda asociada a los electrones incidentes son parámetros conocidos (constante de cámara), por lo que midiendo los diámetros de los anillos se puede obtener los espaciados interplanares correspondiente a la fase cristalina presente en la zona analizada. La comparación con los valores teóricos u obtenidos mediante el estudio de patrones permite la identificación de las fases cristalinas.

Por otro lado, mediante el procesado de imágenes de alta resolución se pueden obtener diagramas de difracción de zonas muy concretas de la muestra. Para ello, es necesario seleccionar la zona de la imagen de interés y obtener la transformada de Fourier de dicha zona. Mediante dicha operación obtendremos el espectro de frecuencias espaciales de aquellos patrones repetitivos que existan en el área seleccionada, que también proporciona información de los espaciados interplanares.

II.3.4.2 Microscopía electrónica de alta resolución en transmisión (HRTEM)

La microscopía electrónica de alta resolución proporciona información sobre la estructura de una muestra cristalina a escala atómica. Las imágenes son patrones de interferencia formados por la interacción de cada uno de los haces usados para formar la imagen (el haz transmitido y los haces difractados seleccionados). Si el material es cristalino la imagen formada presenta periodicidades en sus contrastes que corresponden a aquéllos debidos a los planos (hkl) de su estructura. En condiciones particulares tanto de la muestra como del registro, cuando el cristal está perfectamente orientado con respecto al haz incidente, se puede interpretar la imagen de alta resolución en términos de una proyección de columnas atómicas paralelas al haz incidente.

Para registrar imágenes con resolución atómica es necesario satisfacer las siguientes condiciones:

- 1) El cristal debe estar orientado de forma que el haz de electrones sea paralelo a las columnas atómicas.
- 2) La resolución del microscopio debe ser la adecuada para poder resolver las distancias interatómicas del material a analizar.

La resolución obtenida en un microscopio depende del voltaje de aceleración comunicado a los electrones y del coeficiente de aberración esférica de la lente objetivo “Cs” y viene dada por:

$$R = C_s^{1/4} \lambda^{3/4}$$

donde λ es la longitud de onda de los electrones.

II.3.4.3 Microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM): imágenes HAADF o de contraste en Z

La caracterización estructural de materiales, mediante microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM) resulta complementaria a la microscopía TEM y presenta una elevada versatilidad. Los microscopios STEM se caracterizan por formar una sonda de electrones convergentes de dimensiones reducidas (0.5-1 nm de diámetro en los microscopios convencionales y $<1\text{\AA}$ en los microscopios corregidos en sonda), y de una elevada intensidad (0.15-0.20 nA). En este modo de trabajo la formación de las imágenes es totalmente distinta a la descrita en HRTEM. En un microscopio STEM, a través de las bobinas de barrido, la sonda barre la muestra y la intensidad de la señal producida por la muestra es registrada directamente en un detector. La imagen no es otra cosa que el mapa de

distribución de la intensidad de la señal elegida en el plano XY. Una de las ventajas de este sistema es la ausencia de lentes después de la muestra, por lo que la intensidad de la señal es independiente de la magnificación empleada. Más aún, es posible adquirir simultáneamente diversos tipos de señales (Figura II.27): La señal de campo brillante (BF, Bright Field) que corresponde a los electrones que atraviesan la muestra sin desviación apreciable. La señal anular de campo oscuro (ADF, Annular Dark Field), correspondiente a los electrones que sufren dispersión a bajo ángulo, y por último la señal HAADF, que corresponde a aquellos electrones que interactúan con el potencial del núcleo atómico y son dispersados a alto ángulo, formando imágenes que se denominan imágenes HAADF o Contraste Z. Esta señal se caracteriza porque su intensidad es proporcional a la composición, al espesor y a la densidad del material. Podemos considerar que la intensidad HAADF es aproximadamente proporcional al número atómico (Z) elevado al cuadrado:

$$I_{\text{HAADF}} \propto Z^2$$

Este tipo de imágenes, nos permite relacionar las diferentes intensidades presentes en la imagen con los elementos químicos que constituyen el material a estudio.

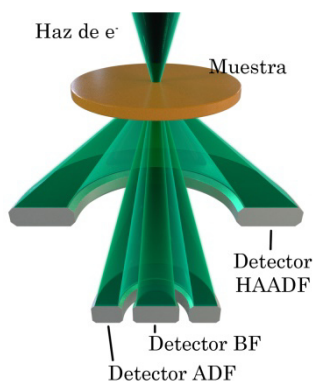


Figura II.27: posición de los diferentes detectores en un microscopio STEM

II.3.5 Espectroscopía de dispersión en energía de rayos X (XEDS)

Como se ha visto anteriormente, tanto en un microscopio SEM como en un TEM, las muestras son bombardeadas por un haz de electrones que es capaz de ionizar los átomos presentes en éstas. Estos átomos tienden a volver a su estado fundamental mediante la emisión de fotones de rayos X cuya energía corresponde a la diferencia entre niveles electrónicos, la cual es característica del

átomo que la emite. Un análisis de la energía de estos fotones nos permitirá obtener la composición elemental de la muestra.

II.3.6 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS)

La espectroscopía EELS proporciona una gran variedad de información estructural y química de pequeños volúmenes de una muestra: composición elemental, estructura electrónica (tipo de enlace y estado de oxidación), distribución de los átomos más próximos (tipo de átomo y distancias), así como información local de propiedades físicas (ópticas, mecánicas, etc.), con una resolución lateral que puede llegar hasta el nivel atómico. Esta información resulta del análisis de la pérdida de energía sufrida por los electrones del haz incidente por interacciones inelásticas con los átomos de la muestra.

Una vez el haz de electrones atraviesa la muestra, éste es conducido hacia un prisma magnético cuya función es dispersar los electrones según su energía cinética y enfocarlos en distintos puntos de un plano para formar el espectro de pérdidas de energía. En la Figura II.28 se puede ver un esquema de la acción del prisma magnético así como una representación esquemática de los componentes básicos de un espectrómetro de pérdida de energía.

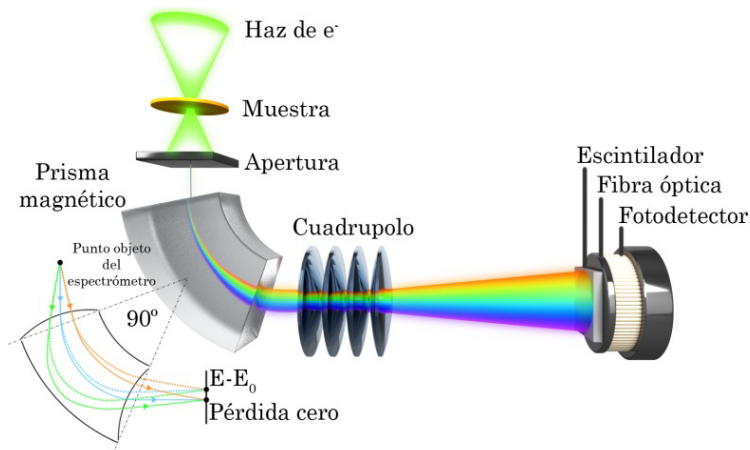


Figura II.28: esquemas de la acción de dispersión y focalización producida por el prisma magnético y componentes principales de un espectrómetro EELS.

En un espectro típico de pérdida de energía de los electrones se pueden diferenciar dos regiones:

- Región de baja energía o “Low-loss” (0-50 eV) (Figura II.29a): en dicha región aparece un pico muy intenso conocido como pico elástico o “zero loss” que comprende todos aquellos electrones que atraviesan la muestra sin sufrir una

pérdida considerable de energía. Seguido en intensidad se encuentra el pico/s que resulta de la excitación de plasmones (o excitaciones colectivas de los electrones de la banda de valencia). A veces a menores energías aparecen pequeños picos que se deben a transiciones interbandas.

- Región de alta energía o “Core-Loss” (>50eV) (Figura II.29b): en dicha región aparecen superpuestos a un fondo de energía continuo, discontinuidades o saltos, llamados bordes de ionización que se deben a la excitación de electrones de niveles internos. La energía umbral del borde coincide con la energía de enlace de dichos electrones y su valor es característico de cada átomo por lo que su estudio permite identificar los elementos presentes en la muestra.

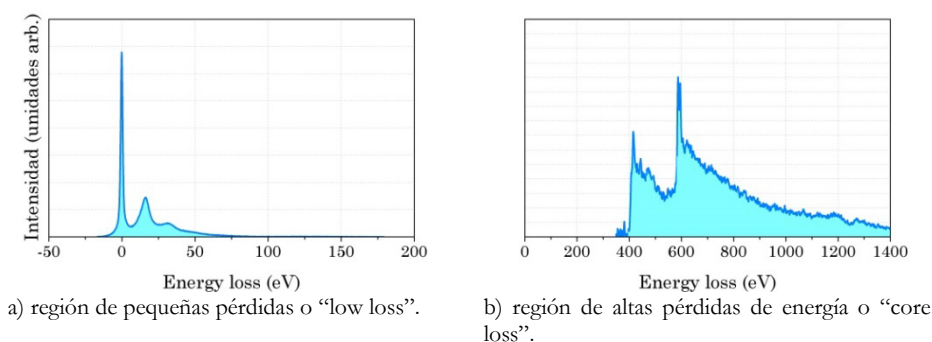


Figura II.29: regiones del espectro EELS.

Los bordes de ionización reciben la misma nomenclatura que en espectroscopía óptica: K, L, M... para $n=1, 2, 3...$ y las subcapas mediante subíndices, L_i (Tabla II.1).

Estado	Borde EELS
$1s^{1/2}$	K
$2s^{1/2}$	L_1
$2p^{1/2}$	L_2
$2p^{3/2}$	L_3
$3s^{1/2}$	M_1
$3p^{1/2}$	M_2
$3p^{3/2}$	M_3
$3d^{3/2}$	M_4

Tabla II.1: nomenclatura de los bordes de ionización EELS.

La intensidad bajo el borde de ionización se puede aproximar según la expresión:

$$I_K = N\sigma_K I$$

dónde:

- N es el número de átomos del elemento a determinar por unidad de área.

- σ_K : sección eficaz de ionización para el nivel K.
- I es la intensidad total transmitida.

Por lo que mediante esta técnica se puede obtener un resultado cuantitativo de la composición química. A efectos prácticos el valor que se calcula es el cociente entre el número de átomos de dos elementos presentes en la muestra:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A(\beta, \Delta) \sigma_B(\beta, \Delta)}{I_B(\beta, \Delta) \sigma_A(\beta, \Delta)}$$

Donde $I_A(\beta, \Delta)$ es la intensidad del borde integrada entre E_K y $E_K + \Delta$, con un ángulo de colección del espectrómetro β y $\sigma_A(\beta, \Delta)$ representa la sección eficaz parcial de dispersión inelástica para el borde considerado.

La forma del espectro en la zona próxima al borde de ionización presenta variaciones en la intensidad conocidas como estructura fina que depende de la estructura cristalina o de la estructura de bandas del compuesto. A la región comprendida desde el umbral hasta unos 50 eV por encima del mismo se la denomina estructura de pérdidas de energía de electrones en la zona cercana al umbral, ELNES (Electron Loss Near Edge Structure). Esta estructura se debe a efectos de enlace y refleja la densidad local de estados vacíos en la banda de conducción accesibles desde el nivel interno que se excita, y que cumplen las reglas de selección ópticas. Su estudio, ya sea de forma cualitativa (comparando el espectro de la muestra con el espectro de compuestos conocidos) o mediante cálculos teóricos, puede proporcionarnos información química, estructural y electrónica (tipo de enlace, estado de oxidación y geometría de coordinación) de la muestra en estudio. El análisis cualitativo de esta estructura fina se ha utilizado en el capítulo V para obtener mayor información química de los recubrimientos de CrAl(Y)N.

II.3.7 Microscopía electrónica de transmisión filtrada en energía (EFTEM)

En la técnica de microscopía electrónica de transmisión filtrada en energía, los electrones transmitidos por la muestra son dirigidos hacia un espectrómetro o filtro de imagen, que permite seleccionar los electrones de una energía determinada para formar una imagen, que se conoce como imagen espectroscópica. El espectrómetro puede estar situado bien en la columna entre las lentes proyectoras, o bien debajo de la misma (Figura II.30). Con los electrones que han perdido una cantidad de energía equivalente al borde de absorción de algún elemento químico se puede obtener una imagen correspondiente a la distribución espacial de dicho elemento en la muestra.

Usando el pico elástico se obtienen imágenes y diagramas de difracción con mayor contraste. También se pueden obtener mapas de fases químicas o del tipo de enlace de un elemento [Fernández et al. 1998] usando las pérdidas de energías características de bandas debidas a los plasmones.

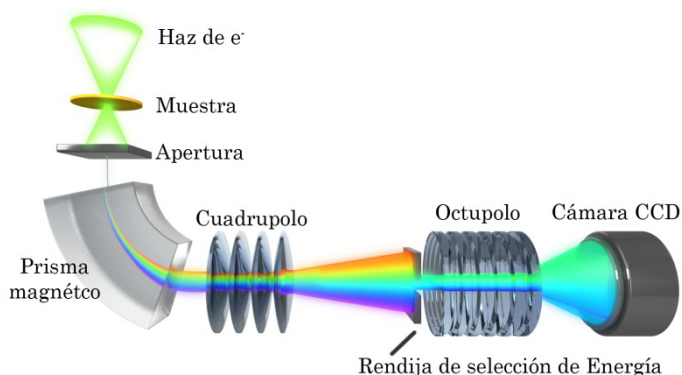


Figura II.30: esquema de un sistema para la obtención de imágenes filtradas en energía que se sitúa debajo de la columna del TEM (GIF).

En esta tesis se han obtenido mapas de distribución de elementos o mapas elementales usando esta técnica por lo que a continuación se describen brevemente los distintos procedimientos que pueden usarse para obtener estas imágenes:

- i) *La técnica de cociente entre bordes* (Jump-ratio), que requiere el registro de dos imágenes filtradas, una obtenida justo antes del borde de ionización y otra justo después. Las imágenes resultantes se dividen pixel a pixel para obtener un mapa cualitativo en el que las zonas brillantes muestran donde está presente el elemento y las zonas oscuras donde no lo está.
- ii) *El método de las tres ventanas*, requiere la obtención de tres imágenes, dos antes del borde y otra después. Con las dos primeras se calcula el fondo que posteriormente se elimina pixel a pixel de la tercera imagen. La señal en la imagen resultante es proporcional a la concentración del elemento en la muestra.
- iii) *Data-cube*: consistente en la creación de un cubo de datos 3D donde los ejes X e Y del cubo se corresponden con la información espacial mientras que la tercera dimensión es el espectro de pérdidas de energía. Este conjunto de datos se puede obtener de dos formas: usando un EFTEM donde se adquieren imágenes (entre 50 y 100 imágenes) en torno a la energía umbral, con pequeños ΔE entre las mismas (1-10 eV) (Figura II.31a) o usando un STEM, donde una sonda convergente y de tamaño muy pequeño barre la muestra y simultáneamente se

adquiriere un espectro EELS para cada punto (x,y) barrido por la sonda (Figura II.31b). El procesado posterior de la información registrada nos permitirá obtener los mapas de distribución elemental, y química, así como obtener información espectroscópica con alta resolución espacial. Esta metodología se la conoce con el nombre de “spectrum-imaging” (SI) y a las modalidades resultantes EFTEM-SI y STEM-SI, respectivamente.

En el caso del STEM-SI, si además se dispone de un espectrómetro de energías dispersivas, se podrá obtener también un cubo de datos con el espectro de XEDS en cada punto, lo que permitirá obtener información complementaria, como por ejemplo obtener mapas elementales de elementos pesados.

El programa que se usa normalmente para el procesado y análisis de espectros, imágenes y del cubo de datos es el “Digital Micrograph” de Gatan.

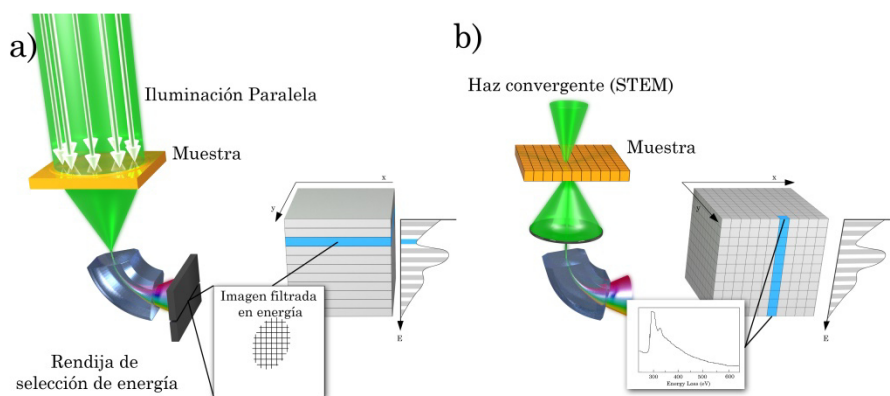


Figura II.31: data cube en modo EFTEM-SI (a) y STEM-SI (b).

Para el estudio de las muestras presentadas en este trabajo por las técnicas de microscopía electrónica de transmisión se han utilizado los siguientes instrumentos:

- Philips CM200 operando a 200 kV con un espectrómetro EELS de la compañía Gatan (modelo 766-2k). Los espectros EELS fueron adquiridos en modo difracción con un ángulo de colección de 1.45 mrad, una longitud de cámara de 470 mm y una apertura de entrada al espectrómetro de 2 mm. El procesado de los espectros EELS se realizó mediante el software Gatan EL/P.
- Jeol JEM 2010F STEM operando a 200 kV con detector HAADF y un filtro de imagen de Gatan (modelo GIF 2000). Los espectros EELS fueron medidos en modo STEM con una sonda de 0.5 nm, además, la señal HAADF fue adquirida simultáneamente en cada punto.

- Jeol JEM 3100F UHR STEM operando a 300 kV con detectores HAADF y XEDS (Oxford Instruments).
- Zeiss LIBRA 200HR con un filtro Omega en columna y una unidad STEM y detector HAADF.
- FEI Tecnai G2F30 S-Twin STEM FEG, operando a 300 kV, con una resolución puntual de 0.2 nm, equipado con un detector de HAADF de Fischione con una resolución de 0.16nm, un detector de XEDS (modelo INCA X-Max 80) y un filtro de imágenes de Gatan (modelo GIF Quantum 96).

Para el procesado y análisis de las imágenes, espectros y el cubo de datos se utilizó el software Digital Micrograph de Gatan. El Programa EjeZ desarrollado en la Universidad de Cádiz [Perez-Omil, 1994] se ha usado para simular los diagramas de difracción y determinar las fases cristalinas.

II.3.8 Preparación de muestras para microscopía electrónica de transmisión

Para poder estudiar por TEM muestras en forma de capas finas depositadas sobre sustratos se requiere un laborioso proceso de preparación que depende del tipo de corte que se quiera estudiar: planar (Figura II.32a) o transversal (Figura II.32b). En visión planar el haz de electrones incide de forma perpendicular a la superficie del recubrimiento, mientras que en visión transversal, el haz incide de forma paralela.

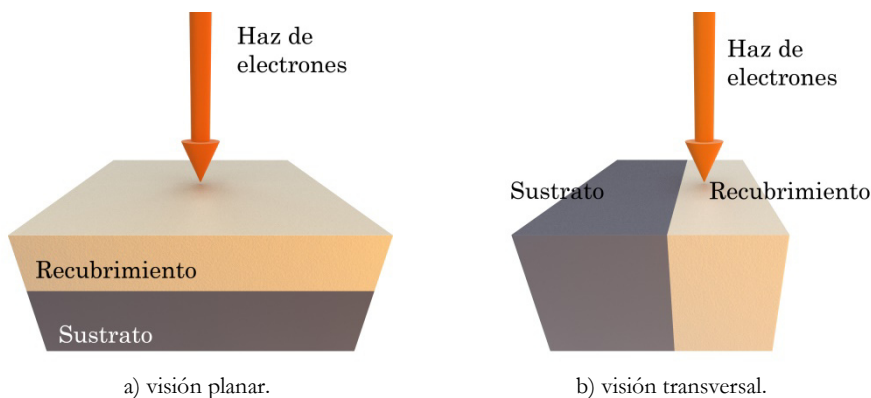


Figura II.32: modos de visión de los recubrimientos en el TEM.

Para la preparación de los recubrimientos depositados sobre sustratos de silicio, se utilizó un método convencional. El primer paso en la preparación de las muestras para visión planar consiste en rebajar el espesor del sustrato por lijado hasta unas 100 micras. A continuación, la muestra se corta mediante una

cortadora de ultrasonidos generando una pastilla circular de 3 mm de diámetro. El paso siguiente consiste en un desbastado esférico mediante un instrumento llamado “Dimple” de Gatan, de tal forma que el espesor mínimo sea unas 30 micras. Una vez terminado el desbaste esférico, la muestra se continúa adelgazando mediante bombardeo iónico (Ar^+) hasta conseguir espesores del recubrimiento transparentes al haz de electrones (Figura II.33a).

En el caso de necesitar una preparación en corte transversal la metodología general es básicamente la misma que en visión planar, aunque difiere en la preparación de la pastilla circular. Para generarla se disponen dos trozos con la zona recubierta enfrentados, a los que le añaden trozos de silicios a cada lado hasta obtener un apilamiento de unos 4 mm² y unos 1 o 2 mm de espesor. A partir de este punto el proceso de rebaje de espesor es idéntico a la preparación de muestras para visión planar. La diferencia reside en que el adelgazamiento por medios mecánicos e iónicos se realiza por ambas caras (Figura II.33b).

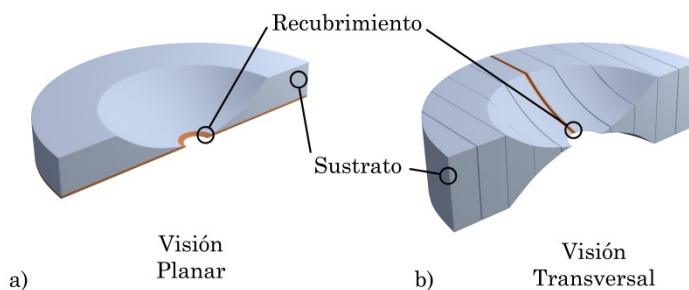


Figura II.33: esquema de la preparación de las muestras TEM para visión planar (a) o visión transversal (b).

a) *Haz de iones focalizados (“Focused Ion Beam”, FIB)*

Para la preparación de las secciones transversales de los recubrimientos de CrAlYN depositados sobre aceros, antes y después del calentamiento, y para el adelgazamiento de las muestras de WSe_x en la zona de interés después del ensayo de fricción se ha usado un microscopio de haz de iones focalizado (Focused Ion Beam, FIB). Este equipo es un instrumento que permite el micro-nano mecanizado de muestras y la preparación de secciones electro-transparentes de una muestra (lamelas) para su análisis por microscopía electrónica de transmisión. En concreto el equipo usado dispone de dos haces de partículas: electrones e iones (Dual Beam). El haz de electrones, al igual que en un SEM convencional, proporciona una imagen de la muestra, mientras que el haz de iones produce un desbastado de la misma.

Para el adelgazamiento de las muestras estudiadas en este trabajo se han utilizado los siguientes instrumentos:

- Preparación convencional (planar/transversal): tras la fase de pulido mecánico se usó un adelgazador iónico (bombardeo con Ar^+) de la marca Fischione Instruments modelo 1010.
- Preparación FIB: se utilizó un equipo Dual-Beam Helios del INA-LMA (Zaragoza).

II.3.9 Microsonda electrónica de barrido

La microsonda electrónica de barrido (EPMA) es básicamente un microscopio electrónico de barrido pero especialmente dedicado, no al estudio de la topografía de la muestra, sino a la composición química de la misma. Con esta técnica se obtiene una mejora de la resolución espectral con respecto a la sonda de fluorescencia XEDS utilizada en la mayoría de los microscopios SEM, lo que permite diferenciar bien las señales de los elementos más ligeros (oxígeno, carbono, nitrógeno, etc.).

En los análisis por microsonda de rayos X la selección espectral se realiza por dispersión de longitudes de onda. Se utiliza un cristal difractor que actúa como un monocromador seleccionando una longitud de onda cada vez, dependiendo del ángulo de incidencia de los rayos X. Normalmente las microsondas electrónicas poseen más de dos espectrómetros de rayos-X y un control preciso de los movimientos para localizar las coordenadas concretas de puntos previamente almacenados. Las muestras se disponen siempre perpendiculares al haz incidente. Todo ello hace que con la microsonda electrónica se consigan análisis cuantitativos más precisos que con la microscopía electrónica de barrido con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X.

Para realizar las medidas de composición química de las muestras (en visión planar) mediante EPMA se utilizó un JEOL JXA-8200 a 15kV.

II.3.10 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es un tipo de espectroscopía vibracional que comprende desde los 100 a los 10.000 cm^{-1} . El origen de los espectros Raman se encuentra en la polarización electrónica inducida en un sistema por efecto de radiación ultravioleta, visible o infrarrojo cercano que produce cambios en los modos vibracionales. Si sobre una molécula se hace incidir un haz de radiación electromagnética monocromática, una parte pequeña se dispersa de forma inelástica frente a la componente mayoritaria que lo hace de forma elástica (dispersión Rayleigh). La luz dispersada de forma inelástica sufre

desplazamientos de frecuencia ($\Delta\omega$) iguales a las frecuencias de los modos normales de vibración en el material. Normalmente se mide sólo el espectro Raman Stokes que ocurre cuando un fotón incidente genera una vibración en el material (fonón) y un fotón dispersado con la energía sobrante. Si la molécula ya estaba en un estado vibracional excitado, la dispersión Raman se denomina dispersión Raman anti-Stokes (Figura II.34).

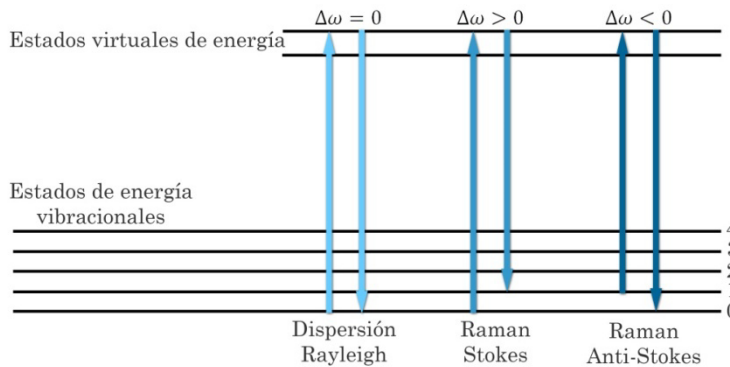


Figura II.34: esquema de transiciones energéticas Raman.

Por tanto, la espectroscopía Raman es una espectroscopía vibracional que complementa a la de infrarrojos, ya que mientras que en IR activamos modos de vibración que cambian el momento dipolar, en Raman se activan aquellos modos que impliquen un cambio en el potencial molecular de polarización o cantidad de deformación de la nube electrónica. Por ejemplo, para el modo de vibración mostrado en la Figura II.35a, la variación de momento dipolar es cero al mantenerse la simetría del sistema y por lo tanto, no será detectable mediante espectroscopía de infrarrojos; por el contrario, sí que será visible por Raman al modificarse la polarizabilidad de la molécula. En Figura II.35b se representa una situación opuesta.

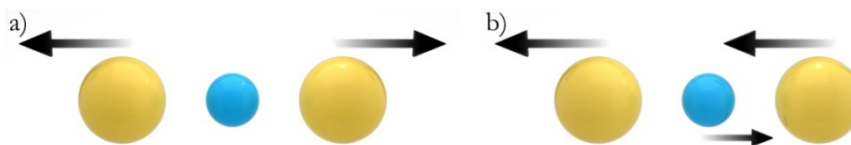


Figura II.35: ejemplos de modos vibracionales.

La espectroscopía Raman es especialmente útil para el estudio de los recubrimientos basados en carbono. En el capítulo IV dedicado a las capas de carbono dopadas con plata se presentará un estudio detallado del análisis de la estructura de enlace por esta técnica.

Las medidas que se presentan en este trabajo se realizaron con un espectrómetro LabRAM (Horiba Jobin Yvon) (Figura II.36) dotado de un láser He-Ne (532 nm) a potencias reducidas de 2.5 mW (por el uso de filtros) en el rango 100-2000 cm^{-1} .



Figura II.36: espectrómetro Raman utilizado.

II.3.11 Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS).

Esta técnica se fundamenta en hacer incidir un haz de fotones de rayos X de energía conocida sobre una muestra y la posterior detección de los electrones emitidos en función de su energía cinética. Los fotones incidentes tienen energía suficiente para arrancar electrones de niveles internos del átomo (E_B) y de comunicarles cierta cantidad de energía cinética (E_C). Puesto que la energía se conserva, tenemos que:

$$E_B = h\nu - E_C$$

De esta forma, si a la energía de los fotones incidentes le restamos la energía cinética del electrón capturado, estamos obteniendo la energía de ligadura de dicho electrón. Es decir, conseguimos información de la estructura electrónica del átomo estudiado, y puesto que dicha estructura es particular de cada elemento químico, podemos obtener la composición química de la muestra.

Por otro lado, aunque la penetración de los fotones incidentes es elevada, el recorrido libre medio de los electrones excitados es muy pequeño. Esto condiciona que únicamente los electrones más superficiales consiguen salir de la muestra y llegar al detector. El espesor analizado equivale aproximadamente a tres veces el recorrido libre medio, lo que posiciona esta técnica como eminentemente superficial y muy sensible a las especies adsorbidas o compuestos contaminantes en la superficie. Para evitar la interferencia de los compuestos de contaminación (C y O principalmente) se puede realizar una limpieza previa de la superficie mediante el bombardeo con iones Ar^+ aunque como veremos más

adelante en este trabajo con las muestras basadas en WSe_2 corremos el riesgo de inducir modificaciones en la composición del material a estudiar.

Las medidas de XPS realizadas en este trabajo fueron llevadas a cabo en un equipo Thermo Scientific K-Alpha ESCA, equipado con una fuente de rayos X, de aluminio monocromática $\text{K}_{\alpha 1,2}$ (1486.6 eV). La neutralización de la carga en la superficie de las muestras se realizó utilizando un cañón de electrones de baja energía (0-14 eV). Los fotoelectrones fueron recolectados con el detector a 90° respecto a la superficie de las muestras. Las medidas se realizaron con el analizador en modo de energía constante, con 100 eV de paso de energía para las adquisiciones generales y de 20 eV para las adquisiciones de mayor resolución. La referencia para la corrección de los efectos de carga se llevó a cabo estableciendo la energía de enlace del pico de fotoemisión del C 1s debida a la contaminación superficial en 285.0 eV. La composición química se determinó realizando una sustracción del fondo tipo Shirley y usando los datos de secciones eficaces de la librería de Scofield. En algunos casos se realizó una limpieza superficial mediante bombardeo de iones Ar^+ con un voltaje de aceleración de 1 kV durante 60 s.

II.3.12 Espectroscopía óptica de emisión mediante descarga luminiscente (GD-OES).

Mediante esta técnica es posible obtener un perfil de concentración en profundidad de la muestra. Para ello se analiza la luz emitida por un plasma formado a partir de especies excitadas de la muestra.

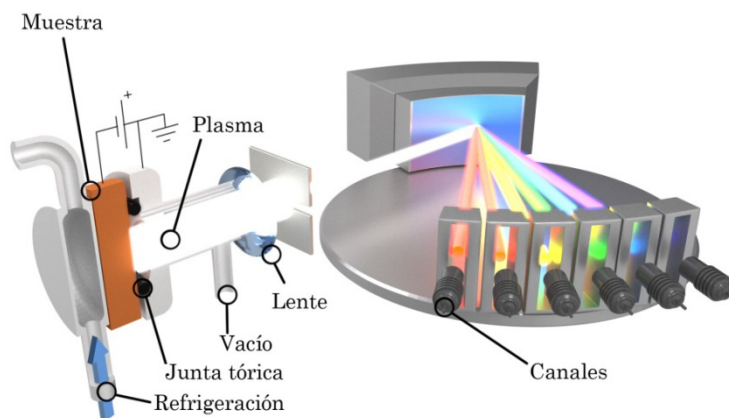


Figura II.37: esquema de los componentes de un equipo de GD-OES.

El procedimiento consiste en usar la muestra para sellar el orificio de una cavidad en la que se hace el vacío y generar un plasma tras introducir un gas inerte (típicamente Ar) a baja presión. Generalmente se hace por aplicación de una

diferencia de potencial entre la muestra (potencial <0) y las paredes de la cavidad (normalmente a tierra). Como consecuencia de esta ΔV el gas se ioniza y es acelerado hacia la muestra produciendo un bombardeo iónico. Debido a este bombardeo se produce un desbaste de la superficie y los átomos son transferidos desde ésta hacia el plasma. Estos átomos, en sus procesos de desexcitación emiten fotones con longitudes de onda características que son registradas en distintos canales (Figura II.37). La medida se realiza durante el tiempo que sea necesario, obteniéndose curvas de intensidad de luz (para cada elemento) en función del tiempo. Mediante un calibrado, estas curvas intensidad-tiempo se pueden expresar como perfiles de concentración en función del espesor de la muestra.

El instrumento utilizado fue un GD-OES de Horiba Jobin Yvon RF operando a 650 Pa, una potencia máxima reflejada de 40 W y un ánodo de 4 mm de cobre. Las longitudes de onda espectrales seleccionadas fueron 130.21 nm (O), 149.26 nm (N), 371.99 nm (Fe), 396.15 nm (Al), 425.23 nm (Cr) y 371.03 nm (Y).

II.3.13 Espectroscopía de emisión de plasma por acoplamiento inductivo (ICP)

Mediante la espectroscopía de emisión de plasma por acoplamiento inductivo es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza y ultra-traza partiendo de muestras en disolución acuosa. La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta un sistema nebulizador donde es transformada en aerosol por medio de un gas (argón). Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización donde se genera un plasma por la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente eléctrica de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud onda. A continuación un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra.

El instrumento utilizado para realizar medidas composicionales fue un modelo "Última2" de la compañía Horiba Jobin Yvon, seleccionando una longitud de onda 328.068 nm para determinar el contenido de Ag en disolución acuosa.

II.3.14 Nanoindentación

La dureza de un material se define como la resistencia que opone a la penetración de otro cuerpo (indentador). Para evaluar dicha propiedad se estudian las huellas dejadas por las indentaciones realizadas sobre el material, controlando la carga aplicada, y con geometrías de indentador conocidas. Existen distintas escalas de dureza en función de la geometría del indentador (Tabla II.2).

Geometría indentador	Dureza obtenida
Esférica	Brinell
Pirámide base cuadrada	Vickers
Pirámide base rómbica	Knoop
Cónica/esférica	Rockwell
Pirámide base triangular	Berkovich

Tabla II.2: tipos de dureza en función de la geometría del indentador.

La nanoindentación es la técnica apropiada para medir propiedades mecánicas en películas delgadas o superficies modificadas. Para ello se aplican cargas de muy baja intensidad (0.001-0.2N), de forma que no se produzcan penetraciones que superen el 10-15% del espesor del recubrimiento, evitando que los resultados se vean afectados por la contribución del sustrato.

En la Figura II.38 se presenta una curva de carga y descarga típica.

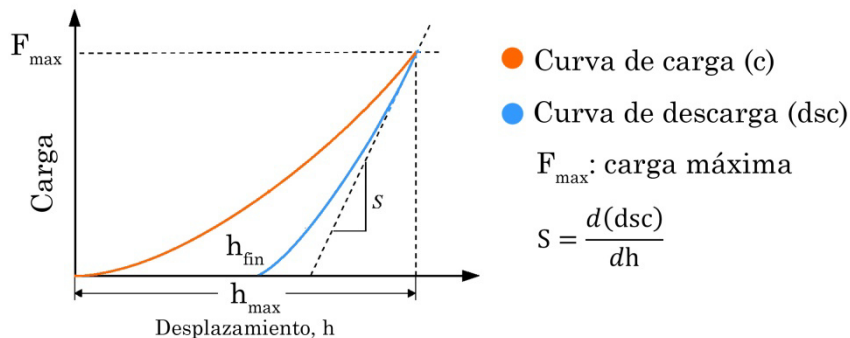


Figura II.38: curva de carga y descarga.

En esta figura se representa la penetración del indentador dentro del material (h) en función de la carga aplicada para las curvas de carga (c , en naranja) y descarga (dsc , en azul), F_{\max} representa la carga máxima, h_{\max} es la profundidad máxima de indentación y h_{fin} es la profundidad final remanente. S (rigidez) se calcula a partir de la pendiente de la curva de descarga en el punto de máxima carga. Nótese que en la mayoría de ensayos de este tipo h_{fin} no es igual a cero. Esto se debe a que

una vez superado el límite elástico del material, se produce una deformación plástica, por lo que el material no recupera su geometría inicial tras la retirada del indentador. De un ensayo de indentación se puede obtener diversa información [Bhushan 1999]:

- Dureza H: se define como la presión media bajo la punta del indentador, y se calcula como la carga máxima aplicada dividida por el área de contacto entre el indentador y la muestra.

$$H = \frac{F_{\max}}{A}$$

Dicha área se puede calcular a partir de la geometría del indentador y de la profundidad máxima (h_{\max}). Para un indentador de geometría Berkovich, esta relación viene dada por $A=24.5h^2$ [Doerner et al. 1986]. En condiciones ideales toda la punta estaría en contacto con la muestra, con lo que bastaría con sustituir el valor de h_{\max} en la expresión anterior. Sin embargo, en condiciones reales el área de contacto entre la punta y la muestra se ve reducida, debido a deformaciones elásticas laterales, cuando el indentador incrementa su penetración en el material (Figura II.39).

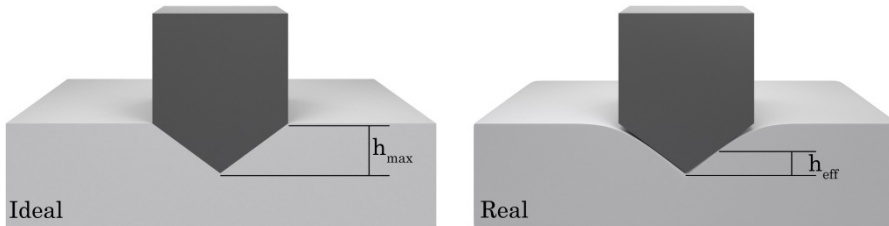


Figura II.39: diferencias entre la deformación ideal por indentación y la real.

Oliver y Pharr en 1992 desarrollaron una expresión para calcular el valor de la profundidad de contacto efectiva h_{eff} entre el indentador y la muestra:

$$h_{\text{eff}} = h_{\max} - \alpha \frac{F_{\max}}{S}$$

Donde S es la rigidez y α es un factor que depende de la geometría del indentador. Por otro lado, conviene recordar que la geometría real de la punta está ligeramente redondeada, lo que hace que haya que incluir más correcciones en el cálculo [Shih et al. 1991].

- Módulo de Young o módulo de elasticidad, E : nos da la capacidad de deformación del material bajo estudio y se calcula a partir de la pendiente de la

curva de descarga, que es donde se tiene el comportamiento elástico del material:

$$S = \frac{d(dsc)}{dh} = 2E_r \left(\frac{A}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

E_r (módulo de Young reducido) tiene en cuenta los módulos de Young y coeficientes de Poisson del material y del indentador:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_m^2}{E_m} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

Donde E_m , E_i , ν_m y ν_i son los módulos de Young y los coeficientes de Poisson del material y del indentador respectivamente. Para un indentador de diamante tenemos que $E_i=1140$ GPa y $\nu_i=0.07$. Si no se conoce el coeficiente de Poisson del material, lo que se puede obtener es su módulo de Young reducido (E_m^*).

$$E_m^* = \frac{E_m}{1 - \nu_m^2}$$

- Porcentaje de recuperación elástica (R_e): es la relación entre la profundidad recuperada de forma elástica con respecto a la penetración máxima.

$$R_e = 100 \cdot \frac{(h_{max} - h_{fin})}{h_{max}}$$

- Porcentaje de trabajo elástico (W_E): se calcula como la relación entre las áreas bajo las curvas de carga y de descarga:

$$W_E = 100 \cdot \frac{\int_{h_{fin}}^{h_{max}} dsc(h) \cdot dh}{\int_{h_{fin}}^{h_{max}} c(h) \cdot dh}$$

- Resiliencia o resistencia a la deformación plástica (R): es la capacidad de un material para ser deformado sin sufrir deformación permanente. Se calcula como una relación entre la dureza y la elasticidad del material:

$$R = \frac{H^3}{E^2}$$

Las medidas de nanoindentación se llevaron a cabo con un nanoindentador MTS II XP en modo CSM (continuous stiffness measurement) para los sistemas de WSe_2 y a-C (Ag). Todos los test se realizaron a temperatura ambiente con una punta de diamante tipo Berkovich. En el caso de los recubrimientos de CrAl(Y)N, las medidas se llevaron a cabo mediante un ultra-microdurómetro dinámico Fischerscope H100 utilizando una punta tipo Vickers y un rango de

carga de 0.4 a 10 mN (en 40 pasos) y una resolución superior a 0.02 mN. El tiempo entre pasos de carga fue 0.5 s.

Todas las medidas se llevaron a cabo en diez posiciones diferentes de la muestra y las condiciones de carga fueron tales que la penetración no excediese del 10-15% del espesor del recubrimiento, sin tener en cuenta los puntos iniciales ya que éstos se ven afectados por los defectos de la punta y rugosidad superficial. Las curvas carga-desplazamiento obtenidas se analizaron utilizando el método de Oliver y Pharr (1992) para determinar la dureza y el módulo elástico en función del desplazamiento del indentador.

II.3.15 Propiedades tribológicas

La tribología es el estudio de la fricción, lubricación y desgaste de dos cuerpos en contacto en los que existe un movimiento relativo. Es por tanto un campo de estudio que presenta gran complejidad debido a que se ven involucrados procesos a escala microscópica (reacciones químicas, micro-rugosidad superficial, micro-adhesión, etc.) y macroscópica (dureza de los materiales, temperatura, atmósfera) que determinan el desgaste y las fuerzas de fricción producidas en dicho movimiento.

II.3.15.1 Fricción

Podemos definir la fricción como la fuerza que se opone al deslizamiento de un cuerpo sobre otro (Figura II.40). Como primera aproximación, la ecuación que gobierna la fricción es:

$$F_r = \mu \cdot F_N$$

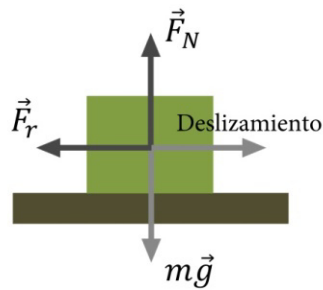


Figura II.40: descripción de fuerzas en la fricción.

Conocida como Ley de Amontons, dicha ecuación resume en realidad varias leyes de la fricción [Singer 1992]:

- i. Primera ley de Amontons: la fuerza de fricción (o rozamiento) es directamente proporcional a la carga.

- ii. Segunda ley de Amontons: la fuerza de fricción es independiente del área aparente de contacto.
- iii. Ley de la fricción de Coulomb: en caso de deslizamiento, la fricción es independiente de la velocidad de éste.

En la ecuación, F_r es la fuerza resultante del rozamiento, cuya dirección es la misma que la del desplazamiento y su sentido opuesto a éste. F_N es la normal a la superficie, y μ es el coeficiente de rozamiento, del que se pueden distinguir dos tipos: estático y dinámico. El primero es el que mide la resistencia inicial al movimiento cuando el material se encuentra estático sobre la superficie en la que descansa y el segundo se refiere a la fuerza de rozamiento cuando se inicia el movimiento.

Como hemos mencionado en párrafos anteriores, el coeficiente de rozamiento no es una propiedad intrínseca de un material ya que su valor presenta una alta dependencia con las condiciones en las que se realiza la medida, como por ejemplo:

- Temperatura del ensayo: su incremento puede afectar las propiedades mecánicas o desencadenar procesos químicos que afecten a las componentes de la fricción (adhesión, abrasión, deformación).
- Material antagonista: la fricción cambia drásticamente en función de su naturaleza: material inerte y duro (como el Al_2O_3 o el WC), o químicamente muy reactivo y blando (como el titanio o el aluminio).
- Atmósfera circundante: la presencia de oxígeno puede dar lugar a reacciones químicas de oxidación cuyos productos pueden conferir carácter lubricante o abrasivo. Asimismo, la presencia de vapor de agua puede facilitar la formación de un tercer cuerpo o capa de transferencia adherida sobre el material antagonista, modificando de nuevo las fuerzas de rozamiento.

Las tres leyes anteriormente mencionadas se formularon en base a observaciones empíricas pero no han podido ser descritas completamente a partir de modelos teóricos o matemáticos. La primera aproximación a una formulación teórica de la fricción fue desarrollada por Bowden y Tabor [Bowden y Tabor, 1950, 1964]. En dichos trabajos, el origen de las fuerzas de rozamiento se encuentra en las interacciones de carácter adhesivo que se producen entre las superficies que se encuentran en contacto. Por tanto, se puede expresar la fuerza de rozamiento como la suma de dos componentes:

$$F_r = \tau \cdot A + \rho$$

Donde τ es la tensión de cizalladura, A es área real de contacto entre las superficies y ρ corresponde a la fuerza necesaria para desplazar una determinada cantidad de material por deformación plástica (término de arado, que en régimen puramente elástico se anula).

Aunque la teoría de la adhesión debe considerarse incompleta, ya que no sirve para predecir valores reales de la fricción, en muchos casos sí que resulta útil para explicar situaciones concretas como la lubricación en la interfase por medio de capas finas. Así, si partimos de la expresión anterior, las fuerzas puestas en juego durante un proceso de fricción se pueden reducir con las siguientes estrategias (Figura II.41):

- Disminuyendo el área real de contacto mediante el uso de superficies duras.
- Reduciendo el arrastre del material por deformación plástica, mejorando sus propiedades mecánicas superficiales para hacerlo más resistente a la abrasión.
- Disminuyendo la tensión de cizalladura (τ), por ejemplo mediante una capa fina de un material blando sobre un sustrato duro que soporta la carga mientras que el recubrimiento se encarga de aliviar la tensión de cizalla. Ésta es la situación que se da en la práctica cuando se usan lubricantes sólidos inorgánicos como el grafito o el sulfuro de molibdeno. Estos recubrimientos sólidos utilizados como lubricantes son compuestos con estructura cristalina en forma laminar, donde los átomos se hallan enlazados fuertemente dentro de una capa pero con una débil interacción entre una capa y la siguiente, resultando así un valor muy bajo del esfuerzo de cizalla.

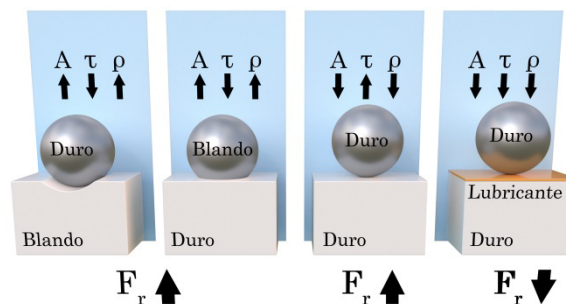


Figura II.41: tipos de contacto que se pueden dar entre dos superficies.

Por norma general, lo que determina la evolución de las fuerzas de fricción es la relación existente entre el área real de contacto y la carga aplicada sobre el cuerpo. Dicha relación puede ser descrita mediante la teoría del contacto de Hertz (1882) suponiendo una esfera de radio R sobre un plano en condiciones puramente elásticas.

No obstante, en numerosas situaciones se observa que la ley de Amontons no se cumple y el coeficiente de fricción muestra una dependencia inversamente proporcional con la carga aplicada [Bowers y Zisman, 1968, Elshafei et al., 1983]. En condiciones de contacto puramente elástico podemos considerar despreciable el término de arado ρ . El coeficiente de rozamiento lo podemos expresar de la siguiente forma:

$$\mu \cdot F_N = \tau \cdot A \rightarrow \mu = \frac{\tau \cdot A}{F_N} = \frac{\tau}{\langle P \rangle}$$

Donde $\langle P \rangle$ es la presión promedio de contacto. La cual se puede obtener una estimación aplicando la teoría de Hertz (1882) para los contactos elásticos.

Por tanto, bajo condiciones de contacto elástico, el coeficiente de rozamiento es inversamente proporcional a la presión promedio de contacto y directamente proporcional a los esfuerzos de cizalladura. En el caso de cargas aplicadas suficientemente altas, se ha reportado [Bridgeman 1936] que para los esfuerzos de cizalladura existe una dependencia lineal con la presión de contacto:

$$\tau = \tau_0 + \alpha \langle P \rangle$$

Sustituyendo en la ecuación anterior τ y $\langle P \rangle$ calculada por la teoría de Hertz para un contacto esférico sobre un plano se obtiene:

$$\mu - \alpha = \frac{\tau_0}{\langle P \rangle} = K \cdot \tau_0 \cdot F_N^{-\frac{1}{3}}$$

que muestra la dependencia del coeficiente de fricción con la carga aplicada.

II.3.15.2 Desgaste

El desgaste consiste en la erosión o pérdida de material de una superficie sólida debido a la acción de otra superficie. Puede ser de distintos tipos:

- Adhesivo: si el contacto entre ambas superficies es lo suficientemente adhesivo, cuando se inicia el desplazamiento relativo entre ambas superficies se producen microsoldaduras que cuando se rompen dan lugar a la transferencia de material entre ambas partes en contacto (Figura II.42).

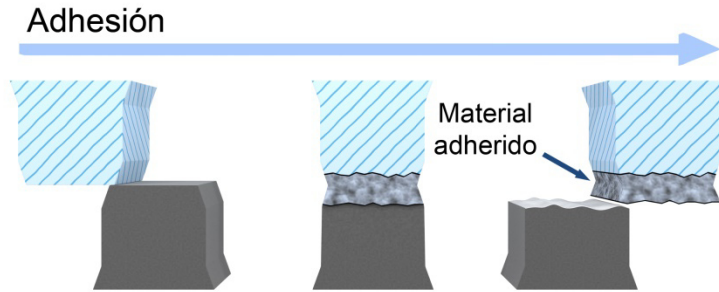


Figura II.42: desgaste adhesivo.

- Abrasivo: ocurre cuando una de las superficies del contacto es considerablemente más dura que la otra o cuando las partículas que entran en circulación dentro del contacto también lo son. A éste último caso se le conoce específicamente como desgaste abrasivo por ‘tercer cuerpo’. (Figura II.43).

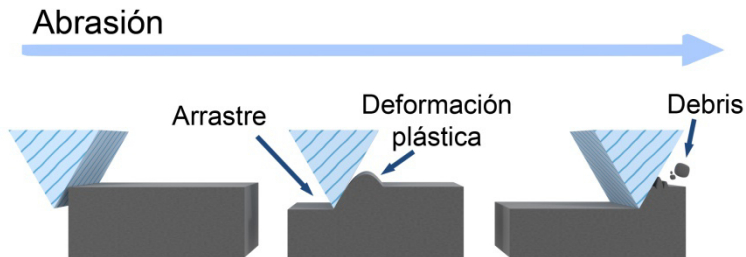


Figura II.43: desgaste abrasivo.

- Por fatiga: es el resultado de esfuerzos cíclicos muy repetitivos entre las asperezas de dos superficies en contacto. De esta manera se crean tensiones en zonas muy localizadas de la superficie, que conducen a la creación de grietas (Figura II.44). Con el tiempo, estas grietas se van propagando hasta que se produce la fractura de la pieza.

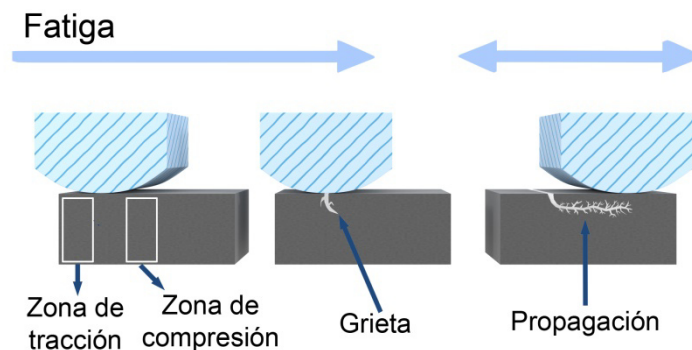


Figura II.44: desgaste por fatiga.

- **Corrosivo:** es un proceso dominado por el desarrollo de ciertas reacciones químicas en el contacto, iniciadas bajo la influencia del ambiente circundante, en combinación con factores mecánicos y de temperatura. Este tipo de desgaste se produce en dos etapas. En la primera, se produce la formación de una capa de óxidos superficial en el material (en algunos casos puede ser lubricante), que generalmente es extremadamente frágil. En la segunda, debido al movimiento relativo entre las superficies en contacto, esta capa es eliminada, dejando la superficie del material de nuevo expuesta a la acción de los agentes oxidantes y a su posterior eliminación (Figura II.45).

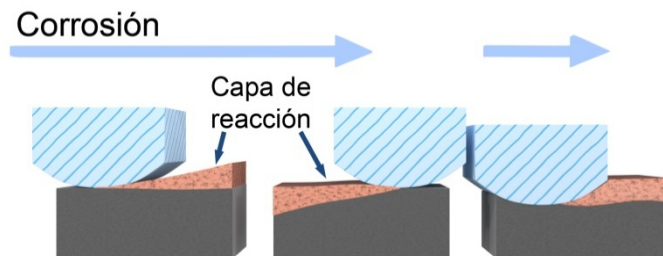


Figura II.45: desgaste por corrosión.

En la Figura II.46 se muestran fotografías que ilustran los 4 tipos de desgaste anteriormente presentados sobre componentes reales.



Figura II.46: ejemplos de desgaste.

Para la medida del coeficiente de rozamiento se utilizan tribómetros que bajo diferentes configuraciones permiten seguir su variación en función del tiempo o número de ciclos de operación. La resistencia al desgaste puede obtenerse a partir de una evaluación posterior del volumen erosionado de la muestra por medio de pesada, observación al microscopio o técnicas de perfilometría.

De entre todos los tribómetros el más popular y de uso más extendido es el denominado “*pin-on-disc*” o “*ball-on-disk*” (bola o varilla sobre disco). En la Figura II.47a se presenta una fotografía del mismo. El equipo está formado por una plataforma giratoria, de velocidad controlada, sobre la que descansa la muestra bajo ensayo. Sobre la superficie de la muestra descansa un vástago en posición excéntrica, cuyo extremo termina en una bola o una punta de un material duro sobre el que se aplica una carga por medio de una pesa. De este modo, el recorrido de la bola describe una circunferencia sobre la muestra en cada ciclo o giro de ésta. Para calcular el coeficiente de fricción, el equipo lleva un transductor de presión adosado al brazo del vástago que mide la fuerza de arrastre que la muestra ejerce sobre el propio vástago en su movimiento de giro.

Una variante del tribómetro anterior sustituye el movimiento de giro por uno de traslación bola o ‘pin’ sobre plano, “*ball o pin-on-flat*” (Figura II.47b). En este caso, el pin se desplaza de forma de vaivén, cambiando el sentido del movimiento en cada ciclo. Este tribómetro resulta muy útil cuando tenemos muestras pequeñas o de formas irregulares. Las velocidades típicas de deslizamiento son del orden de mm/s, frecuencias inferiores a 5 Hz y amplitudes de pocos milímetros.

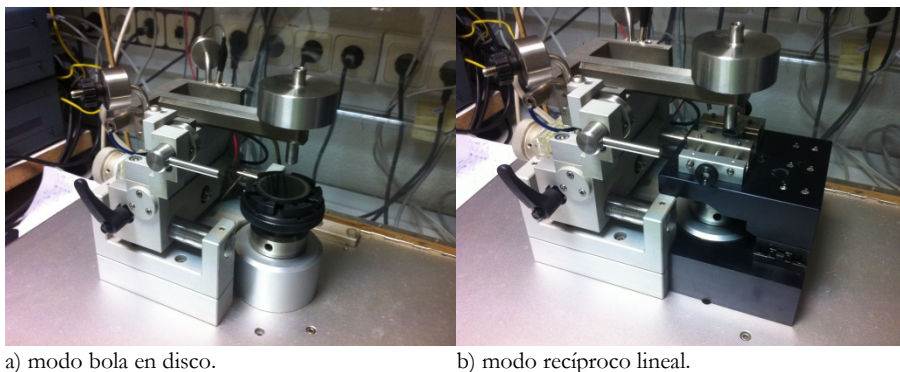


Figura II.47: modos de ensayos tribológicos.

En el presente trabajo se han utilizado los siguientes tribómetros:

- Tribómetro con módulos lineal y Pin on Disk de CSM Instruments.
- Tribómetro de atmósfera variable (CaTri desarrollado por Tekniker).

II.3.16 Perfilometría táctil

Mediante esta técnica podemos reproducir el perfil topográfico de una superficie dada gracias al desplazamiento lineal sobre la muestra de una punta de diamante

montada sobre un palpador cuyas variaciones en altura son registradas con precisión (Figura II.48). De esta forma se puede obtener información sobre la rugosidad de una superficie, el espesor de una capa depositada sobre un sustrato o la profundidad de un surco de un ensayo de desgaste.



Figura II.48: rugosímetro utilizado.

Los parámetros más comunes para caracterizar la rugosidad de una superficie son: R_a (rugosidad media aritmética), R_q (rugosidad media cuadrática), R_t (distancia máxima pico-valle en el segmento analizado), R_z (valor promedio de diferentes R_t).

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}$$

$$R_t = y_{max} - y_{min} \quad R_z = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s R_{ti}$$

Para la evaluación del desgaste producido tras los ensayos tribológicos se midieron una serie de perfiles en dirección transversal al surco (Figura II.49). De esta forma podemos realizar un cálculo del área media erosionada durante el test, que junto con la longitud de la traza nos da el valor del volumen desgastado. Para poder comparar diferentes ensayos interesa normalizar el volumen desgastado a la distancia recorrida y la carga aplicada, obteniendo de esta forma la tasa de desgaste:

$$k = \frac{V_{des} (mm^3)}{d(m) \cdot L(N)}$$

El equipo empleado en este trabajo ha sido un rugosímetro Mahr equipado con una unidad de avance PGK y un palpador MFW-250 (Figura II.48). Los perfiles se han registrado a una velocidad de palpación de 0.10 mm/s y con una distancia entre puntos de 0.5 μ m.

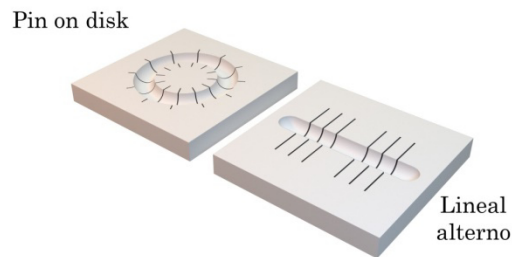


Figura II.49: esquema del barrido realizado para medir el volumen desgastado en los ensayos tribológicos.

II.3.16.1 Tensiones residuales

Cuando una película depositada sobre un sustrato se halla sujeta a tensiones residuales puede provocar una cierta curvatura sobre el sustrato, siempre que se encuentre bien adherida y que el espesor del sustrato sea suficientemente delgado. Es fácil entender que cuando las tensiones son a tracción la curvatura es de tipo cóncavo en el lado de la película, mientras que en las tensiones compresivas la curvatura es de tipo convexo (Figura II.50).

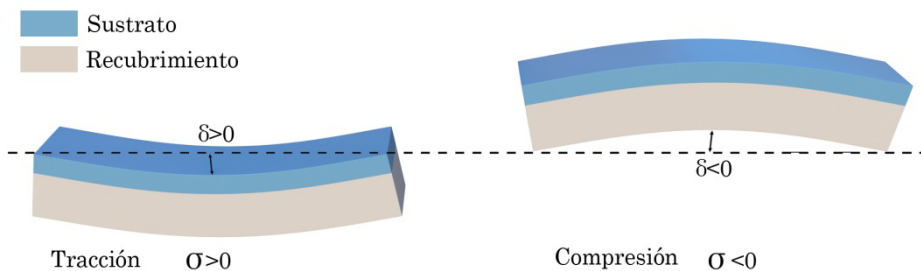


Figura II.50: curvatura del sustrato como consecuencia de las tensiones residuales en la capa depositada. Se considera: $\sigma > 0$ estrés a tracción y $\sigma < 0$ estrés a compresión.

La técnica más simple de medida de las tensiones residuales consiste en la medida de la curvatura del sustrato inducida por el recubrimiento por medio de un perfilómetro y haciendo uso de la *ecuación de Stoney*:

$$\sigma = \frac{F_T}{S} = \frac{F}{w \cdot t_f} = \frac{4}{3} \cdot \frac{E_s}{1 - \nu_s} \cdot \frac{t_s}{L^2} \cdot \delta$$

donde F_T = fuerza tangencial (asociada a la tensión residual de la capa), S = área de la sección transversal de la película = anchura (w) · espesor (t_f), E_s = módulo elástico del sustrato, ν_s = coeficiente de Poisson del sustrato, L = longitud del sustrato, t_s = espesor del sustrato y δ = curvatura del sustrato. Para poder calcular correctamente la tensión residual, la relación entre el espesor del sustrato

y el recubrimiento debe ser muy alta (superior a 50), realizar medidas con longitudes largas, trabajar con sustratos plano-paralelos y baja rugosidad superficial. En la práctica se usan trozos rectangulares de silicio monocristalino (100) de unas 500 micras de espesor para registrar los perfiles y comparar con el del sustrato sin recubrir.

II.3.17 Perfilometría óptica

La técnica de perfilometría óptica de tipo interferométrica es una técnica de no contacto y de alta resolución para obtener imágenes 2D y 3D de la superficie de la muestra. Utiliza una fuente de luz blanca tipo LED que pasa a través de una serie de lentes caracterizadas por un elevado grado de aberración cromática. El índice de refracción de las lentes cambia por tanto el plano focal para cada longitud de onda, creando el rango de medida. Cuando la superficie objeto de estudio se encuentra dentro de dicho rango, una longitud de onda se encontrará en foco mientras que el resto se encontrarán fuera de foco.

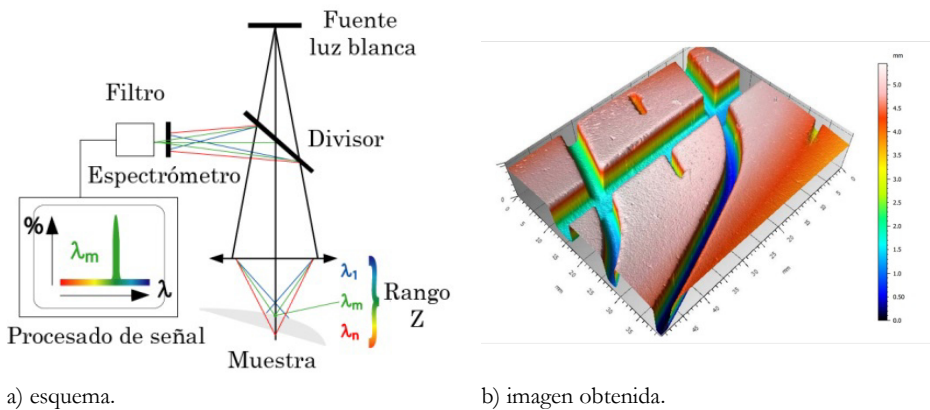


Figura II.51: esquema e imagen generada por un perfilómetro óptico.

La luz reflejada es dirigida hacia un espectrómetro y un analizador detecta la longitud de onda con mayor intensidad, la cual corresponde a aquella que se encuentra en foco sobre la superficie de la muestra. Al encontrarse tabulados los planos focales de cada longitud de onda es posible reproducir la topografía de la muestra. Las características de este sistema lo convierten en una potente herramienta para la caracterización y cuantificación de la rugosidad en superficies, medida de alturas, dimensiones críticas, y otras características topográficas con una extraordinaria precisión y exactitud. Por el contrario, suele presentar elevados tiempos de adquisición y para determinados materiales puede reproducir erróneamente la superficie.

El equipo usado en esta tesis es un microscopio interferométrico NT 1100 de Wyko del servicio de Nanotecnología y Análisis de Superficies de la Universidad de Vigo.

II.3.18 Propiedades bactericidas

II.3.18.1 Test del halo

También conocido como test de Kirby-Bauer. Es muy utilizado clínicamente para el estudio de la efectividad de los antibióticos y la habilidad de sólidos para inhibir el crecimiento microbiano por su rapidez y simplicidad aunque es meramente cualitativo.

Espécimen	Medio nutritivo	Tiempo de cultivo	Temperatura	Número de bacterias (ufc/ml)
Escherichia Coli K12	LB Lennox	Toda la noche	37 °C	$2 \cdot 10^9$

Tabla II.3: espécimen utilizado y condiciones de crecimiento para los ensayos de acción bactericida.

Para realizarlo se realiza un cultivo de bacterias (típicamente E. Coli) durante toda la noche (a 37 °C y 200 r.p.m.) sobre un medio de cultivo LB Lennox. Con estas condiciones se consiguen unas $2 \cdot 10^9$ ufc/ml (*ufc*, unidades formadoras de colonias) (Tabla II.3).

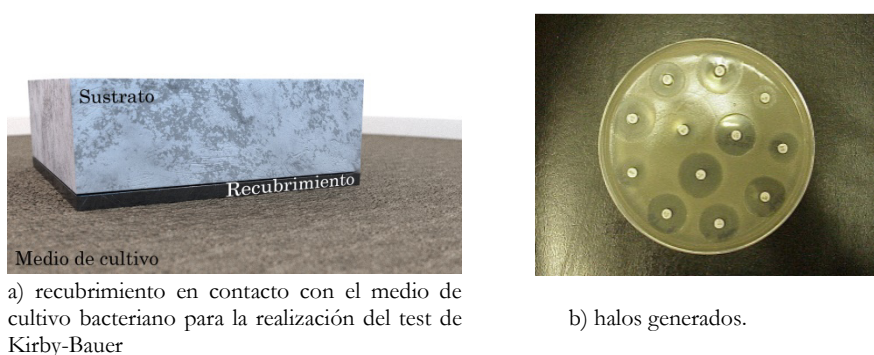


Figura II.52: test de Kirby-Bauer.

Una vez cultivadas, se prepara una dilución con una concentración de 10^6 ufc/ml la cual se utiliza para inocular placas de Petri 0,5 ml con agar LB Lennox. Una vez las bacterias han sido cultivadas, se colocan los recubrimientos (esterilizados mediante radiación ultravioleta durante 15 minutos) con la superficie de los mismos en contacto con el medio de cultivo y se esperan otras 24 horas (Figura II.52a). En el caso de que el agente bactericida sea capaz de actuar contra las

bacterias es de esperar una zona de inhibición alrededor del recubrimiento en forma de halo (Figura II.52b).

II.3.18.2 Ensayo de turbidez

En este caso el ensayo pretende medir de forma cualitativa la capacidad de inhibición del crecimiento bacteriano de los recubrimientos mediante la inmersión de éstos en un cultivo líquido. Para ello en primer lugar se inoculan 3 ml de LB Lennox con *E. Coli* y se dejan crecer a 37 °C y 200 r.p.m. durante toda la noche (obteniendo una cantidad de bacterias aproximada de 10^5 ufc/ml). A continuación, se preparan las muestras con una superficie de aproximadamente 0.25 cm² y se esterilizan por ambas caras mediante radiación ultravioleta durante 30 minutos por cara. Una vez esterilizadas se introducen en los tubos de ensayo y se añaden 20 microlitros de una dilución 10^{-1} - 10^{-3} del cultivo inicial (es decir, tres diluciones por muestra) de forma que empape bien la muestra y se deja a temperatura ambiente durante 1 hora. Tras ello se añaden 3 ml de LB Lennox y se deja crecer a 37 °C y 200 r.p.m. durante toda la noche. La aparición de turbidez en los tubos de ensayo tras ese periodo es indicativo del crecimiento bacteriano y por tanto, insuficiente capacidad bactericida del recubrimiento.

II.3.18.3 Cuantificación de colonias

Para poder cuantificar la capacidad bactericida de los recubrimientos se hace necesario otro tipo de ensayo que permita evaluar de forma cuantitativa el número de colonias que han sobrevivido. Para ello se ponen las distintas muestras (~ 0.25 cm²) y esterilizadas mediante radiación ultravioleta por ambas caras (15 minutos por cara) en contacto directo con un cultivo (10 microlitros) con una concentración aproximada de 10^4 ufc/ml durante una hora. Tras dicha hora, el material líquido se pasa a tubos Eppendorf donde se añade líquido de cultivo (LB Lennox 1 ml) y se centrifuga durante 3 minutos. De dicha suspensión celular se preparan tres diluciones distintas 1/10, 1/100 y 1/1000, que son posteriormente sembradas en placas Petri junto con la suspensión inicial (con unas 10^4 ufc/ml) y se deja incubar a 37°C y 200 r.p.m. toda la noche. Una vez transcurrido este periodo se cuenta el número de colonias en cada placa y se calcula el ufc/ml promedio que nos informa sobre la capacidad de inhibir el crecimiento de las colonias.

II.4 Bibliografía

A

Ahn C.C. (2006). Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS Atlas, *John Wiley & Sons*.

Albella J.M. (2003). Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones, *Editorial CSIC - CSIC Press*.

B

Bhushan B. (1999). Handbook of Micro/Nano Tribology. 2 ed. *CRC Press*.

Bridgeman, P. W. (1936). *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* 71-387

Bowden F. P. & Tabor D. (1950). The friction and lubrication of solids. *Clarendon Press, Oxford* part I.

Bowden F. P. & Tabor D. (1964). The friction and lubrication of solids. *Clarendon Press, Oxford* part II.

Bowers, R. C. and Zisman W. A. (1968). Pressure effects on friction coefficient of thin-film solid lubricants. *Journal of Applied Physics* 39(12): 5385-5395.

C

Colligon, J. S. (1995). Energetic condensation processes, properties and products. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 13(3): 1649-1657.

D

Doerner, M. F. and W. D. Nix (1986). A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials Research* 1(4): 601-609.

E

Elshafei, T. E., S., Arnell R. D. and Halling J. (1983). An experimental study of the hertzian

contact of surfaces covered by soft metal films. *Asle Transactions* 26(4): 481-486.

F

A. Fernández, J. C. Sánchez-López, A. Caballero, J. M. Martín, B. Vacher, L. Ponsonnet. (1998). Characterisation of nanophase Al-oxide/Al powders by electron energy loss spectroscopy. *J. Microscopy* 191: 212-220.

Ferrari A.C., Robertson J. (2000) Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B*. 61:14095-140107.

H

Hertz, H. R. (1882). Ueber die Berührung elastischer Körper (On Contact Between Elastic Bodies), in *Gesammelte Werke (Collected Works)*, Vol. 1, Leipzig, Germany, 1895.

M

Movchan, B. A. and Demchish, A. (1969). Study of structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide. *Physics of Metals and Metallography-Ussr* 28(4): 83-&.

O

Oliver, W. C. and Pharr G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* 7(6): 1564-1583.

P

Perez-Omil, J.A., Tesis Doctoral (1994). Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz.

S

Savvides, N. and B. Window (1986). Unbalanced magnetron Ion-assisted depositoin and property modification of thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 4(3): 504-508.

Shih, C. W., M. Yang and J. C. M. Li (1991). Effect of tip radius on nanoindentation. *Journal of Materials Research* 6(12): 2623-2628.

Singer I. L. & Pollock H. M. (editores). 1992. Fundamentals of friction: Macroscopic and microscopic processes.

T

Thornton, J. A. (1978). Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources. *Thin Solid Films* 54(1): 23-31.

Thornton, J. A. (1978). Magnetron sputtering – Basic physics and application to cylindrical magnetrons. *Journal of Vacuum Science & Technology* 15(2): 171-177.

V

Van Tendeloo, G., Van Dyck D., Pennycok S.J. (2012). Handbook of Nanoscopy. *Wiley-VCH*, Volumen 1.

W

Wasa, K. and Hayakawa S. (1969). Low pressure sputtering system of magnetron type. *Review of Scientific Instruments* 40(5): 693-697.

Wehner G.K. (1955) Sputtering by Ion Bombardment, in: L. Marton (Ed.), *Advances in Electronics and Electron Physics*, Academic Press. pp. 239–298.

Williams D.B. and B.C. Carter. (1996). Transmission electron Microscopy I-Basics. *Plenum Press*, New York.

Williams D.B. and B.C. Carter. (1996). Transmission electron Microscopy II-Diffraction. *Plenum Press*, New York.

Williams D.B. and B.C. Carter. (1996). Transmission electron Microscopy III-Imaging. *Plenum Press*, New York.

Window, B. and Savvides N. (1986). Unbalanced DC magnetrons as sources of high ion fluxes. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 4(3): 453-456.

Window, B. and Savvides N. (1986). Charged-particle fluxes from planar magnetron sputtering sources. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 4(2): 196-202.

III. Recubrimientos protectores lubricantes basados en WSe_x

III.1 Introducción

La lubricación consiste en interponer entre dos superficies (de igual, o diferente naturaleza), otro material, llamado lubricante, cuya presencia disminuya significativamente las fuerzas de fricción que se producen como consecuencia del movimiento relativo entre las superficies en contacto y el desgaste de éstas (Figura II.1).

El estudio de la lubricación es de suma importancia en aquellas áreas en las que se vean implicadas piezas en movimiento, desde engranajes, rodamientos, motores, hasta la lectura de la información en un disco duro. Desarrollar el lubricante óptimo para una determinada aplicación implica un aumento, no sólo en el rendimiento energético del mecanismo, sino en la vida útil de las piezas que intervienen, lo que se traduce en una reducción de costes.

Veamos una clasificación estándar de los tipos de lubricantes según su estado físico (líquido, sólido o semisólido) y origen (orgánico, mineral, sintético, etc.) (Figura III.2):

Lubricantes líquidos: también llamados aceites lubricantes. Suelen ser muy utilizados en motores de combustión ya que el aceite permite la lubricación de piezas que funcionan a un número elevado de revoluciones. Por otro lado, al ser un buen conductor del calor, el aceite permite refrigerar las superficies con las que está en contacto, así como proteger contra la corrosión de las piezas metálicas. También, cuando se producen virutas, el aceite es capaz de retirarlas

evitando un desgaste prematuro. Otra de las ventajas de los aceites es que permiten la adición de agentes detergentes y dispersantes que evitan que se formen agregados sólidos manteniendo limpios los componentes mecánicos.



Figura III.1: aceite lubricante sobre engranajes.

Según su origen se distinguen las siguientes categorías:

- Orgánico: aceites de origen vegetal como el aceite de oliva, de palma, de coco, etc., los cuales suelen estar compuestos de ésteres de ácidos grasos con el glicerol.
- Mineral: aceites producto de la destilación del petróleo (parafinas, naftas).
- Sintético: aceites que se obtienen por polimerización de hidrocarburos (alfa-olefinas). Tanto el aceite de origen sintético como el mineral son los más implantados ya que permiten altas velocidades de operación.



Figura III.2: clasificación de tipos de lubricantes.

Los aceites lubricantes son relativamente baratos y fáciles de aplicar o reemplazar aunque tienen un notable impacto medioambiental ya que pequeñas cantidades de estos aceites pueden contaminar grandes volúmenes de agua. Esto hace necesario una recogida selectiva y su tratamiento como residuo tras su vida en servicio. Como limitaciones citamos las pérdidas por evaporación y el rango de temperatura de trabajo entre -70 y 250 °C. Otras desventajas adicionales son la expulsión de la zona de contacto bajo condiciones extremas de presión-velocidad; su degradación con el tiempo; que requieren estanqueidad; dependencia de la viscosidad con la temperatura de trabajo; y que no son aplicables en determinados campos (medicina o industria alimentaria).

Lubricantes semisólidos: son las denominadas “grasas” (Figura III.3). Su composición puede ser mineral o vegetal, y frecuentemente son combinadas con muchos tipos de lubricantes sólidos como el grafito, molibdeno o estaño.



Figura III.3: grasa lubricante sobre rodamientos.

Este tipo de lubricantes son generalmente producto de la mezcla de un líquido lubricante¹ (75-96 %), un espesante, que suele ser un jabón (3-25 %) y algunos aditivos (0-10 %). Frente a los aceites presentan las siguientes ventajas:

- La aplicación es más sencilla y es indicada para aquellos dispositivos en los que es inviable la lubricación por aceite.
- Proporciona protección de las piezas frente a los agentes externos al sellar la entrada a la zona de contacto de agua u otros líquidos.

Sin embargo, tienen como desventajas una menor capacidad de evacuación del calor y de las virutas producidas por desgaste, por lo que soportan menores velocidades de trabajo.

¹ Que confiere las propiedades básicas a la grasa.

Lubricantes sólidos: los lubricantes sólidos pueden presentarse como aditivos en lubricantes semisólidos, líquidos o como recubrimientos superficiales, disminuyendo la fricción sin necesidad de la presencia de un medio líquido.

- Polimérico: como el politetrafluoroetileno (PTFE-teflón) y el policlorofluoroetileno. Estos materiales se estructuran en largas cadenas poliméricas paralelas unas a otras. Las fuerzas de enlace entre las mismas son débiles, lo que les permite desplazarse con relativa facilidad unas entre otras, produciéndose desplazamiento por cizalladura a bajas cargas laterales.
- Inorgánico: por un lado tenemos metales blandos con gran plasticidad como el plomo, estaño, bismuto, indio, cadmio, plata, oro, etc. y por otro, compuestos inorgánicos con estructura laminar. La red cristalina de estos materiales está constituida por planos de átomos fuertemente enlazados entre sí, mientras que la intensidad de las fuerzas existentes entre láminas es mucho menor (Van der Waals) (Figura III.4). Este hecho permite el fácil desplazamiento de unas sobre otras por efecto de pequeñas fuerzas tangenciales. Ejemplos de estos materiales son el grafito, los calcogenuros metálicos, cloruros de cadmio, cobalto, plomo, cerio y circonio, algunos boratos ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), nitruro de boro hexagonal (BN) y sulfatos (Ag_2SO_4).

Como ventajas de los lubricantes sólidos citaremos que poseen una presión de vapor superficial despreciable, ideal para aplicaciones en vacío (Figura III.5). Además, no es necesaria la estanqueidad, permitiendo el ahorro de complicados sistemas de bombeo. Tienen un mayor rango de temperatura de trabajo, pudiéndose usar desde temperaturas criogénicas hasta los 300 °C (Figura III.6). Por otro lado, pueden mantener bajos coeficientes de fricción sometidos a altas dosis de radiación a las que los lubricantes líquidos suelen descomponerse. Pueden aplicarse en aquellos campos en los que no procede la lubricación húmeda como, por ejemplo, los entornos con elevada cantidad de partículas de polvo que junto al lubricante líquido tienden a formar una pasta que impide la lubricación y produce desgaste. En el aspecto medioambiental son respetuosos con el entorno. Por el contrario, presentan una alta sensibilidad a la humedad ambiental (que produce una degradación del lubricante), alta producción de partículas por desgaste y problemas de adherencia al sustrato.

Como hemos mencionado anteriormente, el uso extendido de lubricantes líquidos o grasas presenta el grave inconveniente de su elevado impacto medioambiental, además de problemas de degradación o expulsión de la zona de contacto bajo condiciones extremas de presión-velocidad. Éstos son algunos de los motivos que han propiciado el desarrollo de lubricantes sólidos capaces de controlar la fricción en condiciones extremas (altas-bajas temperaturas, radiación, vacío etc.).

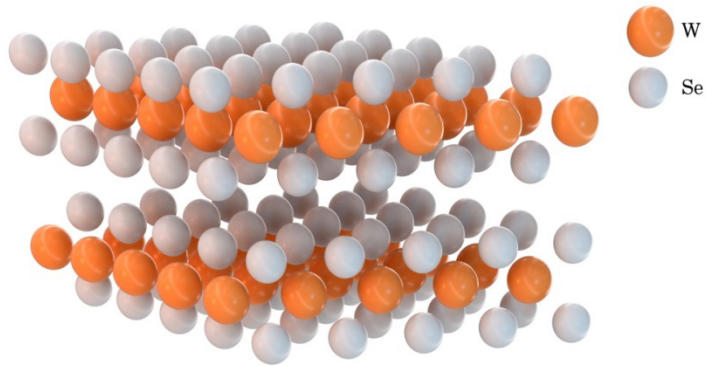


Figura III.4: estructura laminar del WSe_2 .

El desarrollo de la tecnología de deposición por plasma en vacío ha abierto un enorme campo de posibilidades para la preparación de lubricantes sólidos en forma de capas. No sólo porque facilitan (o propician) una correcta lubricación en aquellas aplicaciones donde la lubricación convencional no cumple los requerimientos exigidos, sino también porque en combinación con ésta permite una mejora del rendimiento.

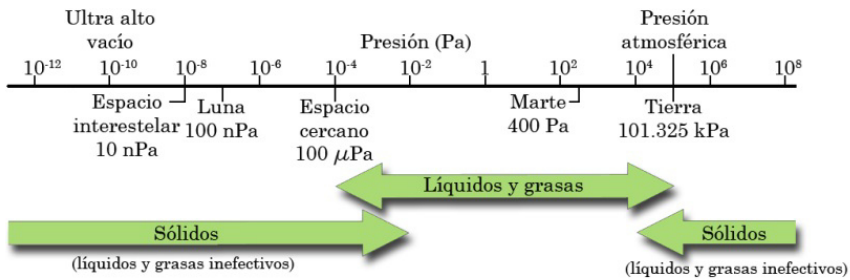


Figura III.5: rangos de aplicación de lubricantes en función de la presión.

Actualmente, los sulfuros de metales de transición (MoS_2 , WS_2), son utilizados como aditivos de aceites y grasas, o como películas delgadas autolubricantes sobre superficies. Su uso, sin embargo, se halla limitado a entornos secos o condiciones de vacío debido a su fácil degradación en ambientes húmedos. Otros inconvenientes que presentan son su baja dureza, baja adhesión al sustrato o baja capacidad de carga.

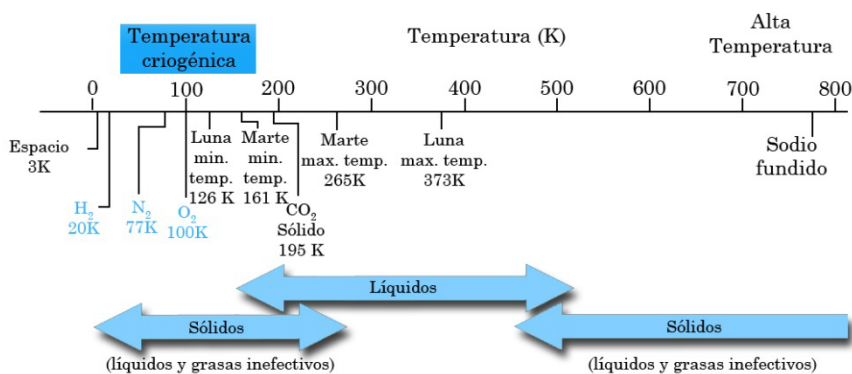


Figura III.6: rangos de aplicación de los lubricantes en función de la temperatura.

Con el objetivo de incrementar la resistencia al desgaste, estos compuestos se han aleado con elementos metálicos (Ti, Au, Pb, Ni o Cr) [Simmonds et al. 2000], o no metálicos, como el nitrógeno o el carbono [Nossa et al. 2005]. En el caso del carbono algunos autores [Polcar & Cavaleiro 2011, Evaristo et al. 2009] han demostrado que para contenidos de carbono mayores al 40 % at., se obtiene una mejora en la resistencia a la oxidación y en la dureza de estos materiales. En condiciones de deslizamiento, se han logrado coeficientes de fricción de 0.2-0.3 incluso en presencia de oxígeno y con un porcentaje alto de humedad relativa [Polcar et al. 2007]. Estos materiales exhiben una estructura de nanocomposite, formada por plaquetas de calcogenuros metálicos embebidas en una matriz amorfa rica en carbono.

Como alternativa a estos sistemas, también se han realizado estudios sobre recubrimientos en forma de multicapa: metal/MoS₂ [Savan et al. 2000] y MoS₂/WS₂ [Watanabe et al. 2004], o recubrimientos tipo nanocomposite con mezclas de fases duras y fases blandas con propiedades lubricantes.

- MoS₂/WC [Oñate et al. 2001]
- WS₂/WC/DLC [Voevodin et al. 2001]
- TiN/MoS_x [Gangopadhyay et al. 2009]
- TiCrBN/WSe_x [Shtansky et al. 2008]
- WS₂/ZnO [Prasad et al. 2000]

La técnica principal para preparar este tipo de recubrimientos es la deposición física desde fase vapor por magnetron sputtering.

Dentro de este grupo de materiales, los seleniuros metálicos han sido menos estudiados que sus análogos en forma de sulfuros, aunque también resultan de

interés por sus notables propiedades autolubricantes [Shtansky et al. 2004, Grigoriev et al. 2012], baja conductividad térmica [Chiritescu et al. 2007] y aplicaciones en células fotovoltaicas [Guettari et al. 1998].

Estos compuestos exhiben una estructura similar a la de los sulfuros aunque con una distancia interlaminar superior, lo cual facilita el deslizamiento entre láminas adyacentes, y consecuentemente, resultan de interés para su aprovechamiento tribológico [Jamison et al. 1970]. Aunque en líneas generales presentan los mismos inconvenientes que los sulfuros, han destacado por ser menos sensibles a la humedad ambiental [Polcar et al. 2011, Shtansky et al. 2004, Kubart et al. 2005].

Como metal, el wolframio es preferido frente al molibdeno ya que sus óxidos (WO_3) son ligeramente más protectores que el MoO_3 , y proporciona coeficientes de fricción inferiores² [Bhushan et al. 1991].

III.2 Objetivos

El objetivo de este capítulo es el desarrollo de recubrimientos nanoestructurados con estructura laminar, para aplicaciones protectoras lubricantes en condiciones de vacío o ambientes secos, orientados a diversos sectores industriales como la automoción o el sector aeroespacial, y con propiedades mejoradas, al objeto de superar algunas de las limitaciones anteriormente mencionadas.

El sistema elegido para desarrollar los recubrimientos es el seleniuro de wolframio (WSe_2) como material autolubricante que presente una mayor estabilidad frente a la humedad. Además, se estudiará la posibilidad de incorporar una fase dura de carburo de wolframio para obtener una mejora en las propiedades mecánicas y en el desgaste. Los recubrimientos serán preparados por la técnica de magnetron sputtering. Las etapas de síntesis serán diseñadas al objeto de garantizar una estructura con buena adhesión al sustrato y estabilidad mecánica.

² 0.2-0.3 (WO_3) frente a 0.5-0.6 (MoO_3).

III.3 Discusión y resultados

III.3.1 Preparación de los recubrimientos

Una vez llevadas a cabo todas las acciones de limpieza y acondicionamiento de la cámara descritos en la sección II.2.2, ésta se inundó con argón hasta alcanzar una presión de trabajo $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ mbar. A continuación, se procedió a encender los magnetrones y a efectuar una limpieza de la superficie de los blancos³ aplicando 25 W durante 15 minutos. Tras esta breve limpieza, se procedió a subir la potencia de forma progresiva hasta alcanzar el valor de consigna. Dicha rampa es necesaria sobre todo cuando se trabaja con materiales cerámicos o compactados a partir de polvo, los cuales son muy sensibles a los cambios bruscos de temperatura producidos durante el bombardeo iónico. De esta forma se evitó crear fuertes choques térmicos en el blanco, y se permitió que el sistema de refrigeración del magnetron evacuase el calor generado paulatinamente. Alcanzada la potencia de trabajo, se retiró la pantalla protectora y se dio comienzo a la deposición. Se prepararon cuatro muestras variando las condiciones de síntesis temperatura, voltaje y potencia de sputtering aplicada sobre los blancos (Tabla III.1).

Muestra	WSe-1	WSe-2	WSe-3	WSeC
Bias	0	Modulado	Modulado	Modulado
P_{Se} (W) (RF)	60	60	60	120
P_W (W) (DC)	0	0	0	20
T (°C)	40-70	40-70	250	250

Tabla III.1: condiciones de síntesis de las muestras.

Como se puede observar, la primera muestra (**WSe-1**), se sintetizó sin aplicar bias sobre los sustratos y a baja temperatura (40-70°C) aplicando 60 W de potencia al blanco de WSe₂ con una fuente RF.

Con el objetivo de mejorar la adhesión y las propiedades mecánicas de las muestras, se realizaron una serie de preparaciones aplicando un voltaje DC-pulsado (250 kHz y 60% de duty cycle) de -50 V durante todo el tiempo que duró el proceso. Sin embargo, el resultado obtenido no fue satisfactorio, ya que la tasa de crecimiento se vio enormemente reducida, y por otro lado, el bombardeo de iones Ar⁺ provocó un re-sputtering preferencial del selenio, obteniendo recubrimientos muy enriquecidos en wolframio (98 % at.).

³ Se evita que la emisión de partículas durante la limpieza alcance los sustratos interponiendo unas pantallas protectoras en las cercanías de la cabeza del magnetron.

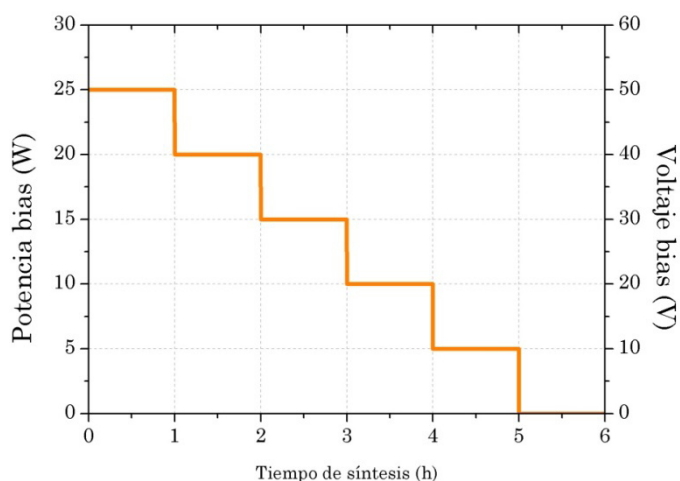


Figura III.7: potencia y voltaje aplicados a los sustratos en función del tiempo de síntesis.

En nuestro empeño por mejorar las propiedades mecánicas y estructurales de los recubrimientos, para la segunda muestra (**WSe-2**) se aplicó sobre los sustratos un voltaje (DC-pulsado)⁴ variable en el tiempo [bias modulado]. Dicho voltaje se aplicó de forma escalonada, desde -50 V hasta voltaje nulo, con un decremento de 10 V/h, (Figura III.7). De este modo, se pretendía lograr un gradiente funcional en el recubrimiento: una zona inferior rica en wolframio (debido al re-sputtering preferencial del selenio), dura y con buena adhesión al sustrato, que evoluciona progresivamente hacia una superior blanda, lubricante y rica en selenio.

Con el objetivo de comunicar más energía a las especies que participan en el crecimiento de la película, para la tercera muestra (**WSe-3**) se replicaron las condiciones de síntesis de la anterior a la vez que se añadió un calentamiento radiativo (250 °C) de los sustratos durante la deposición.

Por último, en la cuarta muestra (**WSeC**) se realizó el co-sputtering de un blanco de carburo de wolframio mediante una fuente DC a 20 W de potencia aplicada. Para compensar el enriquecimiento en wolframio de las muestras por los procesos de sputtering preferencial la potencia aplicada al blanco de WSe_2 se incrementó hasta los 120 W.

⁴ Idénticas condiciones del pulso que en WSe-1

III.3.2 Caracterización química y microestructural

La composición química de los recubrimientos fue determinada mediante EPMA (Tabla III.2). Podemos observar que todos los recubrimientos presentan una composición WSe_x subestequiométrica, con valores de x que van desde 0.7 hasta 1.6. Esta misma particularidad ha sido observada con anterioridad en los sistemas W-S-C, W-Se-C, Mo-Se-C [Evaristo et al. 2009, Fominski et al. 2012] y WSe_x [Shtansky et al. 2008]; sin embargo, bajo determinadas condiciones, se pueden obtener recubrimientos con valores de ratios Se/W próximas al valor estequiométrico de 2 [Gregoriev et al. 2012].

Muestra	W (% at.)	Se (% at.)	C (% at.)	Se/W
WSe-1	46.8	48.1	5.1	1.03
WSe-2	45.4	48.6	5.9	1.07
WSe-3	36.8	57.3	5.6	1.56
WSeC	53.0	34.6	12.4	0.65

Tabla III.2: composición química de las muestras mediante EPMA.

El origen de estas ratios inferiores al valor esperado puede ser diverso. Por un lado, y de manera principal, tenemos procesos de re-sputtering del selenio durante la síntesis (ya que como veremos más adelante éste es muy sensible al bombardeo iónico) empobreciéndose el recubrimiento en dicho elemento; y por otro lado, la presencia de defectos y vacantes aniónicas en la estructura cristalina del WSe_2 .

El contenido de oxígeno y carbono se encuentra en un rango del 5-10 % at. La incorporación de estos contaminantes en la estructura del compuesto viene condicionada por el vacío residual existente en la cámara durante la síntesis y la exposición al aire de los recubrimientos.

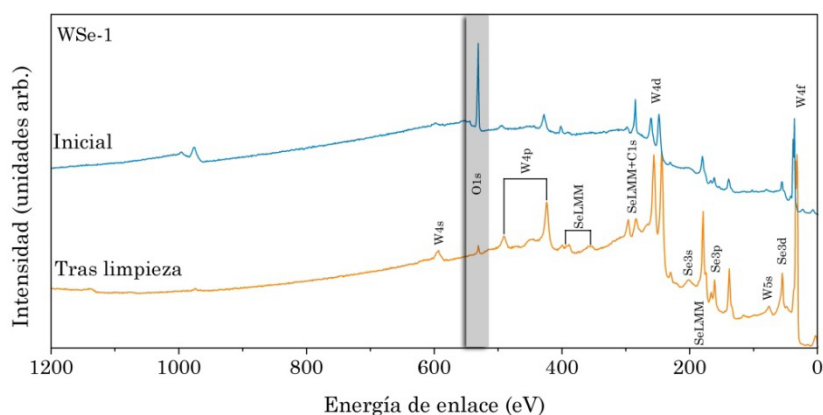
Mediante la técnica de XPS se llevó a cabo un análisis químico de los recubrimientos en su estado inicial y tras una limpieza superficial por bombardeo iónico con Ar^+ (1 kV, 120 s).

En la Figura III.8a se presentan de forma comparativa los espectros generales para una de las muestras (WSe-1) antes y después del tratamiento con Ar^+ . Lo más destacable es que tras la limpieza, la señal relativa al oxígeno sufre una disminución considerable, indicando que dicho elemento no se encuentra incorporado en la estructura del recubrimiento, sino preferentemente en su superficie.

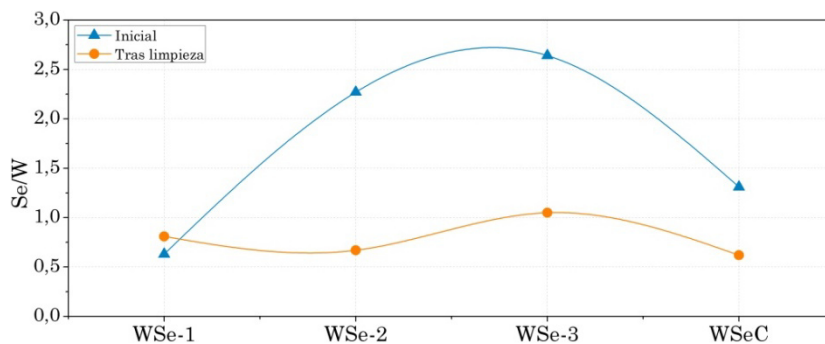
La presencia de oxígeno en los calcogenuros metálicos por exposición al aire suele ser usual, y ha sido reportada anteriormente por diferentes autores

[Shtansky et al. 2008, Evaristo et al. 2009, Fominski et al. 2012]. Por otro lado, el oxígeno remanente que se observa en la Figura III.8a tras la limpieza, pudo haberse incorporado durante la síntesis, procedente del propio blanco de WSe_2 , debido a su carácter poroso, o por contaminación del vacío residual.

El tratamiento de limpieza superficial puso de nuevo de manifiesto la alta sensibilidad del seleniuro de wolframio al bombardeo iónico. En la Figura III.8b se puede observar que las ratios Se/W tras la limpieza son inferiores en todas las muestras a excepción de la primera, particularmente en las de mayor contenido en selenio. Dichos resultados nos ponen de relieve que se está produciendo una modificación de la composición química superficial por sputtering preferencial del selenio, y en consecuencia, alterando las ratios Se/W originales.



a) espectro general XPS para la muestra WSe-1 antes y después de la limpieza por Ar^+ .

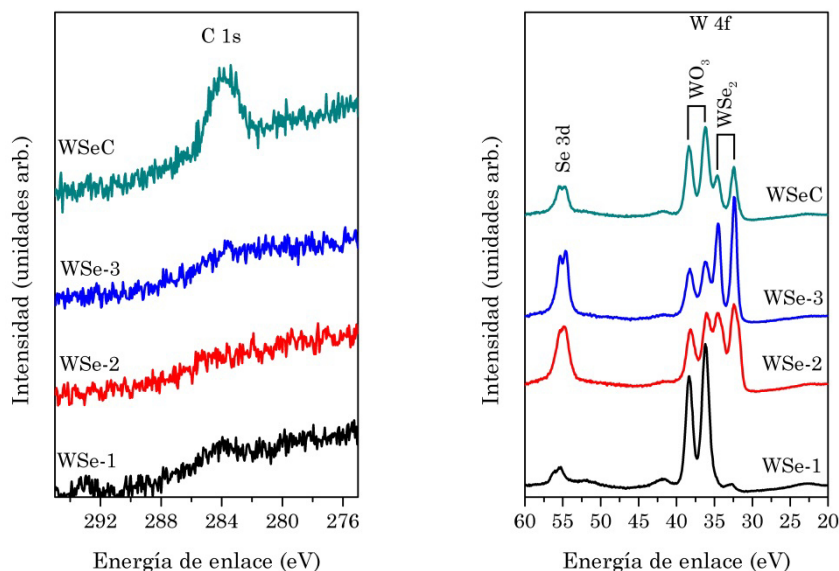


b) ratios Se/W calculadas por XPS antes y después de la limpieza superficial.

Figura III.8: análisis XPS.

Por otro lado, en la Figura III.9a se presenta el pico C 1s para todas las muestras tras el bombardeo de limpieza. En ella vemos que la señal del carbono de contaminación (284.6-285.0 eV) prácticamente desaparece tras la limpieza, mientras que para la muestra WSeC aparece un pico situado en torno a los 283.9

eV, valor que se encuentra muy cercano al característico del carbono enlazado con wolframio (283.5 eV, Abad et al. 2010). Por tanto, la presencia de este pico nos indica que el carbono presente en la muestra WSeC se encuentra en forma de carburo de wolframio.



a) señal correspondiente a la emisión C 1s tras el bombardeo de limpieza. b) señales correspondientes a la emisión Se 3d y W 4f.

Figura III.9: espectros de fotoemisión de rayos X en las regiones de interés.

Por este motivo, una vez determinado que el origen del carbono y oxígeno era mera contaminación superficial, las muestras fueron analizadas sin el tratamiento previo de limpieza para, de esta manera, no alterar la composición y estado químico de las mismas.

En la Figura III.9b se pueden observar los picos relativos al Se 3d y W 4f (sin limpieza superficial). El doblete Se 3d aparece situado a 55.4 y 54.7 eV en acuerdo con los valores relativos al seleniuro de wolframio [Shtansky et al. 2008, Fominski et al. 2012]. Por otro lado, para el wolframio podemos encontrar dos señales diferenciadas para el doblete W 4f_{5/2} y W 4f_{7/2}. Los picos situados a 38.3 y 36.2 eV se asignan a la presencia de WO₃ y son debidos a la oxidación superficial mientras que los picos situados a 34.6 y 32.4 eV pueden ser asignados al WSe₂ [Shtansky et al. 2008, Fominski et al. 2012]. Es destacable la mayor intensidad de los picos procedentes de los átomos de W enlazados al selenio para las muestras WSe-2 y WSe-3 en comparación con el resto, que se encuentran más oxidadas a nivel superficial, principalmente la WSe-1.

La microestructura y composición química de las capas fue estudiada en visión transversal mediante SEM y análisis XEDS a lo largo del espesor de los recubrimientos (Figura III.10).

- La muestra **WSe-1** (Figura III.10a), crecida en ausencia de bias y a baja temperatura (40-70 °C), presenta una textura granular uniforme a lo largo de todo el espesor y una baja rugosidad superficial. La composición química es constante a lo largo de todo el espesor de la misma, con una ratio Se/W aproximadamente igual a 1.
- La muestra **WSe-2** (Figura III.10b), crecida con bias modulado (Figura III.7), presenta cambios apreciables en la microestructura. En la micrografía se observa una morfología formada por tres subcapas de aproximadamente 350, 200 y 350 nm de espesor. Se aprecia un cambio en la estructura desde la zona inferior (columnar) hacia la superior (granular). Estas diferencias estructurales van asociadas a cambios composicionales, como puede verse en los perfiles de XEDS adjuntos. Así, la zona inferior es rica en wolframio mientras que la zona superior es rica en selenio; todo ello como consecuencia de la influencia del bombardeo iónico asistido por el bias.
- La muestra **WSe-3** (Figura III.10c), crecida en condiciones de bias modulado y calentamiento de los sustratos a 250 °C, presenta cambios en su microestructura respecto a la anterior. Tras una primera región inferior rica en wolframio, el tipo de crecimiento cambia desde columnar a ramificada, con una estructura que recuerda a la del brócoli, inducida por el calentamiento y el bombardeo iónico.
- La muestra **WSeC** (Figura III.10d), preparada por co-sputtering de WSe₂ y WC, presenta una estructura bicapa donde la región inferior es rica en wolframio, seguida de otra con estructura de columnas inclinadas cuya ratio Se/W es cercana a la unidad. La incorporación del carbono no es homogénea y va creciendo paulatinamente hasta alcanzar el máximo en la superficie.

Es relevante mencionar que los perfiles XEDS a lo largo del espesor confirman la presencia superficial de oxígeno y carbono en todas las muestras.

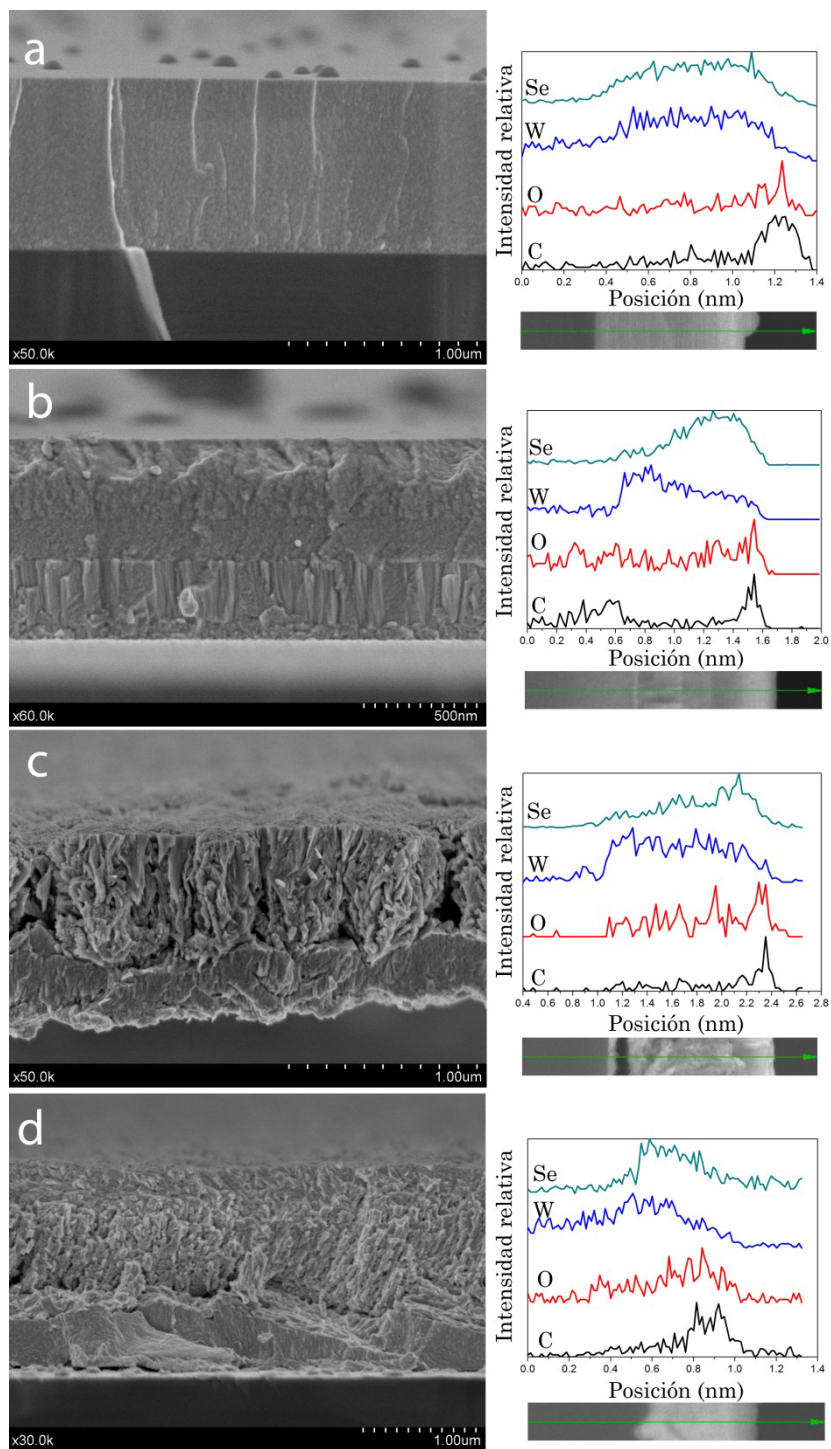


Figura III.10: microestructura de los recubrimientos (vistas en sección transversal al SEM) y perfiles de composición química obtenidos por XEDS a lo largo del espesor.

De forma adicional al estudio estructural mediante microscopía electrónica de barrido se realizaron medidas de rugosidad superficial mediante microscopía interferométrica.

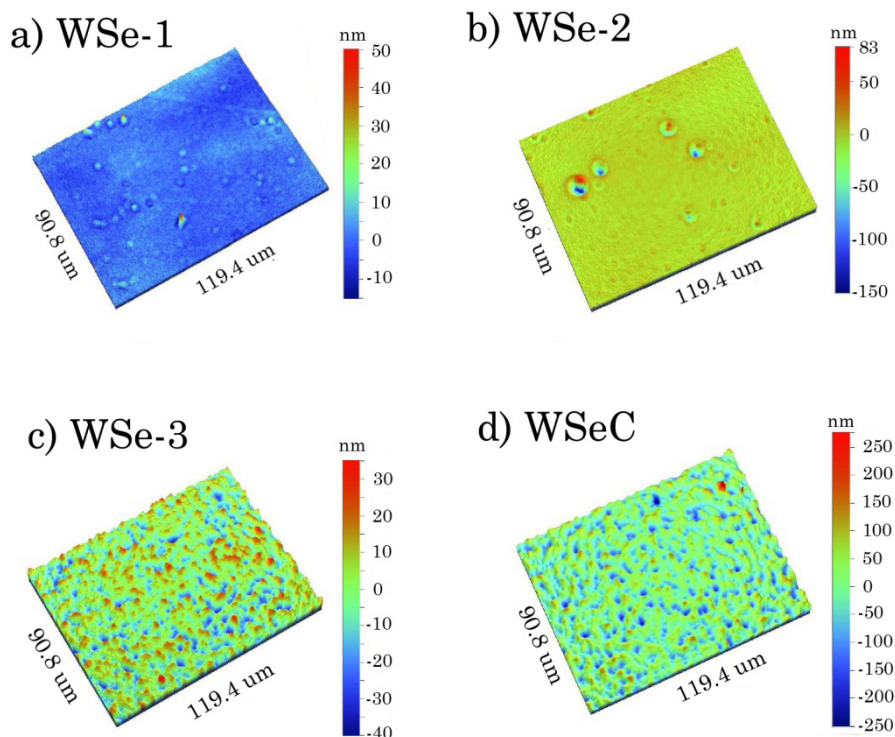


Figura III.11: representación 3D de la rugosidad superficial mediante perfilometría óptica.

Podemos observar, en la Figura III.11 y en la Tabla III.3, que la información cualitativa de la rugosidad proporcionada por la microscopía electrónica de barrido se confirma. Los valores de R_a se dividen en dos conjuntos: baja rugosidad (muestras depositadas a baja temperatura) y alta rugosidad (muestras depositada a alta temperatura).

	WSe-1	WSe-2	WSe-3	WSeC
R_a (nm)	1.97	2.98	7.98	42.01

Tabla III.3: valores de rugosidad superficial para las muestras.

Por tanto, a la vista de los valores de la Tabla III.3, comparando las muestras WSe-1 y WSe-2 frente a WSe-3 se puede deducir que es básicamente la temperatura la que promueve un incremento de la rugosidad superficial. Por otro lado, comparando WSe-3 y WSeC (ambas crecidas a 250 °C) se observa que la rugosidad crece significativamente por la inclusión de la fase de WC.

Para profundizar en la comprensión de la estructura de los recubrimientos se llevaron a cabo medidas de difracción de rayos X en incidencia rasante (5°). Los resultados de dichas medidas se presentan en la Figura III.12, donde las posiciones de los picos principales para W, WSe₂ y W₂C⁵ se han marcado en la parte superior de la figura. Del análisis de los difractogramas se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- La muestra **WSe-1** presenta una banda muy amplia entre $30-50^\circ$ que da cuenta del carácter amorfo de la muestra.
- Para la capa **WSe-2**, el difractograma muestra dos picos, uno muy intenso posicionado a 39.9° y otro a 73.0° , coincidentes con las reflexiones (110) y (211) respectivamente del wolframio metálico, que revelan su carácter cristalino. Sin embargo no aparecen picos relativos a ninguna fase de selenio (al menos dentro del límite de detección de la técnica), lo que indica su carácter nanocristalino o amorfo.
- Para la muestra **WSe-3**, se observa que el calentamiento radiativo sobre los sustratos induce una mayor cristalización de la fase WSe₂, presentando picos a 32.3 , 38.6 y 57.4° . El primer y tercer pico pueden asignarse a las familias de planos (101) y (112) del WSe₂ respectivamente. El segundo pico aparece como una banda ancha debido a la superposición de la familia de planos (103) del WSe₂ y la (110) del W de la región inferior.
- Por último, en el difractograma correspondiente a la muestra **WSeC** aparecen dos señales de muy baja intensidad centradas en torno a 32.2 y 57.5° , originadas por las familias de planos (101) y (112) de WSe₂ respectivamente. Por otro lado, se observa una banda ancha algo más intensa centrada en 39.7° que se puede interpretar como la suma de las señales producidas por las reflexiones de las fases W, WSe₂ y W₂C. Este último resultado muestra que se ha producido una reducción de la cristalinidad al combinar el sputtering del WSe₂ con WC para formar un nanocomposite WSe₂/WC.

⁵ PDF # 4-0806, PDF # 87-2418 y PDF # 35-776 respectivamente.

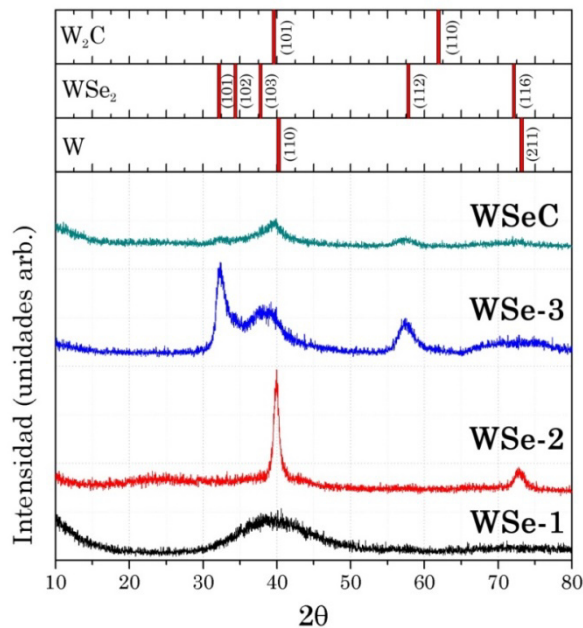


Figura III.12: difractogramas de rayos X para las muestras WSe_x .

Con el fin de completar la caracterización microestructural y química, se llevaron a cabo medidas de espectroscopía Raman. Los espectros obtenidos del análisis de las muestras se muestran en la Figura III.13 comparados con el espectro del blanco de WSe_2 . Como apunte sobre las medidas Raman para este tipo de material, diremos que es de especial importancia el ajuste de la intensidad del láser del instrumento ya que las muestras son muy propensas a la oxidación y grafitización bajo la incidencia de la radiación. El espectro del blanco de WSe_2 se caracteriza por un pico muy intenso a 250 cm^{-1} [Shtansky et al. 2008, Mead et al. 1977] y unas pequeñas bandas a 176 , 375 , 398 , y 500 cm^{-1} (como se muestra en la ampliación dentro de la misma figura). En cuanto a los espectros de las muestras, las características más importantes son la presencia del pico en torno a los 258 cm^{-1} característico del WSe_2 , que puede llegar a ser muy agudo, y un hombro que se extiende entre 165 y 220 cm^{-1} . Por otro lado:

- La intensidad del pico principal del WSe_2 es superior en el caso de las muestras calentadas a 250 °C durante la deposición ($WSe-3$ y $WSeC$) respecto de las depositadas a baja temperatura ($WSe-1$ y $WSe-2$). En el caso de la muestra $WSeC$, la intensidad del pico es inferior a la de la muestra $WSe-3$, indicativo de una estructura menos ordenada en consonancia con las conclusiones obtenidas mediante difracción de rayos X.

- No se han encontrado evidencias sobre un aumento del orden estructural por la aplicación del bias modulado, como se puede apreciar comparando las muestras WSe-1 (no bias) y WSe-2 (bias).

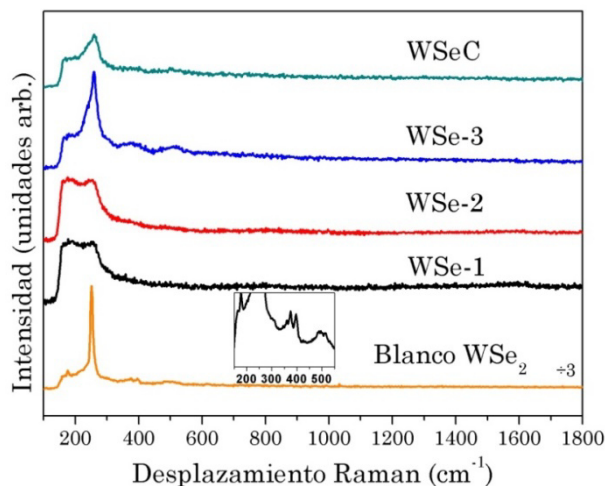


Figura III.13: espectros Raman de las muestras WSe_x.

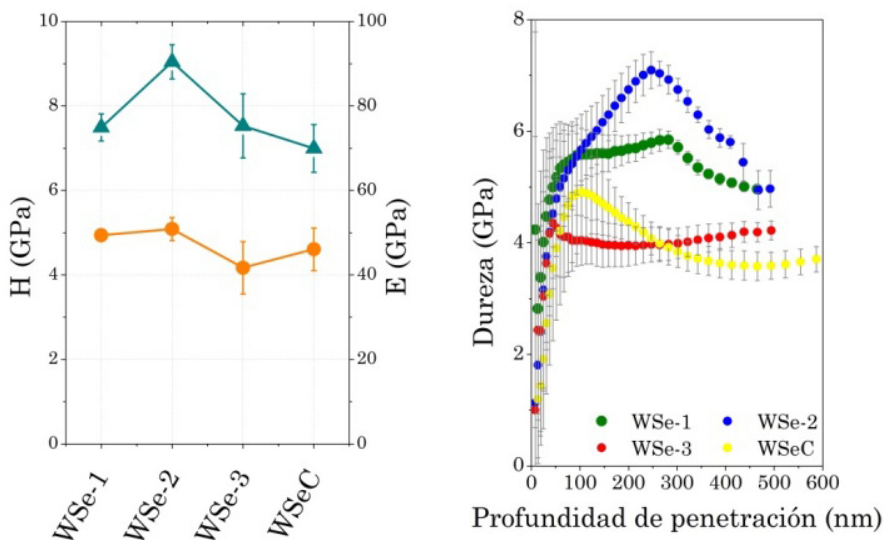
III.3.3 Propiedades mecánicas y tribológicas

III.3.3.1 Propiedades mecánicas

Los valores de dureza y módulo de Young de los recubrimientos preparados se muestran en la Figura III.14a. El módulo elástico se encuentra entre 70-90 GPa, mientras que la dureza oscila entre 4-5 GPa. Estos valores son comparables a los reportados en la literatura para las capas de WSeC [Evaristo et al. 2009] y mucho mejores que los correspondientes a los materiales masivos (*bulk*), cuyas durezas son inferiores a los 0.5 GPa [Watanabe et al. 2004]. Además, se observa que:

- La muestra WSe-2, con la estructura tricapa, presenta las mejores propiedades mecánicas y ratio H/E.
- La estructura altamente ramificada de la muestra WSe-3 presenta los valores más pobres.
- La incorporación de la fase WC en la muestra WSeC conlleva un ligero aumento de la dureza respecto a la WSe-3, pero dicho aumento no es significativo, quizás debido a la falta de cristalinidad constatada por difracción de rayos X.

Por otro lado, en la Figura III.14b, se presenta la variación de los valores de dureza en función de la profundidad de penetración, dándonos información del comportamiento de las muestras a la deformación. Todas las curvas comienzan con valores bajos que crecen a medida que el indentador va penetrando en el interior de la muestra hasta alcanzar un valor estable o cuasiestacionario que proviene en gran medida de nuestro material. Finalmente, cuando la profundidad se hace mayor, la dureza medida se halla muy influenciada por la componente debida al sustrato. La muestra WSe-1 muestra un valor prácticamente estable alrededor de 5.5 GPa hasta unos 300 nm que comienza a decaer ligeramente. En el caso de la muestra WSe-2, el comportamiento es como un resorte cuya constante de recuperación aumenta conforme se incrementa la compresión. La máxima resistencia a la penetración se encuentra a los 250 nm de profundidad donde la dureza alcanza los 7 GPa. Este comportamiento está relacionado con la configuración en capas de la muestra. Si recordamos en esta muestra se lograba una estructura en gradiente con una composición más rica en el metal a medida que nos acercábamos al sustrato. Sin embargo, las muestras sometidas a calentamiento durante la deposición (WSe-3 y WSeC) muestran una dureza inferior (en torno a 4 GPa) y sus curvas tienden a estabilizarse sobre los 150 y 300 nm respectivamente. Esto es consecuencia de la estructura que presentan estas dos muestras; abierta, poco compacta y rugosa, en comparación con las dos primeras, crecidas a baja temperatura: densas, compactas y lisas.



a) valores de dureza y módulo de Young medidos por nanoindentación.

b) dependencia de la dureza frente a la distancia de penetración.

Figura III.14: propiedades mecánicas.

III.3.3.2 Propiedades tribológicas

En la Figura III.15 se presenta el coeficiente de fricción promedio obtenido tras ensayos tribológicos al aire (30-40 % de humedad relativa) en función de la relación Se/W desde 0 hasta 1.6. En dicho conjunto se encuentran incluidas las 4 muestras que hemos venido analizando en este capítulo y otras, no descritas en este capítulo, con valores de selenio variables según las condiciones de síntesis en las que fueron sintetizadas.

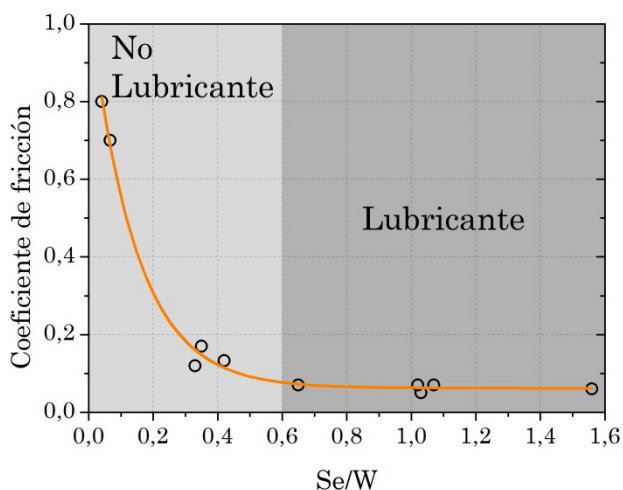


Figura III.15: dependencia del coeficiente de fricción con la composición química.

Dicha figura nos permite establecer una relación entre el coeficiente de fricción y la composición química de los recubrimientos. La fricción presenta una dependencia exponencial decreciente con la relación Se/W la cual nos permite, a partir de dicha ratio, conocer de antemano el carácter lubricante de nuestras muestras.

Si establecemos un valor umbral de $\mu \leq 0,1$ para calificarlo como un buen lubricante sólido podemos concluir que es necesario contar con un valor promedio de $Se/W \geq 0,6$ a lo largo del espesor de la capa. Como es de suponer, las cuatro muestras seleccionadas, WSe-1, 2, 3 y WSeC se encuentran todas dentro del rango lubricante al presentar ratios Se/W por encima de 0,6 (Tabla III.2)

III.3.3.2.1 Dependencia de las propiedades tribológicas con la atmósfera circundante

Para poder estudiar la influencia del entorno (humedad y la presencia de oxígeno) sobre las propiedades lubricantes y para simular las condiciones de uso en vacío, se realizaron test de fricción en diversas condiciones:

- Aire ambiental con un porcentaje de humedad relativa del 30-40%.
- Atmósfera inerte (N₂ seco; humedad relativa <6%).
- Vacío (<10⁻⁶ mbar).
- Atmósfera variable.

III.3.3.2.1.1 Aire ambiental

Las condiciones para los ensayos tribológicos llevados a cabo en aire (con una humedad relativa del 30-40%) se muestran en Tabla III.4 y los resultados obtenidos en la Figura III.16.

Sustrato	Silicio
Traza	2 mm
Máxima P_{contacto}	1 GPa
v	0.3 Hz
Carga	2 N
Ø_{bola}	6 mm
Material bola	100Cr6
Modo	Reciprocado
Ciclos	2500

Tabla III.4: condiciones de los ensayos tribológicos en aire (Figura III.16).

Se observa que los valores del coeficiente de fricción no presentan una dependencia clara con las condiciones de síntesis, mostrando resultados similares, entre 0.05 y 0.07. Estos valores son inferiores a los medidos en dicalcogenuros de metales de transición aleados con carbono en aire (0.10 a 0.25 con una humedad relativa ≈50%) [Polcar et al. 2011] en ensayos tribológicos similares.

Para observar la evolución temporal del coeficiente de fricción bajo aire ambiental se realizó un test de mayor duración (10000 ciclos) para la muestra WSe-2 ya que ésta presenta el mejor rendimiento tribológico. La Figura III.17 muestra que tras 10⁴ ciclos el recubrimiento mantiene en todo momento un coeficiente de fricción estable por debajo de 0.1 sin apenas dispersión, con un coeficiente promedio de 0.08±0.01.

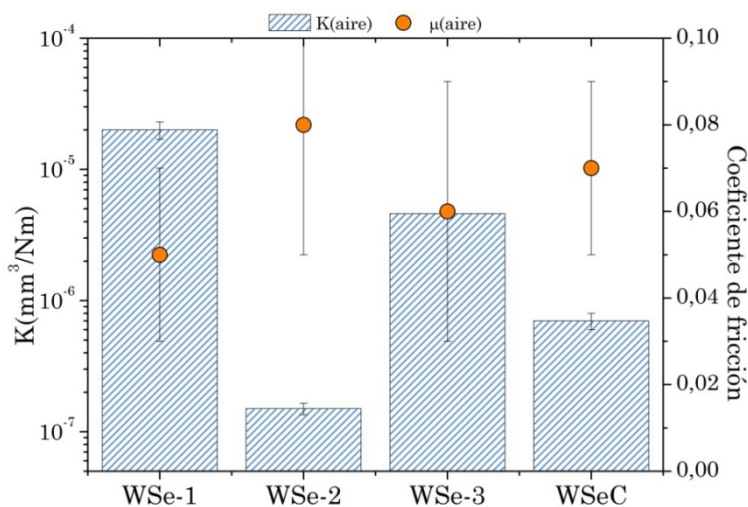


Figura III.16: coeficientes de fricción promedio y tasas de desgaste en condiciones de aire ambiente.

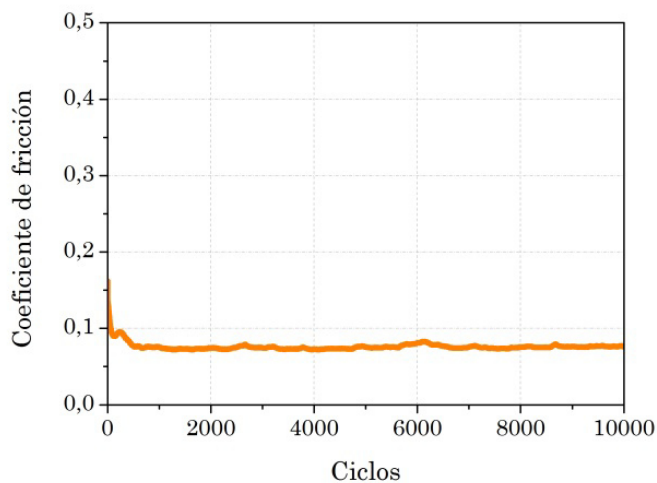


Figura III.17: ensayo tribológico en aire de mayor duración para la muestra WSe-2.

No obstante, es importante señalar que una estructura inicial más ordenada no conlleva necesariamente un descenso más acusado de la fricción. De acuerdo con los difractogramas de rayos X y los espectros Raman de las muestras iniciales (Figuras III.12, III.13), la muestra WSe-3 posee la estructura más ordenada, y sin embargo presenta valores de fricción comparables a los obtenidos con muestras más amorfas.

	WSe-1	WSe-2	WSe-3	WSeC
k(mm³/Nm) (Aire)	2.0·10 ⁻⁵	1.5·10 ⁻⁷	4.6·10 ⁻⁶	7.0·10 ⁻⁷

Tabla III.5: tasas de desgaste de las muestras para ensayos tribológicos realizados en aire.

En cuanto a las tasas de desgaste (Figura III.16 y Tabla III.5), éstas exhiben valores muy diferentes dependiendo de las condiciones de síntesis, desde 2.0·10⁻⁵ mm³/Nm (WSe-1)⁶, hasta 1.5·10⁻⁷ mm³/Nm para la mejor muestra (WSe-2)⁷. Ambos recubrimientos muestran ratios Se/W similares, por lo que las diferencias en la resistencia al desgaste deben ser atribuidas a la diferente arquitectura y propiedades mecánicas. De hecho, el perfil medido sobre la traza de desgaste tras el test para la muestra WSe-1 (Figura III.18a), con forma en “U”, es consistente con la eliminación completa del recubrimiento, llegando hasta el sustrato, a diferencia del obtenido para la muestra WSe-2 donde apenas se aprecia desgaste (Figura III.18b). Este resultado se produce probablemente como consecuencia de una baja adhesión al sustrato y resistencia mecánica de la capa. Cuando el recubrimiento se ve sometido a esfuerzos tangenciales, la fuerza de fricción es superior a las fuerzas de adhesión de la capa al sustrato, por lo que termina despegándose y fracturándose. Sin duda, este comportamiento evidencia la importancia de la aplicación de un bias modulado para obtener una variación gradual de la composición química y las propiedades mecánicas.

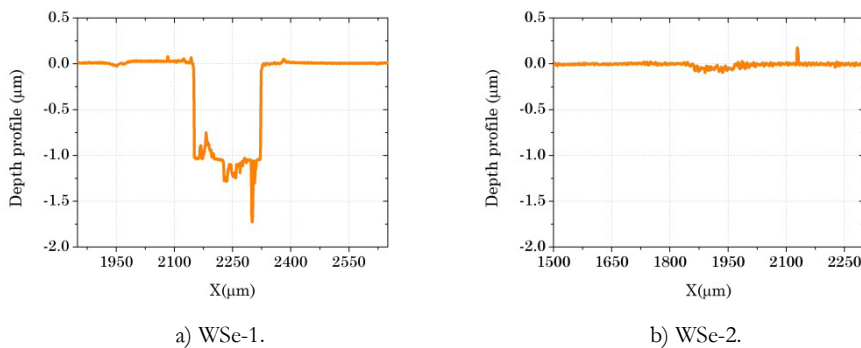


Figura III.18: perfil de profundidad de la zona del ensayo.

De esta forma, logramos bajas tensiones por cizalladura en la región de contacto, un buen soporte mecánico y buena adhesión al sustrato. Existen estudios previos [Shtansky et al. 2004, Fominski et al. 2004] que indican que para conseguir bajas fricciones es de especial importancia la presencia de una capa de acomodación

⁶ Sin aplicar bias y sin calentar los sustratos.

⁷ Bias escalonado y sin calentamiento de los sustratos.

(underlayer) que incremente la adhesión al sustrato y reparta la presión del contacto.

Por otro lado, como se ha visto por microscopía SEM, calentando las muestras durante el crecimiento (WSe-3) se induce un cambio en la morfología de la capa (ramificada) que no supone una mejora en el desgaste ($4.6 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) respecto a la estructura generada por el bias en la muestra WSe-2 ($1.5 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$). Sin embargo, la incorporación de una fase de WC proporciona una pequeña mejora en la resistencia al desgaste con respecto a su homóloga a $250^\circ\text{C}/\text{bias}$ modulado ($7.0 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$). Este resultado puede ser atribuido a una mayor resistencia mecánica (cf. Figura III.14a), o química por efecto de la inclusión de la fase carburo. De acuerdo con las medidas de XPS y difracción de rayos X se ha visto que el carbono puede incorporarse en la estructura del recubrimiento como nanocristales de W_2C , formando un nanocomposite con el WSe_x , o combinándose con el WSe_x , dentro o fuera de los granos cristalinos.

III.3.3.2.1.2 Nitrógeno seco

Como hemos mencionado anteriormente, para determinar la influencia de la atmósfera circundante sobre el resultado de los ensayos de desgaste se llevaron a cabo test tribológicos sobre las cuatro muestras cambiando de un medio húmedo a uno seco e inerte⁸. Para ello se hizo circular un flujo constante de N_2 en una cubierta de policarbonato que recubre el tribómetro, consiguiendo así una humedad relativa inferior al 6%.

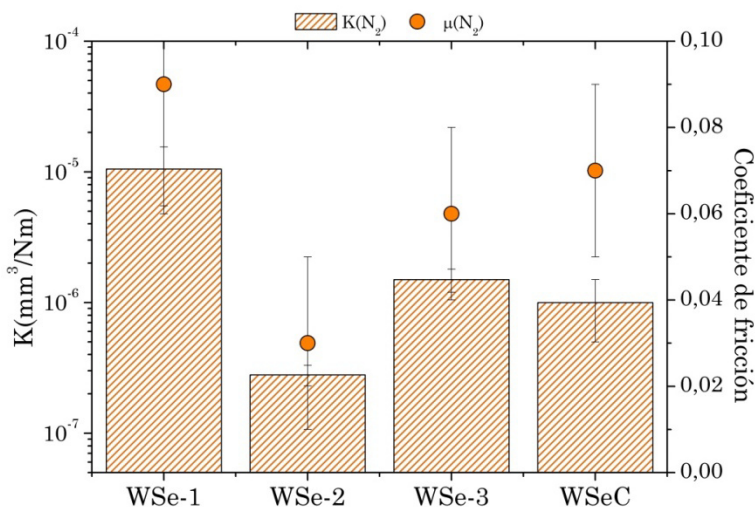


Figura III.19: coeficientes de fricción promedio y tasas de desgaste en atmósfera de N_2 seco.

⁸ Con las mismas condiciones que en aire ambiental (Tabla III.4).

Los resultados de dichos ensayos en atmósfera inerte se presentan en la Figura III.19. En ella se puede apreciar que el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste para el conjunto de muestras son similares a las obtenidas en aire ambiente, con valores promedio de μ que van desde 0.03 hasta 0.09, y tasas de desgaste que se encuentran entre 10^{-5} y 10^{-6} mm³/Nm, siendo, de nuevo, el mejor de los resultados el obtenido para la muestra WSe-2.

	WSe-1	WSe-2	WSe-3	WSeC
k(mm³/Nm) (N ₂)	1.1·10 ⁻⁵	2.8·10 ⁻⁷	1.5·10 ⁻⁶	1.0·10 ⁻⁶

Tabla III.6: tasas de desgaste de las muestras para ensayos tribológicos realizados en atmosfera inerte

La Figura III.20 muestra las imágenes tomadas mediante microscopía óptica convencional de la zona de contacto para la muestra WSe-2 según el entorno en el que se realiza el ensayo:

- En condiciones ambientales se observa la formación de una película de transferencia (transfer film) homogénea sobre la zona de contacto de la bola. Alrededor de esta capa de transferencia se sitúan también partículas dispersas de material procesado durante el ensayo (debris). Ambos elementos, “transfer film” y partículas, provienen de la capa inicial que han sido modificados durante su trasiego por la zona de contacto. Por otro lado, la traza o surco del test de desgaste presenta una superficie suave, homogénea, concentrándose las partículas en los extremos de la misma.
- En N₂ seco se observa de nuevo la formación de un tercer cuerpo aunque con diferencias respecto al ensayo anterior. La película de transferencia formada sobre la bola es mucho menos marcada y el fondo de la traza de desgaste parece cubierto por un material procesado durante el ensayo, que ha quedado adherido en su interior. Al igual que en el ensayo al aire, en el extremo del surco se observan partículas sueltas procedentes del desgaste de la capa.

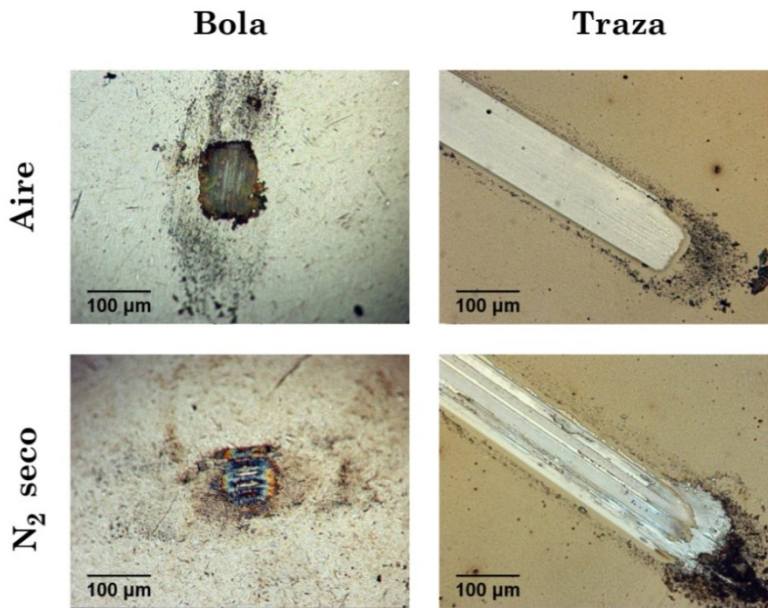


Figura III.20: imágenes de microscopía óptica de las zonas de desgaste en la bola y en la capa tras los ensayos de fricción en aire y N_2 seco.

En resumen, podemos señalar que en ambos entornos se forma un tercer cuerpo que se interpone entre las dos superficies iniciales (bola y capa) y cuya ubicación depende del tipo de atmósfera. En el caso del aire, se queda adherido a la bola mientras que en el caso del nitrógeno se distribuye preferentemente sobre la traza. La formación de esta capa de transferencia (“transfer film”) en la región de contacto ayuda en ambos casos a facilitar el deslizamiento, soportando el trabajo de deformación, teniendo como resultado una baja fricción y un bajo desgaste de las partes en contacto.

III.3.3.2.1.3 Atmósfera variable

De las cuatro muestras estudiadas, la WSe-2 es la que presenta el mejor rendimiento tribológico tanto en aire como en N_2 . Es por ello que se ha seleccionado para obtener más información sobre sus propiedades tribológicas y su dependencia con las condiciones ambientales. En este caso, se llevaron a cabo diferentes ensayos bajo atmósfera variable en un tribómetro de ultra-alto vacío con movimiento recíproco lineal (ver condiciones en Tabla III.7). En primer lugar se realizaron tres ensayos a distintas presiones atmosféricas para ver la respuesta del recubrimiento ante diferentes valores de la presión ambiental (Figura III.21). En dicha figura se puede observar que el coeficiente de fricción no muestra apenas dependencia, con valores por debajo de 0.1 en todos los casos.

Sustrato	Traza	Máx P _{contacto}	f	Carga	Øbola	Material bola
Silicio	2mm	1 GPa	0.5 Hz	1 N	3 mm	100Cr6

Tabla III.7: condiciones de ensayo para estudios de dependencia de la atmósfera circundante.

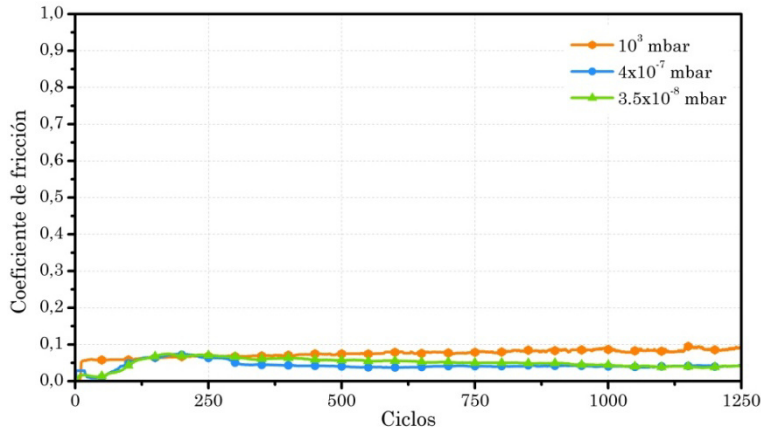


Figura III.21: resultados de la fricción en función de la presión circundante para la muestra WSe-2.

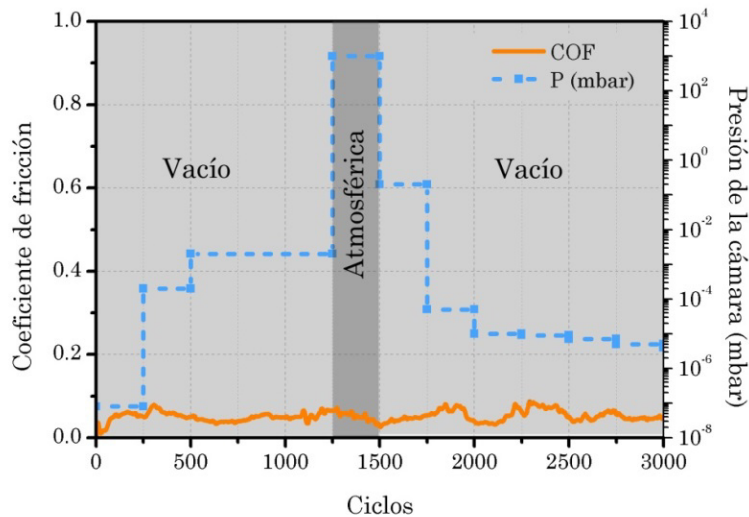


Figura III.22: ensayo tribológico para la muestra WSe-2 con humedad variable.

En otra experiencia, se realizó un estudio tribológico sobre la respuesta del sistema frente a los cambios de composición de la atmósfera en modo dinámico. De este modo, la presión fue variable a lo largo del ensayo, empezando en $8 \cdot 10^{-8}$ mbar, pasando por presión atmosférica y terminando en $4 \cdot 10^{-6}$ mbar. Nuevamente podemos constatar (Figura III.22) que el coeficiente de fricción se

mantiene por debajo de 0.1, y no muestra cambios significativos con la variación de la presión del entorno.

Con el fin de obtener información sobre la durabilidad y la tasa de desgaste del recubrimiento en condiciones comparables a las de uso final como lubricante en vacío se llevaron a cabo una serie de ensayos en modo rotativo (bola sobre disco) de larga duración (condiciones Tabla III.8) manteniendo el recubrimiento en atmósfera seca (humedad relativa < 6%) e inerte (N₂).

Sustrato	v_1	Carga	d_{bola}	Material Bola	Atmósfera
Acero M2	5 cm·s ⁻¹	2 N	6 mm	100Cr6	N ₂ seco

Tabla III.8: condiciones de ensayo para los test de larga duración (WSe-2).

La Figura III.23a muestra la variación del coeficiente de fricción de la muestra hasta finalización del comportamiento lubricante. El recubrimiento comienza a mostrar signos de agotamiento en torno a los $2 \cdot 10^5$ ciclos, fallando completamente a partir de los $2.5 \cdot 10^5$, momento en el que se dispara el coeficiente de fricción. No obstante, se observa que mientras el recubrimiento mantiene sus propiedades lubricantes el coeficiente de fricción se halla siempre por debajo de 0.1. Además, si nos concentramos en la zona donde se alcanza el estado estacionario (desde $1 \cdot 10^5$ a $2 \cdot 10^5$ ciclos), el coeficiente de fricción medio presenta un valor de 0.05 ± 0.02 .

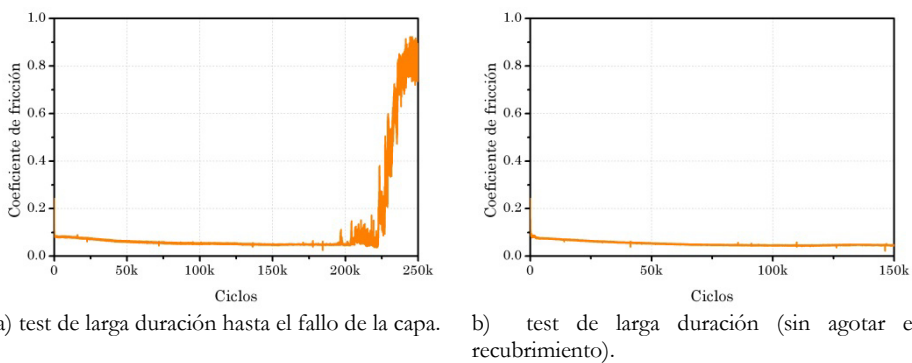


Figura III.23: ensayos tribológicos de larga duración.

De esta forma, una vez conocido el punto de fallo del recubrimiento, se programó un nuevo test cuya duración fuera inferior a la de agotamiento de la capa (Figura III.23b) con el objeto de medir la tasa de desgaste de forma precisa. De nuevo, obtenemos una curva de fricción estable y con valores de μ siempre por debajo de 0.1 (0.05 ± 0.01) y una tasa de desgaste de $2 \cdot 10^{-8}$ mm³/Nm.

III.3.3.2.2 Mecanismo de fricción

Para obtener un mayor conocimiento de los procesos físicos y químicos inducidos durante la fricción en los diferentes entornos medidos, se llevó a cabo un análisis Raman tras los test. En la Figura III.24 se presentan las medidas realizadas sobre las muestras dependiendo del entorno (aire o N_2 seco) y de las regiones (traza o bola).

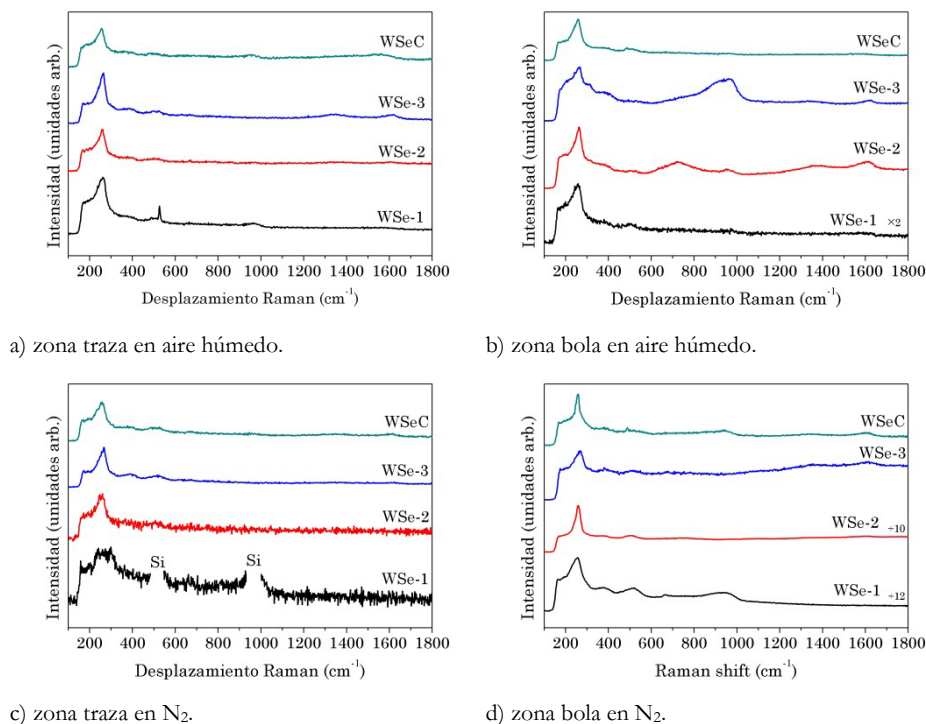


Figura III.24: análisis Raman post-test.

En primer lugar podemos observar en las trazas, tanto en aire como en nitrógeno (Figura III.24a y III.26c), un estrechamiento y aumento de intensidad del pico característico del WSe_2 (260 cm^{-1}) respecto a las medidas iniciales (Figura III.13). Todo ello apunta a un mayor ordenamiento en la estructura del WSe_2 por efecto de la fricción. Por otro lado, la aparición del pico característico del silicio (520 cm^{-1}) en el caso de la muestra WSe-1 es congruente con la eliminación del recubrimiento en zonas de la traza, dejando desnudo el sustrato y expuesto a la excitación del láser.

En los espectros tomados sobre las bolas (Figura III.24b y d) vemos que en algunos casos aparecen nuevas bandas debidas a productos de oxidación y contaminación que se superponen sobre el espectro típico de WSe_2 :

- 600-800 cm^{-1} : estas bandas se pueden atribuir al modo de vibración de estiramiento de los enlaces W-O en el WO_3 [Daniel et al. 1987].
- $\approx 960 \text{ cm}^{-1}$: esta señal es característica de los enlaces W=O formados en la periferia de los dominios nanocristalinos (o amorfos) de WSe_x (debido a la presencia de oxígeno residual durante la síntesis) o dentro de óxidos de wolframio hidratados [El Mrabet et al. 2009, Baserga et al. 2007].
- 1375 y 1595 cm^{-1} : estos dos picos se pueden atribuir a los bandas D y G características del carbono amorfo.

Sin embargo, es importante resaltar que siempre ha sido posible encontrar puntos sobre la muestra ensayada en donde la medida obtenida coincide perfectamente con el espectro inicial, tanto sobre las trazas como sobre las bolas. Los espectros mostrados en Figura III.24 han sido elegidos como ejemplos significativos para ilustrar las modificaciones químicas producidas por la fricción. Los espectros medidos sobre partículas sueltas (Figura III.25) siempre muestran una mayor contribución de picos debidos a óxidos y a contaminación de carbono.

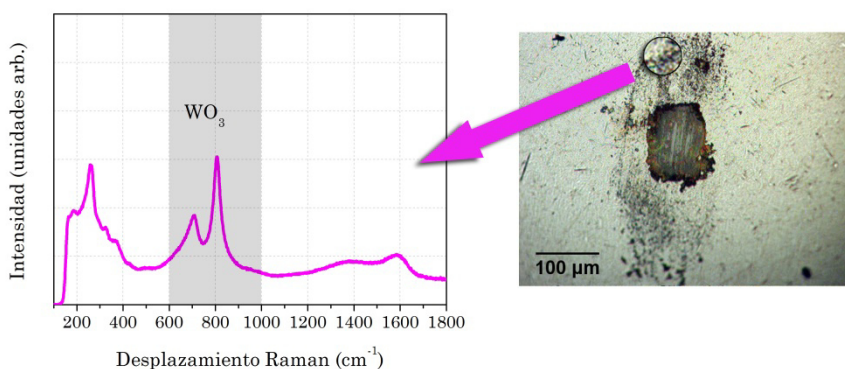


Figura III.25: espectro Raman representativo de los debris para las muestras mostrando la formación de óxidos de wolframio (WO_3).

En la Figura III.26a se presenta el espectro Raman correspondiente al ensayo de larga duración (zona de la traza) (Figura III.23b) comparado con el espectro inicial. Se aprecia claramente como tras el ensayo se produce un estrechamiento e incremento de intensidad del pico característico del WSe_2 (correspondiente a los enlaces W-Se), indicativo de un ordenamiento de la estructura del recubrimiento. La Figura III.26b recogen los espectros Raman obtenidos tras los ensayos realizados en distintos entornos. Se aprecia una dependencia del ordenamiento en función de la humedad y oxígeno circundante. A menor cantidad de éstos (esto es mayor carácter inerte), mayor grado de ordenamiento logrado en la fase WSe_2 .

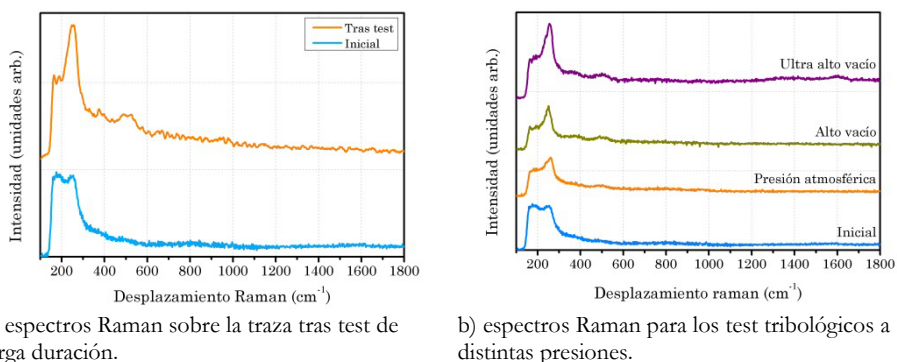
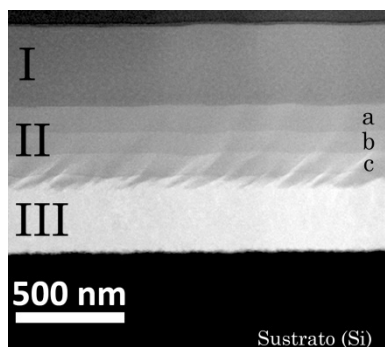


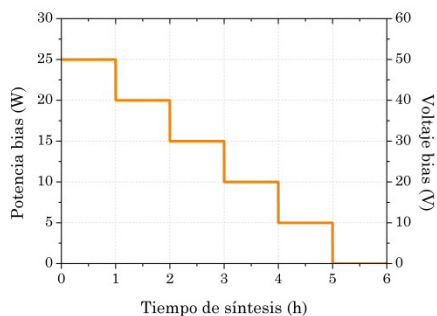
Figura III.26: estudio Raman tras los ensayos tribológicos de larga duración y vacío para la muestra WSe-2.

Hemos visto hasta ahora, que la muestra WSe-2 presenta unas buenas propiedades tribológicas: buena adhesión a los sustratos, bajo coeficiente de fricción, baja tasa de desgaste y baja sensibilidad al entorno. No obstante, cabe preguntarse cuál es el origen de estas excelentes propiedades. Por ahora, los análisis mediante espectroscopía Raman han puesto de manifiesto la existencia de un proceso de ordenamiento de un material esencialmente amorfo o nanocristalino (de acuerdo a la difracción de rayos X). Para profundizar en el conocimiento del mecanismo de fricción y la influencia medioambiental es necesario recurrir a una técnica como la microscopía electrónica de transmisión, que junto con el análisis por XEDS, nos aporte información microestructural y química del recubrimiento con resolución y dimensiones nanométricas.

Anteriormente, mediante el análisis por XEDS en el microscopio de barrido SEM, se observó que la composición química de la muestra variaba a lo largo del espesor de la misma como consecuencia de la aplicación de un voltaje variable en el tiempo sobre los sustratos (Figura III.10). En este caso, el uso del microscopio electrónico de transmisión en modo barrido (STEM), junto con el análisis por XEDS, nos permite obtener información química, tanto cualitativa como cuantitativa, de la muestra con mucha mayor resolución lateral.



a) imagen STEM-HAADF en visión transversal de la muestra WSe-2.



b) voltaje aplicado a los sustratos de la muestra WSe-2 durante el crecimiento.

Figura III.27: estudio STEM de una sección transversal de la muestra WSe-2 preparada por FIB.

La Figura III.27a muestra una imagen de campo oscuro a alto ángulo obtenida en modo STEM (STEM-HAADF) de una lamela de la muestra WSe-2 preparada en visión transversal usando un FIB. En ella se puede apreciar principalmente tres zonas con distinta composición, que ya se observaron mediante microscopía SEM, las cuales denominaremos I, II y III (superficie, zona media y zona inferior, respectivamente). Gracias a la mayor resolución del STEM, podemos discernir varias subdivisiones en la capa intermedia II que denominaremos IIa, IIb y IIc. Asimismo se observa una transición desde una zona inferior brillante, que implica un mayor valor de Z en esa región, a una superior más oscura, con un número atómico menor. La formación de las distintas capas puede relacionarse con la aplicación del voltaje en forma escalonada (Figura III.29b) durante el proceso de síntesis.

Por otro lado, se realizó un estudio cualitativo de la composición química a lo largo del espesor del recubrimiento mediante espectroscopía XEDS, realizando un barrido en línea desde la zona III hasta la zona I (Figura III.28) con una sonda de electrones de un tamaño de 1 nm. En dicha figura, se observa un descenso escalonado en el perfil de la señal HAADF a lo largo del recubrimiento que indica una disminución en el número atómico medio. Efectivamente, podemos constatar como la cantidad de selenio crece desde un valor cercano al 10 % at. en la zona III hasta alcanzar ≈ 60 % at. en la zona I. Para el wolframio, el comportamiento es el inverso; partiendo de un valor de 90 % at. en la zona III y disminuyendo a un 40 % at. en la zona I. El platino utilizado en la preparación de la muestra FIB se pone claramente de manifiesto por un incremento significativo de su señal en la superficie.

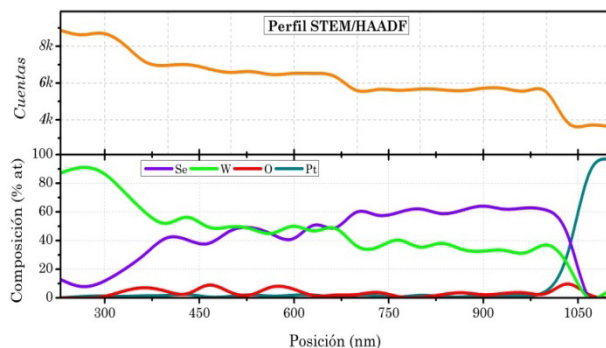


Figura III.28: perfil de la señal HAADF y composición química (medida por XEDS) en función de la posición desde el sustrato.

La Figura III.29 muestra imágenes HAADF a mayores aumentos donde se puede apreciar claramente una estructura granular para la zona I. La microestructura está formada por corpúsculos brillantes, de unos 6-10 nm de tamaño, sobre un fondo homogéneo de menor intensidad. Este hecho indica que el contenido de W ha de ser superior en estos puntos, como de hecho muestra el perfil de XEDS obtenido barriando dos de las zonas brillantes (Figura III.29b). Dicho perfil (Figura III.29c) constata que la señal del wolframio aumenta de intensidad al pasar por los granos brillantes, mientras que la del selenio permanece constante.

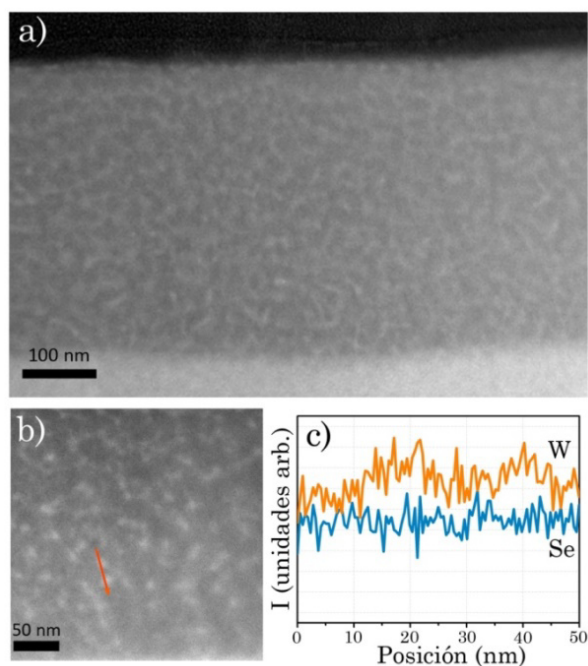


Figura III.29: imágenes HAADF en detalle de la zona I y perfiles XEDS.

En la Figura III.30 se muestra el perfil XEDS tras un suavizado del mismo para una mejor visualización acompañada de un esquema simple de la zona I. Del análisis cuantitativo de los espectros XEDS obtenidos dentro y fuera de dichos granos se han obtenido los valores de la relación Se/W que aparecen en el modelo de la Figura III.30.

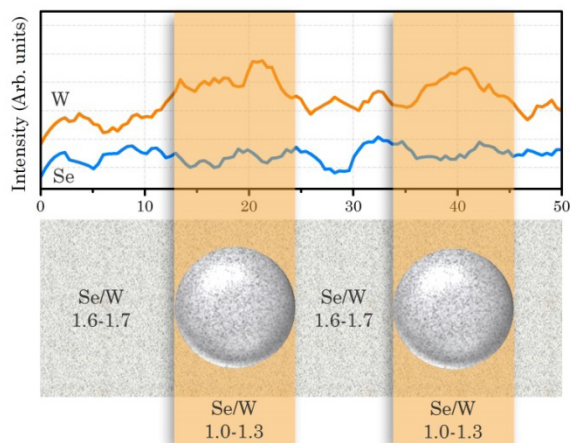


Figura III.30: modelo descriptivo y composición química de la zona I.

El estudio por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de la Zona I revela la presencia de pequeños dominios cristalinos (Figura III.31a). Las distancias medidas entre los planos cristalinos están comprendidas entre 6.7 y 7.6 Å, valores que son consistentes con el espaciado de la familia de planos (002) de la estructura del WSe_2 . En algunos dominios, los contrastes asociados a dichos planos aparecen curvados, probablemente debido a la presencia de dislocaciones y defectos. El tamaño de los dominios ordenados es de unos 3-6 nm. Por otro lado, en las imágenes de HRTEM también se han medido distancias de 2.2 y 2.4 Å, que pueden asociarse a las familias de planos (103) del WSe_2 y (110) de la fase *bcc*-W, respectivamente (Figura III.31b).

Por tanto, combinando la información proporcionada por HAADF y HRTEM podemos extraer conclusiones acerca de la nanoestructura y composición de nuestro material. Por un lado, el tamaño de los dominios cristalinos de WSe_2 (3-6 nm), determinados por HRTEM, es menor que el tamaño de los granos ricos en W (6-10 nm), observados por HAADF. Por otro lado, los dominios WSe_2 se encuentran separados entre sí unos 6-10 nm, valores que concuerdan con el tamaño de las zonas brillantes ricas en W.

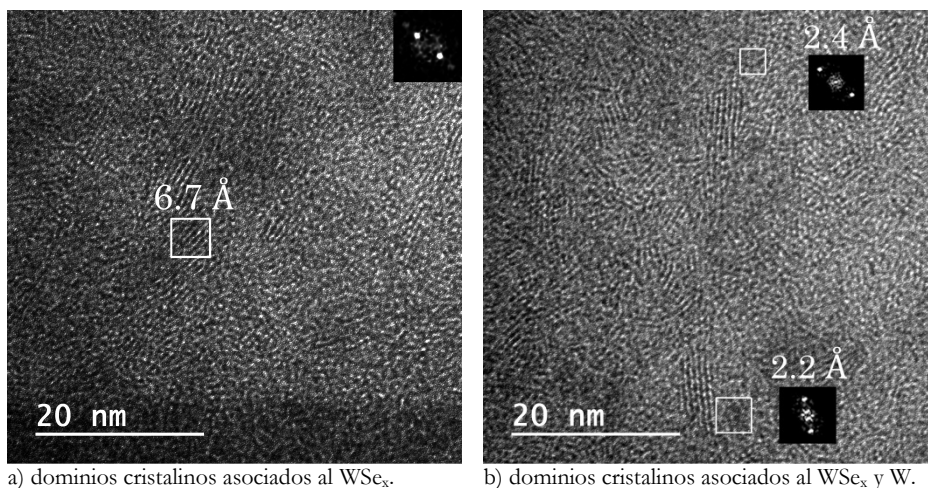


Figura III.31: imágenes HRTEM de la zona I.

Estas zonas brillantes parecen tener un carácter amorfo según las imágenes de HRTEM, sugiriendo que es el exceso de wolframio el que provoca la pérdida de la cristalinidad del WSe_2 . Esta tendencia ha sido ya observada previamente en capas de Ti- WSe_2 [Scharf et al. 2009], donde la intercalación del titanio entre las lamelas impide que crezca el orden cristalino de la fase WSe_2 . Por otro lado, el incremento y la dispersión de valores para la distancia entre lamelas medidas en las micrografías con respecto al valor teórico para una fase WSe_2 estequiométrica (6.49 \AA) apoya la tesis de la incorporación de wolframio en la región interlamelar. Es importante señalar que aunque hablemos de dominios de WSe_2 y dominios ricos en W, las ratios Se/W correspondientes a estas zonas eran 1.6-1.7 (WSe_2) y 1.0-1.3 (W) respectivamente, por lo que una notación WSe_x y W(Se) respectivamente sería más correcta.

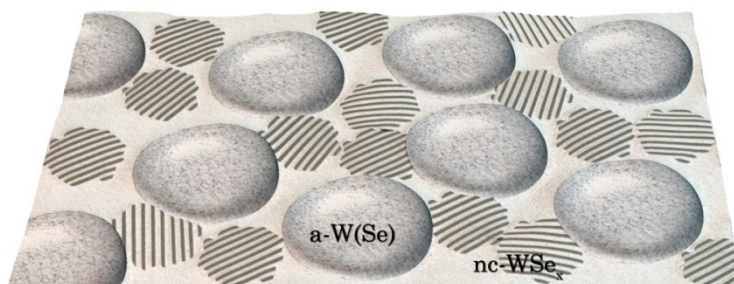


Figura III.32: modelo de nanocomposite de la zona I.

En consecuencia, podemos considerar la estructura de la zona I como la de un nanocomposite formado por granos amorfos ricos en tungsteno [a-W(Se)] embebidos en una matriz nanocristalina de WSe_x (nc- WSe_x) junto con pequeños

crisales de wolframio metálico. La Figura III.32 muestra de forma esquemática la composición química y morfológica de la zona I.

Hasta este punto hemos avanzado notablemente en el conocimiento de la muestra en su estado inicial, tanto en su nanoestructura como en su composición química. Sin embargo, puesto que nuestro interés es comprender el comportamiento tribológico es necesario investigar los procesos y modificaciones que la fricción induce a escala nanoscópica en el recubrimiento.

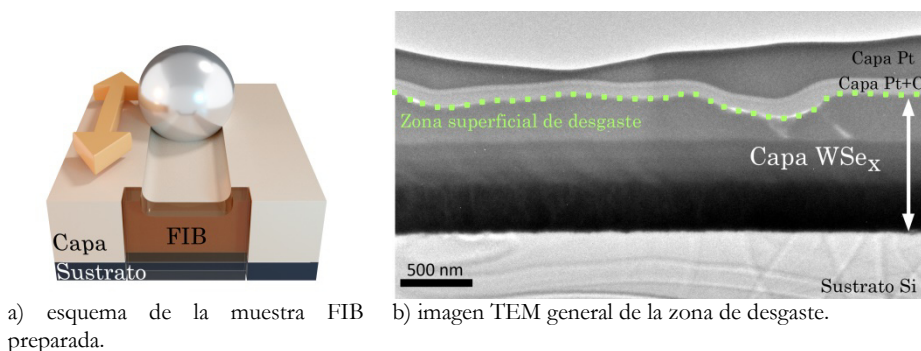


Figura III.33: preparación de muestra FIB.

Para ello se preparó un corte transversal por FIB de la región de contacto tras el ensayo tribológico (bajo aire ambiental y 10^4 ciclos)(Figura III.33a) y se estudió exhaustivamente por las técnicas de microscopía electrónica de transmisión. En la Figura III.33b se muestra una imagen TEM de campo claro de la capa en la que se observa como la superficie es irregular por la pérdida de material de la zona I y la presencia de algunas fracturas perpendiculares. También se observan dos capas continuas sobre la superficie del recubrimiento de Pt y Pt+C que se depositaron previamente para la preparación de la lamela en el FIB.

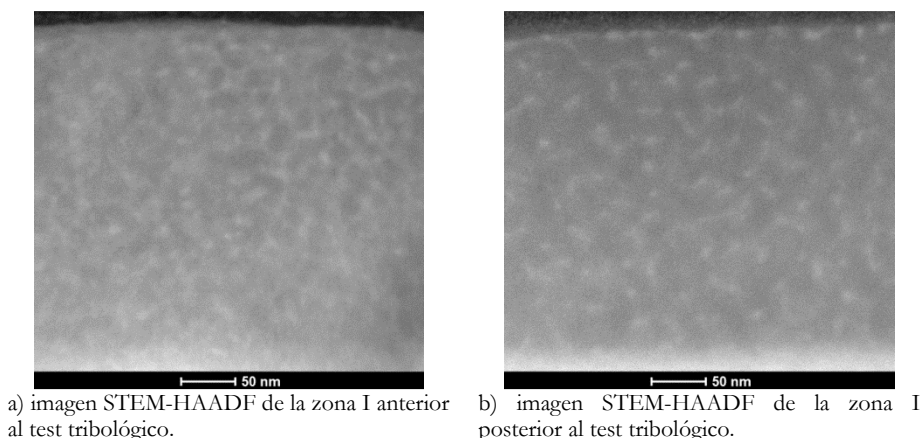


Figura III.34: estructura nanocomposite antes y después del ensayo tribológico.

El análisis post-test de la zona I mediante STEM-HAADF evidencia que la estructura nanocomposite se mantiene, aunque se detectan cambios sutiles tras el ensayo tribológico. En la Figura III.34b puede comprobarse que hay una disminución generalizada de la densidad de zonas brillantes [a-W(Se)] y cierta acumulación en la región de contacto.

En la Figura III.35 se muestran unas imágenes de alta resolución tomadas de la zona superficial, cercanas a la región de contacto con la bola. Podemos constatar como el orden cristalino aumenta, y como los contrastes asociados al espaciado interlaminar entre los planos de átomos Se-W-Se del nc- WSe_x están orientados de forma paralela a la dirección de deslizamiento. Es decir, la acción de la fricción induce un ordenamiento de la estructura laminar, según la dirección de deslizamiento, que favorece la obtención de bajos coeficientes de fricción debido al fácil deslizamiento interlaminar. Este fenómeno es similar al observado en capas de carbono amorfo (a-C, a-C:H o DLC) y otros calcogenuros metálicos [Polcar et al. 2011, 2008, Sánchez-López et al. 2003]. Por otro lado, el tamaño de los dominios cristalinos aumenta hasta los 7-14 nm², así como la distancia interlaminar que se encuentra entre 7.30 y 7.80 Å.

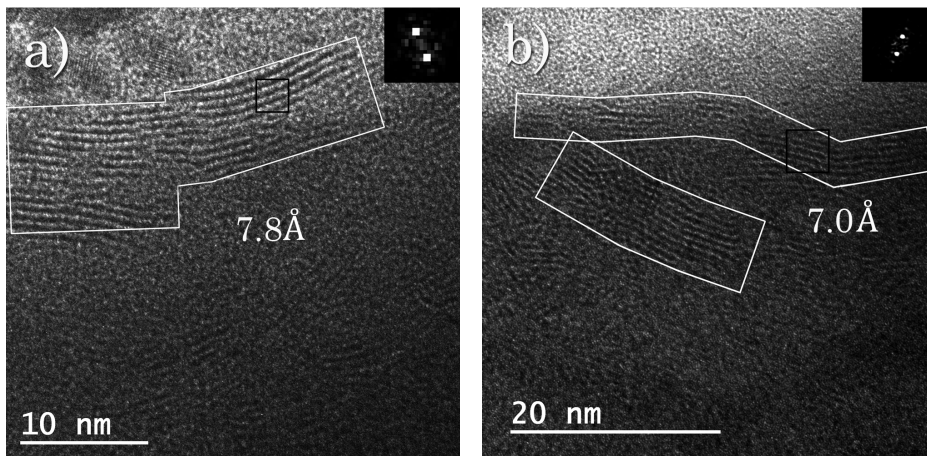


Figura III.35: imágenes HRTEM de la superficie (tras ensayo tribológico) mostrando orden inducido por la fricción.

Este aumento del orden cristalino ocurre simultáneamente con la disminución de las zonas ricas en W que se vio por el análisis STEM-HAADF (Figura III.34) a excepción de la línea más superficial. La explicación que damos a este proceso es la progresiva liberación de átomos de W de la fase a-W(Se) que irían difundiendo hasta la superficie donde son susceptibles de ser fácilmente oxidados (formando WO_3) al estar expuestos al aire atmosférico. Los átomos de W actuarían de este

⁹ Tamaño correspondiente a 12-16 plaquetas Se-W-Se.

modo como elemento de sacrificio, oxidándose preferentemente y preservando la fase lubricante de WSe_2 de la oxidación. De esta manera se puede entender que este material nanocomposite sea capaz de mantener unos valores bajos de fricción incluso en condiciones de humedad ambiental.

Por otro lado, una vez que hemos visto que la fricción induce un aumento del orden cristalino en la región más superficial del contacto, cabe preguntarse hasta dónde se propaga dicho cambio. En la Figura III.36 podemos ver una imagen de HRTEM representativa de una región más interna dentro de la zona I. En ella se detecta de nuevo que los dominios del nc-WSe_x se encuentran ordenados y preferentemente alineados de forma paralela a la superficie hasta al menos una profundidad de unos 40-50 nm. Como en la imagen de STEM-HAADF la disminución de la densidad de los granos brillantes de $\alpha\text{-W}(\text{Se})$ se detecta a lo largo de toda la zona I y dado que ambos procesos ocurren de forma paralela tras la fricción, cabe pensar que el incremento del orden cristalino se pueda extender más allá del área analizada por HREM, al menos hasta los límites de la zona I.

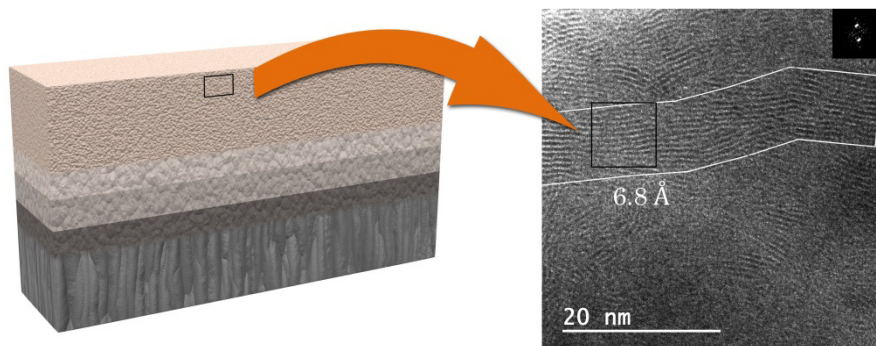


Figura III.36: imagen de alta resolución de la zona I (interior) mostrando orden inducido por la fricción.

III.4 Conclusiones

La producción de capas delgadas de WSe_2 estequiométrico mediante magnetron sputtering presenta dificultades debido a la alta sensibilidad que presenta el WSe_2 al bombardeo iónico y a fenómenos de re-sputtering preferencial durante el crecimiento que conduce a materiales deficitarios en selenio. No obstante, en este trabajo se ha conseguido obtener un recubrimiento basado en WSe_x con buenas propiedades lubricantes sin necesidad de contar con una fase cristalina y estequiométrica de WSe_2 aunque se debe superar un valor umbral promedio de $x \geq 0.6$.

Los mejores resultados de comportamiento tribológico, se obtuvieron para el recubrimiento preparado mediante la aplicación de un bias variable decreciente durante la síntesis y en ausencia de calentamiento externo (muestra WSe-2). De esta manera se consigue un gradiente funcional, con propiedades mecánicas y composición química que cambian de forma gradual desde el sustrato hasta la superficie, que repercute favorablemente sobre el comportamiento tribológico. Así, de forma más específica se ha podido constatar:

- El recubrimiento presenta una zona inferior rica en W que proporciona un excelente soporte mecánico y buena adhesión al sustrato.
- En la zona superior obtenemos una región rica en selenio que proporciona excelentes propiedades lubricantes.
- Esta arquitectura en forma de tricapa garantiza valores bajos de fricción y desgaste independientemente del tipo de atmósfera circundante.

La muestra WSe-2, demostró una baja dependencia a la humedad relativa del entorno obteniendo valores de fricción por debajo de 0.1 en ensayos a distintas presiones (desde presión ambiental hasta ultra-alto vacío). Por otro lado, en ensayos de larga duración bajo atmósfera de N₂ seco, el recubrimiento presenta valores tan bajos de fricción como 0.05 (en el estado estacionario) y una tasa de desgaste de $2 \cdot 10^{-8}$ mm³/Nm.

La caracterización por técnicas de microscopía electrónica de transmisión del material inicial ha permitido determinar que tiene una estructura nanocomposite formada predominantemente por dominios cristalinos de WSe_x (nc-WSe_x, los cuales son los responsables de la baja fricción) rodeados de regiones de carácter amorfo ligeramente más ricas en wolframio [a-W(Se)]. El exceso de W supone un incremento de la distancia interlaminar del WSe₂ en las zonas ordenadas, presumiblemente por la intercalación entre ellas. Cuando mayor sea el enriquecimiento en este metal mayor es la tendencia a ser amorfos.

El análisis detallado de la región más superficial de la muestra tras un ensayo de fricción en aire evidenció un incremento de la densidad, tamaño y orden de los dominios de nc-WSe_x en la región de contacto. La orientación preferencial de los planos basales del WSe₂ de forma paralela a la superficie de desgaste facilita el deslizamiento entre las láminas de Se-W-Se, disminuyendo el rozamiento. No obstante, este fenómeno no ocurre únicamente en la región de contacto, sino que se propaga en cierta medida hacia el interior. Se han encontrado evidencias experimentales por alta resolución hasta unos 40-50 nm por debajo de ésta, y es previsible que se extienda hasta al menos unos 300 nm. Este auto-ordenamiento se debe a la energía comunicada durante el proceso de fricción. Asimismo, se ha constatado que este comportamiento no es dependiente del orden inicial

presente en la capa ya que se ha observado independientemente de si el estado inicial es amorfo o nanocristalino.

Por último, este fenómeno de auto-ordenamiento ha sido patente por espectroscopía Raman a través de un afinamiento del pico característico del WSe_2 , tanto en la traza como en el material adherido sobre las bolas. Por otro lado, aunque en aire ambiental tenemos buenas propiedades tribológicas, el auto-ordenamiento es más efectivo cuanto menor oxígeno y vapor de agua se encuentra presente en el entorno.

Por último, se ha justificado la baja dependencia con la atmósfera ambiental en el exceso de W presente en el nanocomposite. Los átomos liberados del interior, difunden a la superficie donde se oxidan, previniendo así de la oxidación a la fase lubricante WSe_2 , lo que le confiere al recubrimiento una menor sensibilidad a la oxidación y mejora de su respuesta como material autolubricante.

III.5 Bibliografía

A

Abad M. D., Muñoz-Marquez M. A., El Mrabet S., Justo, A., & Sanchez-Lopez, J. C. (2010). Tailored synthesis of nanostructured WC/a-C coatings by dual magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 204(21-22), 3490-3500.

Abad, M. D., & Sanchez-Lopez, J. C. (2013). Tribological properties of surface-modified Pd nanoparticles for electrical contacts. *Wear*, 297(1-2), 943-951.

Aouadi, S. M., Paudel, Y., Simonson, W. J., Ge, Q., Kohli, P., Muratore, C., & Voevodin, A. A. (2009). Tribological investigation of adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag coatings with high sulfur content. *Surface & Coatings Technology*, 203(10-11), 1304-1309.

B

Baserga, A., Russo, V., Di Fonzo, F., Bailini, A., Cattaneo, D., Casari, C. S., Bottani, C. E. (2007). Nanostructured tungsten oxide with controlled properties: Synthesis and Raman characterization. *Thin Solid Films*, 515(16), 6465-6469.

C

Chiritescu, C., Cahill, D. G., Nguyen, N., Johnson, D., Bodapati, A., Keblinski, P., & Zschack, P. (2007). Ultralow thermal conductivity in disordered, layered WSe₂ crystals. *Science*, 315(5810), 351-353.

D

Daniel, M. F., B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand and M. Figlarz (1987). Infrared and Raman-study of WO₃ Tungsten Trioxides and WO₃ · xH₂O Tungsten Trioxide Hydrates. *Journal of Solid State Chemistry* 67(2): 235-247.

Dominguez-Meister, S., Justo, A., & Sanchez-Lopez, J. C. (2013). Synthesis and tribological properties of WSe_x films prepared by magnetron sputtering. *Materials Chemistry and Physics*, 142(1), 186-194.

Donnet, C., Le Mogne, T., Ponsonnet, L., Belin, M., Grill, A., Patel, V., & Jahnes, C. (1998). The respective role of oxygen and water vapor on the tribology of hydrogenated diamond-like carbon coatings. *Tribology Letters*, 4(3-4), 259-265.

E

El Mrabet, S., Abad, M. D., Lopez-Cartes, C., Martinez-Martinez, D., & Sanchez-Lopez, J. C. (2009). Thermal Evolution of WC/C Nanostructured Coatings by Raman and In Situ XRD Analysis. *Plasma Processes and Polymers*, 6, S444-S449.

Enomoto, T., & Sugihara, T. (2011). Improvement of anti-adhesive properties of cutting tool by nano/micro textures and its mechanism. *1st Cirp Conference on Surface Integrity (Csi)*, 19, 6.

Erdemir, A. (2005). Review of engineered tribological interfaces for improved boundary lubrication. *Tribology International*, 38(3), 249-256.

Evaristo, M., Polcar, T., & Cavaleiro, A. (2009). Can W-Se-C Coatings Be Competitive to W-S-C Ones? *Plasma Processes and Polymers*, 6, S92-S95.

F

Fominski, V. Y., Grigoriev, S. N., Celis, J. P., Romanov, R. I., & Oshurko, V. B. (2012). Structure and mechanical properties of W-Se-C/diamond-like carbon and W-Se/diamond-like carbon bi-layer coatings prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 520(21), 6476-6483.

Fominski, V. Y., Nevolin, V. N., Romanov, R. I., Titov, V. I., & Scharff, W. (2004). Tribological properties of pulsed laser deposited WSe_x(Ni)/DLC coatings. *Tribology Letters*, 17(2), 289-294.

G

Gangopadhyay, S., Acharya, R., Chattopadhyay, A. K., & Paul, S. (2009). Composition and structure-property relationship of low friction, wear resistant TiN-MoS_x composite coating deposited by pulsed closed-field unbalanced magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 203(12), 1565-1572.

Grigoriev, S. N., Fominski, V. Y., Gnedovets, A. G., & Romanov, R. I. (2012). Experimental and numerical study of the chemical composition of WSe_x thin films obtained by pulsed laser deposition in vacuum and in a buffer gas atmosphere. *Applied Surface Science*, 258(18), 7000-7007.

Guetteri, N., Ouerfelli, J., Bernede, J. C., Khelil, A., Pouzet, J., & Conan, A. (1998). Photoconductive WSe₂ thin films obtained by solid state reaction in the presence of a thin nickel layer. *Materials Chemistry and Physics*, 52(1), 83-88.

H

Holmberg, K., Matthews, A., & Ronkainen, H. (1998). Coatings tribology - contact mechanisms and surface design. *Tribology International*, 31(1-3), 107-120.

Hu, J. J., Zabinski, J. S., Bultman, J. E., Sanders, J. H., & Voevodin, A. A. (2006). Structure characterization of pulsed laser deposited MoS_x-WSe_y composite films of tribological interests. *Tribology Letters*, 24(2), 127-135.

J

Jamison, W. E. and S. L. Cosgrove (1971). Friction characteristics of transition-metal disulfides and diselenides. *Asle Transactions* 14(1): 62-72.

K

Kubart, T., Polcar, T., Kopecky, L., Novak, R., & Novakova, D. (2005). Temperature dependence of tribological properties of MoS₂ and MoSe₂ coatings. *Surface & Coatings Technology*, 193(1-3), 230-233.

L

Li, S. P., Deng, J. X., Yan, G. Y., Zhang, K. D., & Zhang, G. D. (2014). Microstructure, mechanical properties and tribological performance of TiSiN-WSe₂ hard-lubricant coatings. *Applied Surface Science*, 309, 209-217.

M

Mead, D. G., & Irwin, J. C. (1977). Long wavelength optic phonons in WSe₂. *Canadian Journal of Physics*, 55(5), 379-382.

Moser, J., & Levy, F. (1993). Crystal reorientation and wear mechanisms in MoS₂ lubricating thin-films investigated by TEM. *Journal of Materials Research*, 8(1), 206-213.

Muratore, C., & Voevodin, A. A. (2009). Chameleon Coatings: Adaptive Surfaces to Reduce Friction and Wear in Extreme Environments *Annual Review of Materials Research* 39, 297-324.

Musil, J., Vlcek, J., & Zeman, P. (2008). Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000 degrees C. *Advances in Applied Ceramics*, 107(3), 148-154.

N

Nabot, J. P., Aubert, A., Gillet, R., & Renaux, P. (1990). Cathodic sputtering for preparation of lubrication films. *Surface & Coatings Technology*, 43-4(1-3), 629-639.

Nossa, A., Cavaleiro, A., Carvalho, N. J. M., Kooi, B. J., & De Hosson, J. T. M. (2005). On the microstructure of tungsten disulfide films alloyed with carbon and nitrogen. *Thin Solid Films*, 484(1-2), 389-395.

Oliver, W. C., & Pharr, G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6), 1564-1583.

O

Oñate, J. I., Brizuela, M., García-Luis, A., Braceras, I., Viviente, J. L., & Gomez-Elvira, J. (2001). Improved tribological behaviour of MoS₂ thin solid films alloyed with WC. In R. A. Harris (Ed.), *9th European Space Mechanisms and Tribology Symposium* (Vol. 480, pp. 257-262). 2200 Ag Noordwijk: Esa Publications Division C/O Estec.

P

Polcar, T., & Cavaleiro, A. (2011). Review on self-lubricant transition metal dichalcogenide nanocomposite coatings alloyed with carbon. *Surface & Coatings Technology*, 206(4), 686-695.

Polcar, T., Evaristo, M., & Cavaleiro, A. (2007). The tribological behavior of W-S-C films in pin-on-disk testing at elevated temperature. *Vacuum*, 81(11-12), 1439-1442.

Polcar, T., Evaristo, M., & Cavaleiro, A. (2009). Self-Lubricating W-S-C Nanocomposite Coatings. *Plasma Processes and Polymers*, 6(6-7), 417-424.

Polcar, T., Evaristo, M., Colaco, R., Sandu, C. S., & Cavaleiro, A. (2008). Nanoscale triboactivity: The response of Mo-Se-C coatings to sliding. *Acta Materialia*, 56(18), 5101-5111.

Polcar, T., Evaristo, M., Stueber, M., & Cavaleiro, A. (2009). Mechanical and tribological properties of sputtered Mo-Se-C coatings. *Wear*, 266(3-4), 393-397.

Prasad, S. V., McDevitt, N. T., & Zabinski, J. S. (2000). Tribology of tungsten disulfide-nanocrystalline zinc oxide adaptive lubricant films from ambient to 500 degrees C. *Wear*, 237(2), 186-196.

S

Sanchez-Lopez, J. C., Erdemir, A., Donnet, C., & Rojas, T. C. (2003). Friction-induced structural transformations of diamondlike carbon coatings under various atmospheres. *Surface & Coatings Technology*, 163-164 (Proceedings of the 29th International conference on Metallurgical Coatings and Thin Films), 444-450.

Savan, A., Pfluger, E., Goller, R., & Gissler, W. (2000). Use of nanoscaled multilayer and compound films to realize a soft lubrication phase within a hard, wear-resistant matrix. *Surface & Coatings Technology*, 126(2-3), 159-165.

Scharf, T. W., Rajendran, A., Banerjee, R., & Sequeda, F. (2009). Growth, structure and friction behavior of titanium doped tungsten disulfide (Ti-WS₂) nanocomposite thin films. *Thin Solid Films*, 517(19), 5666-5675.

Shtansky, D. V., Lobova, T. A., Fominski, V. Y., Kulinich, S. A., Lyasotsky, I. V., Petrzehik, M. I., Moore, J. J. (2004). Structure and tribological properties of WSe_x, WSe_x/TiN, WSe_x/TiCN and WSe_x/TiSiN coatings. *Surface & Coatings Technology*, 183(2-3), 328-336.

Shtansky, D. V., Sheveyko, A. N., Sorokin, D. I., Lev, L. C., Mavrin, B. N., & Kiryukhantsev-Korneev, P. V. (2008). Structure and properties of multi-component and multilayer TiCrBN/WSe_x coatings deposited by sputtering of TiCrB and WSe₂ targets. *Surface & Coatings Technology*, 202(24), 5953-5961.

Simmonds, M. C., Savan, A., Pfluger, E., & Van Swygenhoven, H. (2000). Mechanical and tribological performance of MoS₂ co-sputtered composites. *Surface & Coatings Technology*, 126(1), 15-24.

V

Veprek, S., Veprek-Heijman, M. G. J., Karvankova, P., & Prochazka, J. (2005). Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*, 476(1), 1-29.

Voevodin, A. A., & Zabinski, J. S. (2000). Supertough wear-resistant coatings with 'chameleon' surface adaptation. *Thin Solid Films*, 370(1-2), 223-231.

W

Watanabe, S., Noshiro, J., & Miyake, S. (2004). Tribological characteristics Of WS₂/MoS₂ solid lubricating multilayer films. *Surface & Coatings Technology*, 183(2-3), 347-351

IV. Recubrimientos protectores basados en a-C(Ag)

IV.1 Introducción

El carbono como materia prima para crear un nuevo material funcional se presenta como uno de los mejores candidatos debido a sus diversas formas alótropas (grafito, diamante, fulerenos, nanotubos, grafeno) y la gran variedad de posibilidades que ofrecen los distintos tipos de hibridación (sp^1 , sp^2 y sp^3). El grafito y el diamante se diferencian en el tipo de enlace de sus estructuras. En el primer caso, tres orbitales híbridos sp^2 se disponen en un plano y separados entre sí 120° , quedando un orbital p sin hibridar, perpendicular al plano. (Figura IV.1a). En el segundo, cuatro orbitales híbridos sp^3 se distribuyen apuntando hacia los vértices de un tetraedro (Figura IV.1b). En el grafito, los átomos de carbono con hibridación sp^2 se enlazan covalentemente formando hexágonos que se distribuyen en láminas. Las fuerzas entre lámina y lámina son de tipo van der Waals a través de interacciones entre los orbitales p que son mucho menores que las existentes dentro de los hexágonos (Figura IV.1c). Esto genera un material blando, opaco, conductor eléctrico y de fácil exfoliación con una marcada anisotropía en sus propiedades. Si el material está formado por carbono con hibridación sp^3 (a partir de ahora carbono sp^3) el material obtenido es el diamante, con una estructura cristalina completamente distinta (Figura IV.1d) (*fcc* en vez de hexagonal) y que le confiere propiedades mecánicas y eléctricas completamente diferentes a las del grafito, transparente y no conductor, con la mayor dureza conocida, mayor densidad atómica, mayor conductividad térmica a temperatura ambiente y menor coeficiente de expansión térmica [Robertson 2002].

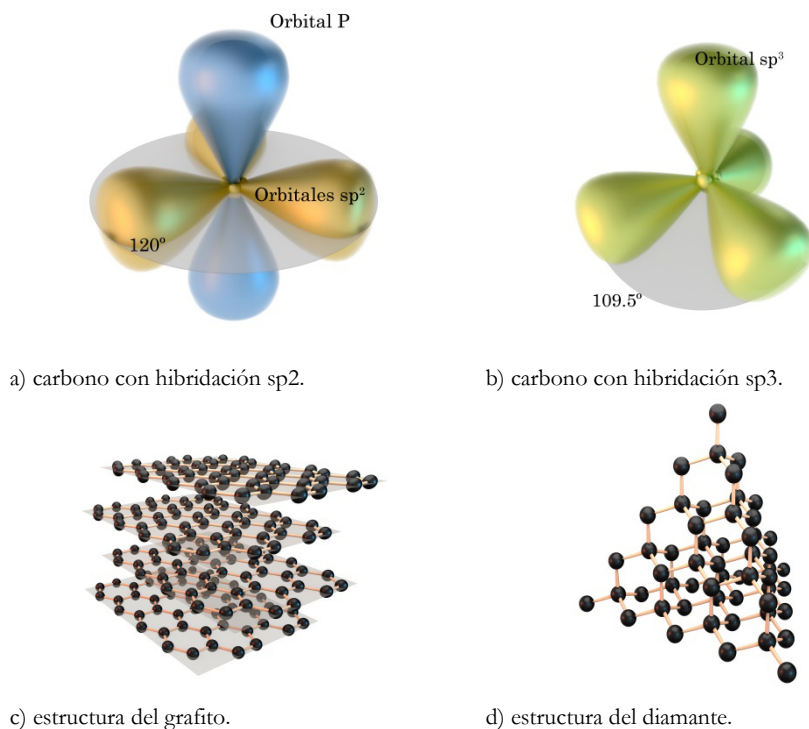


Figura IV.1: hibridación del carbono y formas alotropas.

Uno de los grandes grupos de materiales formados por carbono son los DLC¹ o carbono tipo diamante. Esta familia es una forma metaestable de carbono amorfo, con un alto contenido de enlaces sp^3 . La presencia de este tipo de enlace confiere al material (cuando se encuentra en forma de capa delgada) muchos de los beneficios de las propiedades del propio diamante como una alta dureza y poca afinidad química con otros elementos, y resulta mucho más barato de producir que el diamante puro. Por otro lado, la inclusión de hidrógeno en este tipo de materiales añade una nueva variable con la que modular su composición química y comportamiento. Variando la cantidad de enlaces sp^3 presentes en el recubrimiento así como la cantidad de hidrógeno se pueden obtener una gran variedad de materiales con propiedades diferentes que se encuentran representados en la Figura IV.2 así como en la Tabla IV.1.

La alta variabilidad de dichas propiedades permite que los DLC sean utilizados en aplicaciones industriales de muy diversa índole y condiciones de trabajo, como por ejemplo árboles de levas en motores de combustión interna [Kano et al. 1991, Cruz et al. 2006], rodamientos [Franklin et al. 2007, Vanhulsel et al. 2007], engranajes, pistones, inyectores, etc., o sobre la superficie de los discos

¹ Diamond-like carbon.

magnéticos de un disco duro, en el campo de la informática [Tan 2007, Numata et al. 2003].

Material	sp ³ (%)	H (%)	Densidad (g·cm ⁻³)	Dureza (GPa)
Diamante	100	0	3.515	100
Grafito	0	0	2.267	0.2
C (evaporado)	0	0	1.9	3
C (sputtering)	5	0	2.2	10-30 ²
ta-C	80-88	0	3.1	80
a-C:H duro	40	30-40	1.6-2.2	10-20
a-C:H blando	60	40-50	1.2-1.6	<10
ta-C:H	70	30	2.4	50
Polietileno	100	67	0.92	0.01

Tabla IV.1: propiedades de distintos materiales basados en carbono en función de su contenido de enlaces sp³ e hidrógeno [Robertson 2002].

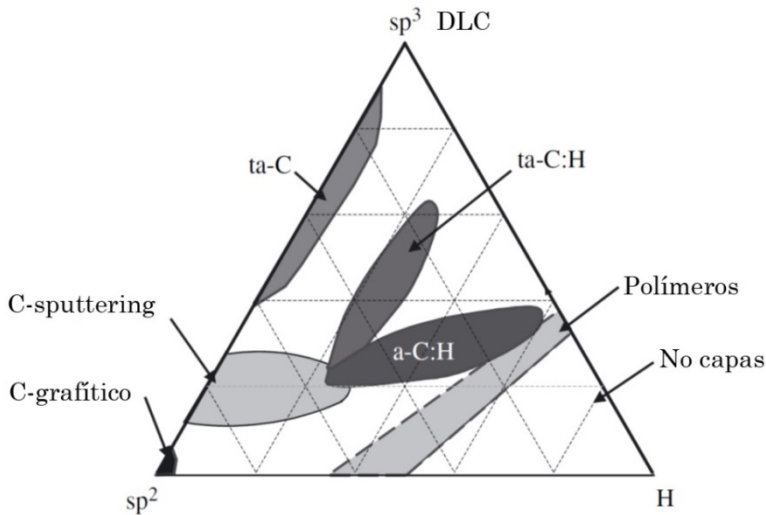


Figura IV.2: diagrama ternario para compuestos amorfos de carbono. Cada vértice corresponde a grafito, diamante e hidrocarburos [Ferrari et al. 2000].

Aunque inicialmente la terminología DLC se aplicó estrictamente a aquellos materiales formados por carbono con un alto contenido de enlaces sp³ (típicamente >80%) [ta-C; ta-C:H, diamante nanocristalino, etc.], y por tanto con propiedades tipo diamante, en la actualidad se tiende a generalizar esta nomenclatura a cualquier variante de carbono amorfo (con o sin hidrógeno) aunque presenten una ratio sp³/sp² moderada o baja (a-C; a-C:H). No obstante, en este trabajo nos mantendremos fieles al concepto original, por lo que hablaremos de forma general de “recubrimientos” de carbono amorfo a-C.

² Los valores de 30 GPa se obtienen aplicando bias a los sustratos durante la síntesis.

IV.1.1 Aplicaciones biomédicas

Otro de los campos de aplicación de los compuestos de carbono amorfo es el sector biomédico, entre otros motivos debido a que el carbono presenta una alta biocompatibilidad [Grill 2003, Geoffrey & Arps 2005, Kuma 2007, Flores 2009]. Dos son los principales campos de aplicación: aplicaciones cardiovasculares y prótesis articulares.

IV.1.1.1 Aplicaciones cardiovasculares



Figura IV.3: válvula de corazón artificial realizada en carbono pirolítico (On-X Life Technologies).

Según la organización mundial de la salud, las enfermedades cardiovasculares (relacionadas con el corazón y los vasos sanguíneos) son la principal causa de muerte en todo el mundo [Alwan et al. 2011]. En aquellas cardiopatías en las que las válvulas cardiacas están dañadas y requieren su reemplazo, una de las posibilidades es la sustitución por una válvula artificial (Figura IV.3). Este tipo de implantes están realizados de carbono pirolítico y suelen presentar una mayor durabilidad respecto a las válvulas de origen biológico. No

obstante, una de las desventajas del carbono pirolítico es su fragilidad y baja estabilidad mecánica, con el riesgo de que con el uso degeneren en rotura. Es por ello que desde hace años existe un interés creciente en reemplazar dicho material por un metal recubierto con un material hemocompatible como los DLC [Dearnaley et al. 2005].

Por otro lado, existen cardiopatías en las que se produce estenosis³ en un punto de una arteria coronaria, generalmente producida por arterioesclerosis, cuya consecuencia es una gran reducción del flujo sanguíneo elevando peligrosamente la probabilidad de infarto. Para solventar este problema es necesario conseguir una revascularización de la arteria y para ello la intervención más habitual es la angioplastia. Ésta consiste, a grandes rasgos, en la introducción de un balón (desinflado) (Figura IV.4a) mediante un catéter hasta la zona total o parcialmente ocluida de la arteria para que al inflarse se reestablezca el flujo sanguíneo (Figura IV.4b). Por otro lado, sobre el balón inflable se encuentra un cilindro en forma de malla (llamado comúnmente “stent”) que tras el inflado proporciona soporte mecánico a la pared arterial dañada para mantenerla abierta. (Figura IV.4c). Los

³ Constricción o estrechamiento de un orificio o conducto corporal.

“stents” de última generación [Shuchman 2007, Stefanini et al, 2013] liberan progresivamente anticoagulantes para prevenir el riesgo de formación de coágulos.

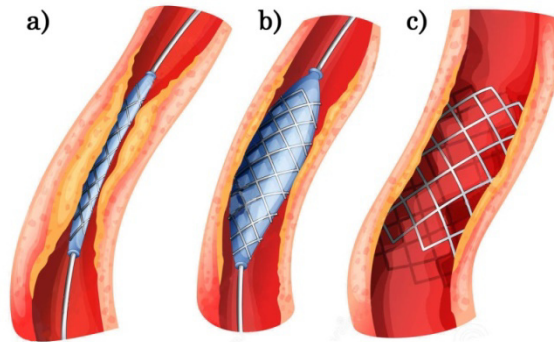


Figura IV.4: esquema de una angioplastia.

Al objeto de limitar el uso de medicamentos anticoagulantes en el postoperatorio, se han llevado a cabo multitud de trabajos experimentando con la capacidad de los recubrimientos basados en DLC para limitar la formación de trombos y restenosis. Diversas compañías biomédicas⁴ ofrecen productos comerciales en los que los ensayos han mostrado un bajísimo porcentaje de restenosis (11%) tras 6 meses desde el implante [Antoniucci et al. 2000]. En el caso de las prótesis de válvulas de corazón, Barbera et al. (2005) mostraron que tras cuatro meses del implante de las válvulas en ovejas apenas se observaban signos de formación de trombos.

IV.1.1.2 Prótesis articulares

El aumento de la esperanza de vida de la población, y por tanto, de enfermedades degenerativas asociadas al hueso y a las articulaciones, así como del peso medio por persona en el mundo desarrollado ha conducido a un incremento del número de intervenciones para la colocación de implantes. Por ejemplo, en España en 2005, se realizaron 19015 y 32076 artroscopias de cadera y rodilla respectivamente⁵, siendo los pacientes en su mayoría mayores de 65 años. La dolencia principal que determinó la necesidad del implante fue por norma general la artrosis [Allepuz et al. 2009].

⁴ Sorin Biomédica con su producto Carbofilm, o Biotronik con PROBIO.

⁵ 4.3 y 7.3 artroplastias de cadera y rodilla respectivamente por cada 10000 habitantes.

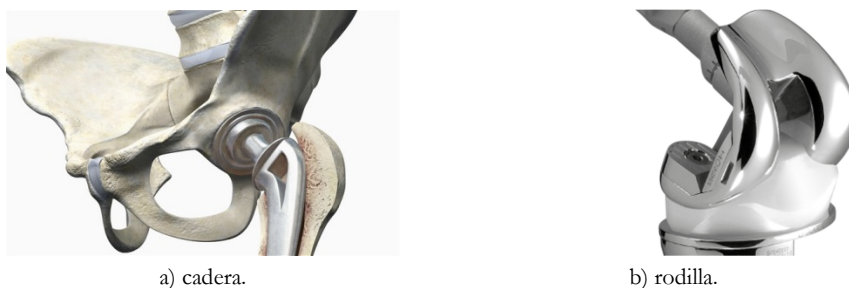


Figura IV.5: implantes de prótesis artificiales más comunes.

Las articulaciones que son más habitualmente sustituidas por implantes artificiales son las de cadera y rodilla (Figura IV.5), aunque existen otras articulaciones susceptibles de recibir implantes como el pie, dedos, tobillo, hombro o codo (Figura IV.6).

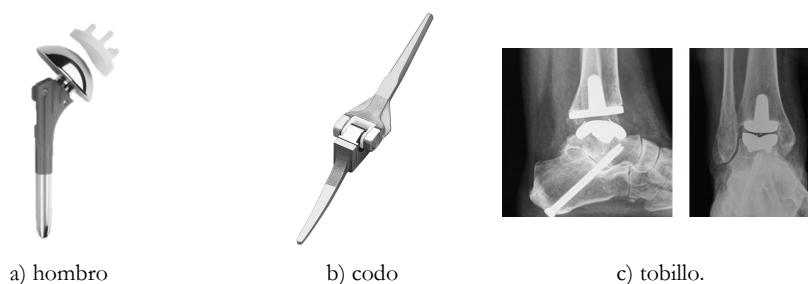


Figura IV.6: otro tipo de implantes menos comunes.

En la actualidad, los materiales más utilizados en las prótesis de articulaciones son las aleaciones de titanio⁶ (Ti6Al4V) enfrentadas a un material polimérico (Figura IV.7a) formado por polietileno de alta densidad (UHMWPE: ultra high molecular weight polyethylene) de menor dureza. El principal inconveniente del titanio es su pobre comportamiento tribológico y baja dureza. El titanio tiende a promover un desgaste adhesivo y como cualquier otro metal es susceptible de corrosión electroquímica en alguna medida. Los productos de degradación, tales como iones metálicos o partículas de desgaste extraídas durante el proceso de tribocorrosión, pueden afectar al tejido circundante y condicionan la vida media del implante. La producción de partículas de polietileno en cantidad muy importante (10^{10} - 10^{11} partículas al año) afecta al contacto tribológico y su liberación al torrente sanguíneo (5 - 30 mm³/año) puede causar inflamación. Estos procesos a medio o largo plazo pueden ocasionar el rechazo del implante [Hauert et al. 2013]. Por otro lado, debido al desgaste, es necesario sustituir la pieza de polietileno en un plazo de 15-20 años [Poorter et al. 2006, Mattei et al.

⁶ Debido a sus buenas propiedades de biocompatibilidad y elasticidad.

2011] con la consecuente operación quirúrgica para el paciente y gasto en una nueva prótesis.

Con el objeto de mejorar el comportamiento frente al desgaste se han utilizado otras combinaciones de materiales, como por ejemplo contactos *cerámica-UHMWPE* (Figura IV.7c) [Dowson 1995], *metal-metal* (Figura IV.7b), reduciéndose notablemente la producción de partículas hasta los $1-3 \text{ mm}^3/\text{año}$, o contactos *cerámica-cerámica*, usando alúmina o circonia (Figura IV.7d), obteniéndose desgates tan bajos como $0.05 \text{ mm}^3/\text{año}$ [Jim et al. 2006].



Figura IV.7: diferentes tipos de contacto.

Sin embargo, estas configuraciones presentan problemas de fragilidad y posibles efectos secundarios. Por ejemplo, en el caso del contacto *metal-metal* se produce una liberación notable de iones metálicos en el organismo que puede causar hipersensibilidad a los metales o alergias. Por otro lado, estos iones pueden producir la aparición de pseudotumores [Keegan et al. 2005, Golish et al. 2012] por lo que es conveniente explorar nuevos materiales.

Como soluciones posibles a estos problemas se puede someter a estos materiales a un tratamiento superficial o bien depositar un recubrimiento que les confiera

las propiedades deseadas. Dichos recubrimientos deben presentar las siguientes características:

- Propiedades mecánicas capaces de resistir las condiciones de funcionamiento.
- Bajas velocidades de desgaste y baja generación de partículas.
- Histocompatibilidad con los tejidos circundantes⁷.
- Resistencia a la contaminación por patógenos para evitar rechazos.

Los recubrimientos tipo DLC o basados en carbono amorfo presentan dichas propiedades: bajos coeficientes de fricción y tasas de desgaste [Robertson 2002, Donet 1998, Sánchez-López et al. 2000], alta dureza [McKenzie 1996, Fallon et al. 1993, Pharr et al. 1996], alta adherencia sobre distinto tipo de materiales, químicamente inertes y resistentes a la corrosión [Tiainen 2001]. Por otro lado, como se ha mencionado anteriormente, los recubrimientos de carbono amorfo son biocompatibles [Grill 2003] y presentan una moderada capacidad antibacteriana [Zhou et al. 2008, Marciano et al. 2009]. Su uso en diversas aplicaciones biomédicas ha sido reportado por diferentes autores [Tiainen 2001, Hauert 2003, Narayan 2005, Geoffrey et al. 2005, Roy et al. 2007].

Saikko et al. (2001) probaron cabezas femorales artificiales formadas por CoCr, Al₂O₃ y CoCr recubierto por DLC en un prototipo de cadera humana en suero bovino para simular el líquido sinovial y a una frecuencia de 1 Hz obteniendo resultados de desgaste similares en la contraparte de UHMWPE tras 3 millones de ciclos para los tres tipos de materiales. Por otro lado, Sheeja et al. (2001) estudiaron discos de CoCr recubiertos por DLC y sin recubrir en ensayos tribológicos contra pines de UHMWPE inmersos en fluido biológico. De nuevo las tasas de desgaste de las contrapartes de UHMPWPE resultaron similares, sin embargo la corrosión del material metálico se redujo por un factor 10⁴ en el caso del disco recubierto. Asimismo realizó ensayos en los que tanto disco como contraparte UHMWPE estaban recubiertos por DLC consiguiendo de esta manera reducir sensiblemente el desgaste. También se han utilizado recubrimientos de DLC sobre aleaciones de Ti6Al4V consiguiendo reducir el desgaste de la contraparte de UHMWPE en un factor 3 respecto al sustrato no recubierto [Xu y Pruitt 1999]. Oñate et al. (2001) realizaron estudios mediante un simulador de rodilla para comparar CoCr, Al₂O₃ y CoCr recubierto con DLC obteniendo cuatro veces menos desgaste en la contraparte de UHMWPE respecto al CoCr y en el caso de la alúmina de hasta 2.7 veces menos desgaste. Por otro lado, Lappalainen et al. (1998) obtuvo excelentes resultados de desgaste modificando la rugosidad superficial de los recubrimientos de DLC a valores en

⁷ Para evitar el rechazo inmunológico.

torno a los 7 nm (de 30 a 600 veces menos desgaste comparado con el sustrato no recubierto) así como una disminución de la corrosión en un 10%.

IV.1.1.3 Ag como elemento bactericida

Desde tiempos antiguos se conocen los efectos antimicrobianos de diversos metales como el cobre, el aluminio o la plata, (efecto oligodinámico). De todos los metales, la plata es el que posee el mayor efecto antimicrobiano y la menor toxicidad para las células animales [Guggenbichler et al. 1999] y sus usos se extendieron desde la esterilización en tinajas de agua por parte de los fenicios hasta el tratamiento de heridas de los soldados durante la Primera Guerra Mundial. Sin embargo, con el descubrimiento de los antibióticos y su gran efectividad y facilidad de aplicación, la plata como agente antimicrobiano cayó en desuso. Actualmente, el interés por la plata ha resurgido debido precisamente al uso masivo de antibióticos que está provocando que diversos microorganismos desarrollen una alta resistencia a los mismos, resultando ineficaces como tratamiento biocida.

A pesar de ello, no ha sido hasta fechas recientes cuando se ha empezado a estudiar el mecanismo bactericida de la plata. Las investigaciones en este aspecto han concluido que los iones Ag^+ afectan a diversos mecanismos vitales para la supervivencia de las bacterias. Por un lado, el ion plata forma enlaces estables con grupos tioles (-SH) presentes en las moléculas que componen la membrana celular, interrumpiendo o limitando el transporte iónico a través de la misma [Klueh et al. 2000]. Por otro lado, la plata puede actuar como catalizador de la reacción entre moléculas de oxígeno y los átomos de hidrógeno del grupo tiol dentro de la célula (generándose moléculas de agua y un puente disulfuro). Este proceso catalítico puede producir cambios en la estructura de proteínas y enzimas claves como aquellas implicadas en la respiración celular [Davies et al. 1997]. Por último, se ha sugerido que el ion Ag^+ es capaz de adulterar la cadena de ADN en el núcleo celular [Klueh et al. 2000].

Los estudios de actividad antimicrobiana han constatado una disminución del tamaño y deshidratación en bacterias como el *S. Aureus* [Guggenbichler et al. 1999]. Esto se produce como consecuencia del daño producido sobre la pared celular que conduce a una pérdida de citoplasma del interior de la célula como se muestra en la Figura IV.8.

Tradicionalmente se considera que la plata tiene una toxicidad baja para las células de los mamíferos [Shi et al. 2006]. En este sentido, diversos estudios realizados con iones de plata generados anódicamente [Bader et al. 1966] o en forma de sales solubles no demostraron ningún efecto citotóxico sobre las

células de mamífero en cultivo [Atiyeh et al. 2007], al menos hasta concentraciones ≤ 25 g/l [Zhang et al. 2005]. Sin embargo, se conoce menos acerca de los efectos nocivos de las nanopartículas y sus efectos sobre el ADN de los organismos ya que los trabajos publicados son recientes. En diversos estudios se ha encontrado que las células humanas tienen una mayor resistencia a los efectos tóxicos de las nanopartículas de plata en comparación con otros organismos como las bacterias [de Lima et al. 2012; Flores et al. 2013]. Los niveles de plata encontrados en los órganos vitales con nanopartículas e iones plata resultan inferiores a los que se han reportado perjudiciales a partir de ensayos *in vitro*.

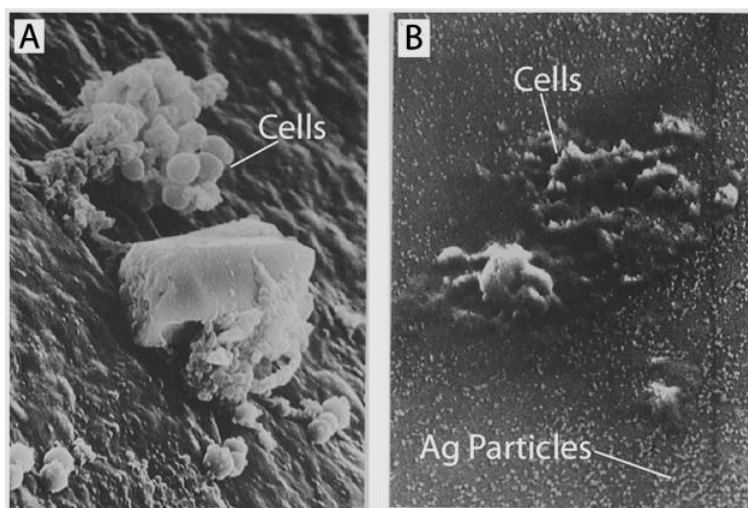


Figura IV.8: imagen de microscopía electrónica de barrido en la que se observan células de *S. Aureus* sobre una superficie sin tratamiento de Ag (imagen A) y el efecto sobre el mismo agente microbiano de un tratamiento superficial con plata (imagen B) donde se aprecia claramente el daño producido [Guggenbichler et al. 1999].

En el campo de los recubrimientos o tratamientos superficiales, la modificación de la composición química mediante la adición de pequeñas cantidades de plata, [Kwok et al. 2006], platino [Morrison et al. 2006] o cobre [Hauert 2003] ha demostrado un aumento de la capacidad antibacteriana de estos recubrimientos, dificultando el crecimiento y la difusión de la bacterias sobre el implante, manteniendo su biocompatibilidad [Narayan 2005, Morrison et al. 2006, Tang et al. 2007, Kwok et al. 2007, Kelly et al. 2009, Chekan et al. 2009, Endrino et al. 2010, Cloutier et al. 2014].

La adherencia de las bacterias a las superficies es un proceso extremadamente complejo afectado por muchos factores tales como: entorno, propiedades de las bacterias, características superficiales del material (composición química, estructura atómica, carga superficial, hidrofobicidad, rugosidad). Por lo tanto, se

puede argumentar que la prevención de la adhesión bacteriana sin el uso de antibióticos puede ser uno de los caminos más eficaces para reducir las infecciones de implantes ortopédicos [Puckett et al. 2010].

Debido a las especiales condiciones en las que trabaja una prótesis se hace necesario un estudio tribológico en donde se simulen de la forma más fiel posible para averiguar la viabilidad de los recubrimientos propuestos [Hauert 2003, Scholes et al. 2000, Saikko et al. 2001, Harsa y Joyce 2011]. Recientemente, Franta et al. (2012) publicó un estudio sobre DLC depositados sobre aleaciones Ti6Al4V inmersos en una disolución de NaCl, obteniendo un aumento de la vida de servicio del material, aunque a partir de los $2 \cdot 10^6$ ciclos se observaron delaminaciones del recubrimiento que llegaban a producir su fallo. Asimismo, Escudeiro et al. (2011) estudiaron recubrimientos compuestos por DLC dopados con titanio bajo tres condiciones distintas: en aire (33% de humedad relativa), suero fisiológico (disolución de NaCl) y suero fetal bovino (FBS) al 10% en suero fisiológico (medio más comúnmente utilizado a la hora de simular el fluido sinovial⁸). En el caso del FBS, aunque la presencia de proteínas en el medio previno el desgaste del recubrimiento, éstas promovieron un aumento de la fricción y del desgaste de la contraparte de UHMWPE. Por otro lado, Oliveira et al. 2014 doparon recubrimientos formados por Ti(C, N) con plata, y llevaron a cabo estudios bajo aire, suero fisiológico y FBS (con bola de Al_2O_3 como contraparte), observando un aumento del desgaste en el caso del suero fisiológico respecto al ensayo en seco y una disminución notable en el caso del FBS. Esta disminución del desgaste en el caso de presencia de moléculas proteínicas (principalmente albúmina) en el medio es atribuido a la formación de una capa adsorbida de las mismas sobre la superficie del recubrimiento que es capaz de protegerlo [Gispert et al. 2006]. El mismo fenómeno fue observado por Calderón et al. (2014) al no obtener diferencias significativas en el desgaste (1.4 a $2.0 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$) de capas de ZrC_xN_{1-x} dopado con plata (0-20 % at.).

En vista de todo lo anterior resulta de gran interés el desarrollo de materiales protectores basados en carbono amorfo dopados con plata para su uso como recubrimientos protectores en aplicaciones biomédicas tales como instrumental médico o en implantes.

IV.2 Objetivos

El objetivo de este capítulo es el desarrollo, optimización y estudio de recubrimientos formados por carbono y plata que presenten buenas propiedades mecánicas, baja producción de partículas, adecuada biocompatibilidad y carácter

⁸ ISO14242, ISO14243, ASTM-F732-00.

antibacteriano, para ser usados como recubrimientos en materiales empleados en aplicaciones biomédicas (instrumental o prótesis).

El desarrollo de los recubrimientos se llevará a cabo en dos fases. La fase inicial se centrará en la determinación de las condiciones oportunas de síntesis que proporcionen un recubrimiento tribológico óptimo de carbono para su posterior dopado con plata. Nuestro objetivo es por tanto, conseguir un recubrimiento de carbono con el menor desgaste posible con el ajuste de las variables que nuestro sistema experimental nos permite. En este caso se empleará una fuente tipo DC pulsada cuyas variables a estudiar serán la frecuencia del pulso y el ciclo de trabajo.

En la segunda etapa, se llevará a cabo el dopado de los recubrimientos con plata hasta ~ un 24 % atómico. Para ello, carbono y plata se co-depositarán durante el crecimiento de la capa usando las condiciones optimizadas en la primera fase, y a continuación, se analizará la influencia que ejerce este dopado en la microestructura, estructura de enlaces, rugosidad, ángulo de contacto, y en las propiedades mecánicas, tribológicas y bactericidas del recubrimiento.

Para investigar las propiedades tribológicas se realizarán los ensayos tribológicos con movimiento recíproco lineal por su mayor similitud al movimiento producido por una articulación en funcionamiento. En una primera etapa, los recubrimientos se ensayarán en seco frente a bola de acero (100Cr6), para seleccionar un conjunto de muestras que pasarán a ser testadas en medio líquido (suero) a la temperatura corporal de 37 °C. De este modo se ensayaran las condiciones más parecidas a las de su uso en el cuerpo humano.

En la última parte, tras la optimización de la síntesis y el estudio de los recubrimientos dopados con Ag, se procederá a estudiar su respuesta como agente antimicrobiano.

IV.3 Discusión y resultados

IV.3.1 Preparación de los recubrimientos

Como se ha mencionado en el apartado II.2.3, las muestras fueron preparadas en una cámara de vacío (Figura II.14) provista de dos cabezales magnetron con blancos de grafito y titanio de dos pulgadas de diámetro situados en posición perpendicular y paralela al portamuestras respectivamente. Para la síntesis, el gas de trabajo utilizado fue argón, a una presión de $\approx 6 \cdot 10^{-3}$ mbar.

El blanco de titanio se usa para depositar una capa inicial metálica que mejore la adhesión sobre el sustrato de silicio y que sirva de soporte mecánico de la capa

de carbono superior (capa de acomodación o “underlayer”). En ausencia de esta capa previa, los recubrimientos no presentan una adhesión adecuada, y debido al estrés residual acababan delaminándose rápidamente tras la síntesis.

Tras la deposición de dicha capa de titanio, se inició la deposición del carbono (condiciones en Tabla IV.2) durante 2½ horas a una temperatura de aproximadamente 150 °C (calentamiento generado por efecto del plasma). Bajo estas condiciones se logra una tasa de deposición de alrededor 10 nm/min y espesores típicos de 1.5 µm.

Condiciones de síntesis	Valor
Presión base (mbar)	$6 \cdot 10^{-8}$
Presión durante la síntesis (mbar)	$6 \cdot 10^{-3}$
Distancia blanco-sustrato (Grafito) (cm)	7.5
Distancia blanco-sustrato (Titanio) (cm)	12
Potencia Grafito (W)	300 (DC pulsado)
Potencia Titanio (W)	300 (DC)
Temperatura (°C)	150
Tiempo de síntesis (h)	2.5

Tabla IV.2: condiciones de síntesis.

Para alimentar los magnetrones se utilizó una fuente DC a una potencia de 300 W, trabajando en modo pulsado (en el caso del carbono con distintas frecuencias y ciclos de trabajo) y continua (en el caso del titanio).

Por otro lado, los sustratos se mantuvieron fijos durante la deposición debido a que no existía la posibilidad de giro en el portamuestras, por lo que no se puede garantizar una completa homogeneidad de los mismos. Siendo conscientes de ello, se decidió identificar exactamente la posición de las muestras en el portamuestras. Así, se dispusieron siempre seis probetas en forma circular siguiendo las posiciones de las horas del reloj: 12:00, 2:00, 4:00, 6:00, 8:00 y 10:00 h (Figura IV.9). La posición de referencia son las 12 horas, orientada hacia el magnetron de titanio.

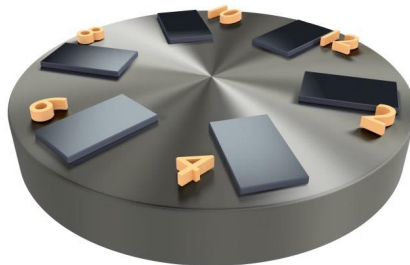


Figura IV.9: posición de los sustratos en el portamuestras.

IV.3.2 Estudio de la dependencia de las propiedades tribológicas con las características del pulso

En primer lugar se decidió realizar un estudio de la dependencia de las propiedades tribológicas del recubrimiento en función de la frecuencia del pulso y del ciclo de trabajo de la señal aplicada sobre el blanco de carbono, en ausencia total de plata, con el objeto de optimizar su comportamiento tribológico. Para ello, se depositaron una serie de muestras a dos frecuencias (125 y 250 kHz) y dos valores de ciclo de trabajo (70 y 90%). Como referencia se depositó una muestra de carbono en modo DC continuo, sin aplicación de pulso alguno.

IV.3.2.1 Caracterización tribológica

En la Figura IV.10 se muestran los valores para el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste obtenidos con las muestras sintetizadas mediante señal DC pulsada y DC continua (los parámetros aplicados en los ensayos de fricción se encuentran en la Tabla IV.3).

Traza	Ciclos	Distancia	Carga	Frecuencia	Bola
10 mm	10^4	200 m	5 N	2 Hz	100Cr6

Tabla IV.3: parámetros de los ensayos tribológicos de las muestras referencia de carbono.

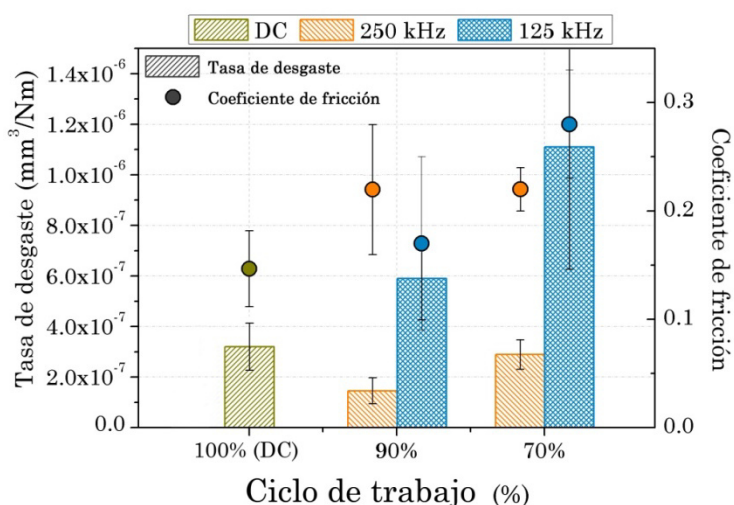


Figura IV.10: estudio de las propiedades tribológicas en función de la frecuencia y ciclo de trabajo del pulso.

Los valores obtenidos para la tasa de desgaste son inferiores para la frecuencia de 250 kHz independientemente del ciclo de trabajo empleado. El mejor resultado se ha logrado con un 90% de ciclo de trabajo ($1.5 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$).

En relación al coeficiente de fricción, en líneas generales, los valores que presentan los tres recubrimientos se hallan dentro de los habituales para capas de carbono amorfo a-C [$\mu \sim 0.15-0.25$, Nelsson et al. 2003] aunque tiende a disminuir con el incremento del tiempo efectivo de trabajo, desde 70 a 100% (DC constante).

Por tanto, a la luz de los resultados obtenidos podemos concluir que el mejor resultado global se obtiene utilizando una frecuencia de pulso de 250 kHz y un ciclo de trabajo efectivo del 90%. Aunque el coeficiente de fricción a 125 kHz y 90% es algo inferior, su superior desviación estándar, sumada a una mayor tasa de desgaste e inestabilidad del plasma durante la síntesis, hace que nos decantemos por la primera opción, que aúna los valores más altos de frecuencia y ciclo de trabajo.

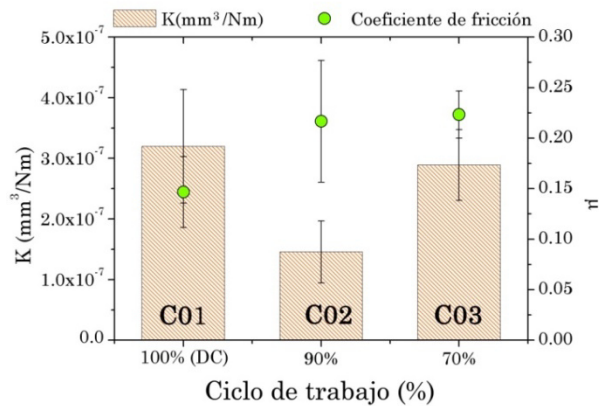


Figura IV.11: propiedades tribológicas de las muestras sintetizadas a 250 kHz comparadas con una referencia DC no pulsado.

La comparación de las muestras sintetizadas a 250 kHz con la referencia de DC no pulsado (Figura IV.11) nos revela que el pulsado de la señal produce un aumento de la fricción de 0.15 a 0.22 que se ve compensado por una mayor resistencia al desgaste, particularmente a 90% de ciclo de trabajo.

IV.3.2.2 Caracterización química y microestructural

Para identificar fácilmente las muestras, denominaremos a partir de ahora a la referencia carbono con señal continua como C01, y a las muestras obtenidas con señal pulsada a 250 kHz como C02 ($\eta=90\%$) y C03 ($\eta=70\%$) de ciclo de trabajo respectivamente (Tabla IV.4).

	C01	C02	C03
Frecuencia (Hz)	0	250	250
Ciclo de trabajo (%)	100	90	70

Tabla IV.4: denominación de las muestras.

En la Figura IV.12 se puede observar la microestructura de los recubrimientos C01, C02 y C03 respectivamente mediante microscopía SEM, tanto en visión transversal como en visión planar.

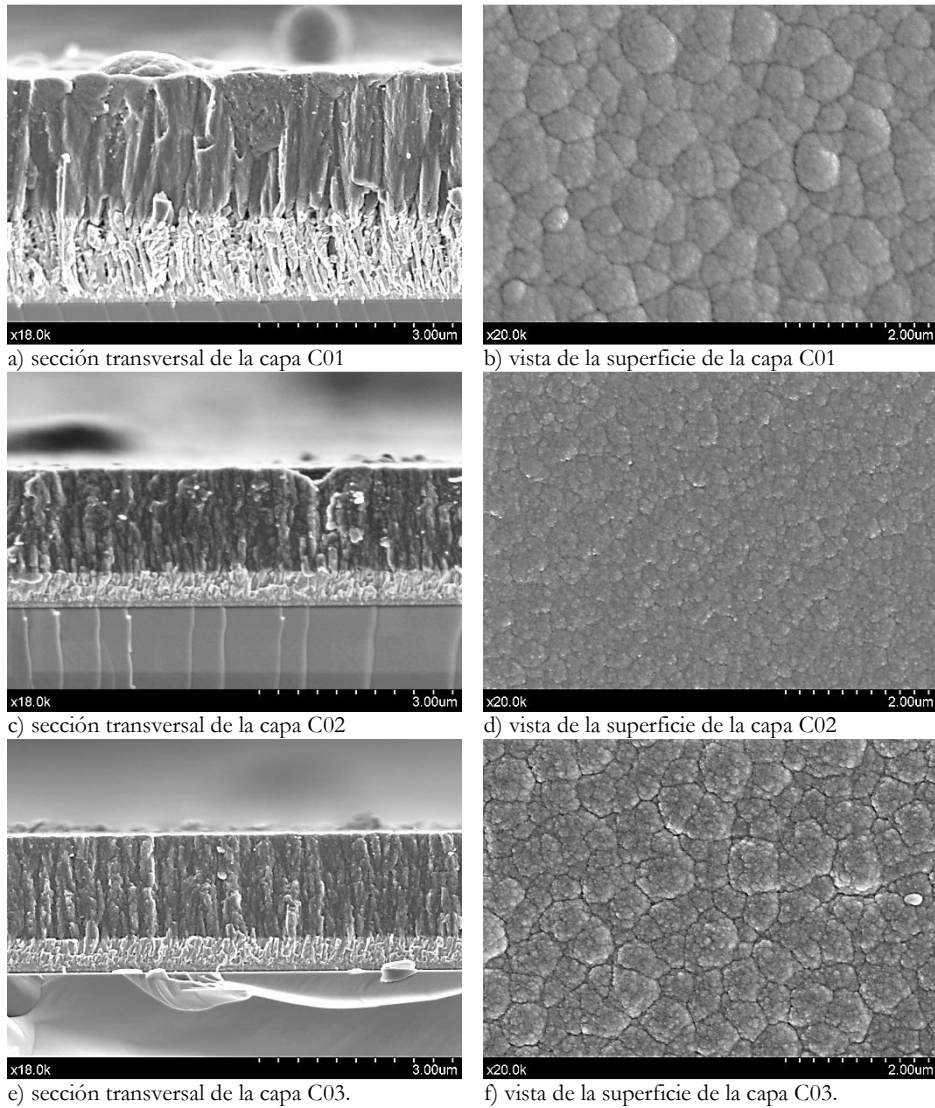


Figura IV.12: micrografías SEM en corte transversal y en superficie de los recubrimientos de a-c (C01, C02 y C03).

En todas ellas se observa una zona inferior más brillante que corresponde a la capa de acomodación de titanio, y a continuación de ésta, el recubrimiento de carbono. La estructura de los recubrimientos es de tipo columnar, formada por una estructura principal y otra secundaria constituida por sub-columnas de diámetro inferior (Figura IV.13). En el caso de la muestra C02 el tamaño de

columna es menor, como se constata en la imagen en visión planar (Figura IV.12d).

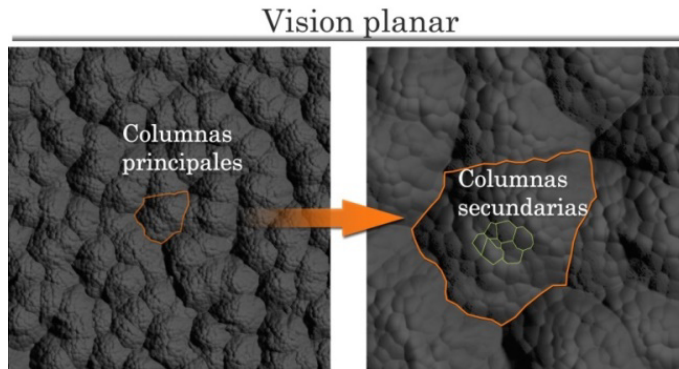


Figura IV.13: modelo de la microestructura columnar de los recubrimientos.

El espesor de las muestras tras dos horas y media de síntesis es aproximadamente de $1.5 \mu\text{m}$, mientras que el espesor de la capa de acomodación es variable. Recordemos que en la configuración de los blancos dentro de la cámara, el de titanio se encuentra paralelo a la superficie de los sustratos. Este hecho provoca que el flujo de átomos de titanio decrezca con la distancia desde el blanco. En consecuencia, aquellos trozos de silicio que se encuentran más cercanos al blanco (los etiquetados como 10, 12 y 2, ver Figura IV.9) son los que muestran un aporte mayor de material del blanco, y por ende, un mayor espesor de la capa de titanio. (Figura IV.14).

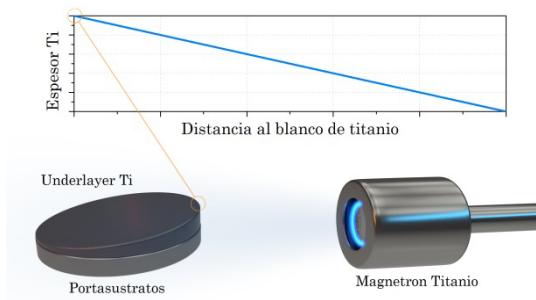
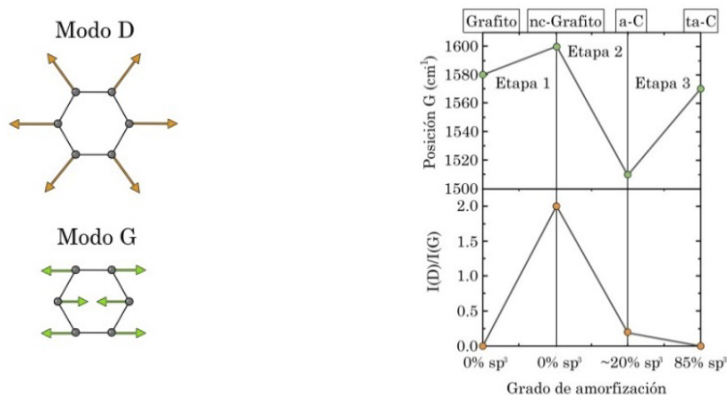


Figura IV.14: dependencia del espesor de la capa de acomodación en función de la distancia al blanco de titanio.

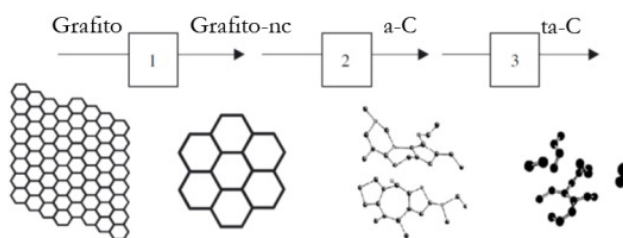
La espectroscopía Raman es especialmente indicada para estudiar la estructura de enlace y grado de ordenamiento de las estructuras de carbono (DLCs, diamante, a-C, nanotubos, etc.). Por ello, se realizaron medidas en el rango de 800 a 2000 cm^{-1} y se llevó a cabo un ajuste mediante curvas gaussianas para determinar las

intensidades de las componentes D y G asociadas a los modos de respiración y estiramiento (de los enlaces C-C sp^2) respectivamente dentro de los anillos gráficos (Figura IV.15a).



a) modos de vibración de los anillos gráficos.

b) modelo de tres etapas de Ferrari.



c) grado de amorfización en función de las etapas

Figura IV.15: estudio Raman del carbono.

De acuerdo a Ferrari et al. (2000) existe una correlación entre la variación de la posición de la banda G y de la relación de intensidades de ambas (I_D/I_G) con el grado de ordenamiento de los dominios gráficos y la presencia de enlaces sp^3 . En la Figura IV.15b se observa la evolución de estos parámetros al pasar de grafito altamente ordenado a grafito nanocristalino, carbono amorfo (bajo contenido de sp^3) y finalmente carbono amorfo tetraédrico (hasta 85% de sp^3). En la Figura IV.15c se muestra un esquema del grado de amorfización y tipo de enlace en las distintas etapas.

Para el ajuste matemático de las bandas Raman medidas sobre las muestras fue necesario añadir una tercera componente (D') en torno a los 1100 cm^{-1} (Figura IV.16). Dicha componente se puede asociar a la presencia de pequeños clústeres sp^3 , o mezcla de enlaces sp^2 - sp^3 [Schwan et al. 1996, Palliard 2001, Robertson 2002]. En el caso de los DLC hidrogenados la banda D' puede surgir debido a los modos de vibración de tensión de enlaces C-C y C=C en estructuras tipo transpoliacetileno [Ferrari & Robertson, 2001].

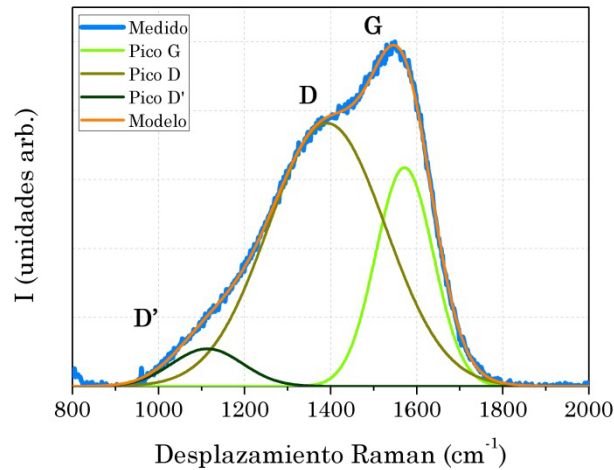


Figura IV.16: espectro Raman del carbono y sus respectivas componentes D, G y D' (representativo de las muestras de la serie C0i).

En la Figura IV.17 están representados la posición de la banda G y la relación de intensidades I_D/I_G en función del ciclo de trabajo aplicado durante la síntesis. Se observa que la posición del pico G está comprendida entre 1570-1578 cm^{-1} y la relación de intensidades I_D/I_G entre 1.15-1.45. Si acudimos con estos valores al modelo de tres etapas propuesto por Ferrari [Ferrari y Robertson 2000] (Figura IV.18) se concluye que las muestras se enmarcan bien dentro de la zona intermedia (Etapa 2).

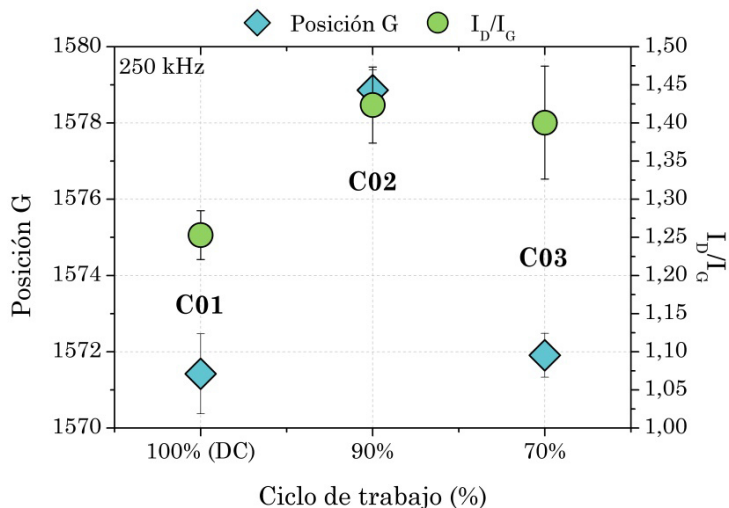


Figura IV.17: estudio de la posición del pico G (izquierda) y relación de intensidades entre pico D y G (derecha), para los recubrimientos sintetizados a 250 kHz.

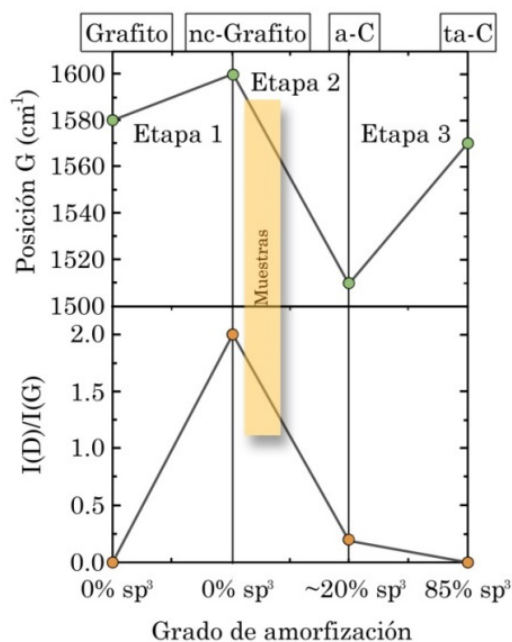


Figura IV.18: modelo de tres etapas de Ferrari y la ubicación de las muestras en el mismo.

En esta región, las muestras se caracterizan por un carácter predominantemente amorfo (a-C) con mayoría de enlaces tipo sp^2 (>90%) siendo el resto atribuible a enlaces sp^3 . Comparativamente, la muestra C02 es la que presenta un mayor grado de ordenamiento dentro de una estructura tipo a-C ya que es la que presenta los mayores valores de G e I_D/I_G . La pequeña presencia de enlaces sp^3 puede relacionarse con la necesaria inclusión de la banda poco intensa D' en los ajustes.

IV.3.3 Estudio del dopado de las muestras de carbono con plata

Una vez determinadas las condiciones óptimas del pulso y ciclo de trabajo para una mejor respuesta tribológica, se procedió a preparar una nueva serie de recubrimientos incorporando plata en su composición. Para ello se utilizaron los mismos blancos de grafito insertándoles ovillos hechos con hilo de Ag de 0.1 mm de diámetro sobre la región del blanco que sufre preferentemente el bombardeo de los iones, como se puede ver en la Figura IV.19. El control de la concentración de plata se logró incrementando el número de ovillos en el blanco (2, 3 o 4 unidades).

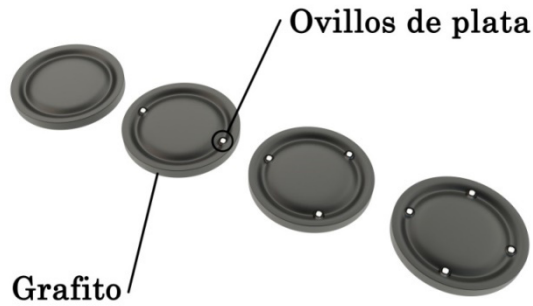


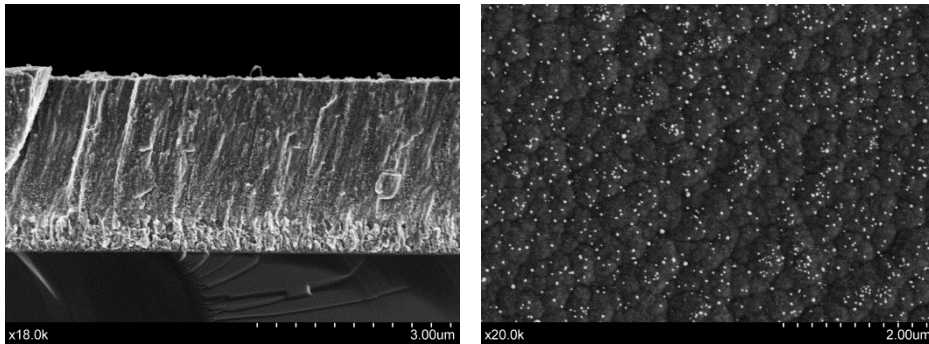
Figura IV.19: esquema de la configuración de los blancos dopados con Ag.

IV.3.3.1 Caracterización química y microestructural. El fenómeno de segregación superficial.

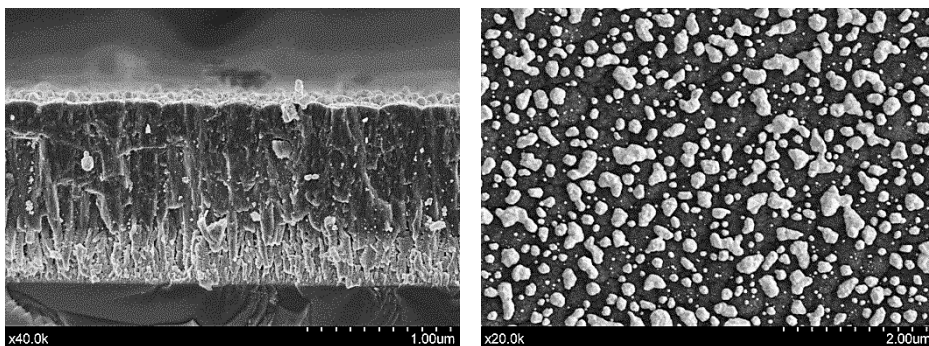
Mediante el *co-sputtering* de carbono y plata se obtuvieron muestras con un contenido variable de Ag en un rango del 1 al 23.4 % at. determinado mediante XEDS. Primeramente, para realizar un estudio de la microestructura de las capas se eligieron dos recubrimientos: uno de bajo contenido en Ag (2.5 % at.) y otro de alto contenido (23.4 % at.).

En las micrografías de sección transversal obtenidas mediante microscopía SEM de las dos muestras (Figura IV.20) podemos constatar que el tipo de crecimiento de las capas sigue siendo columnar. En las imágenes aparecen una serie de núcleos brillantes que pueden asociarse a la presencia de partículas de Ag, así como la capa de acomodación inferior compuesta por titanio. Esta observación es más evidente en la muestra con mayor contenido de Ag (23.4 % at.). (Figura IV.20d).

Las imágenes en visión planar muestran la morfología característica que resulta del crecimiento columnar de los recubrimientos y la presencia de partículas de plata en superficie, que se encuentran principalmente en las regiones entre columnas. Asimismo se observa una diferencia notable en el tamaño de las partículas entre las muestras 2.5 % at. y 23.4 % at. La muestra 23.4 % at. presenta unas partículas en superficie mucho mayores que las presentes en la 2.5 % at., sugiriendo que un mayor contenido de plata induce un mayor crecimiento de las partículas segregadas en la superficie.



a) vistas en sección transversal y planar de la muestra 2.5 % at.



b) vistas en sección transversal y planar de la muestra 23.4 % at.

Figura IV.20: imágenes de microscopía SEM (electrones secundarios) de las muestras dopadas con Ag.

La Figura IV.21 muestra una imagen SEM utilizando electrones retrodispersados para el corte transversal de un recubrimiento dopado con una concentración intermedia de plata (13.6 % at.). Los puntos brillantes que decoran las columnas corresponden a las partículas de plata, que como se observa, se encuentran distribuidas a lo largo de todo el recubrimiento.

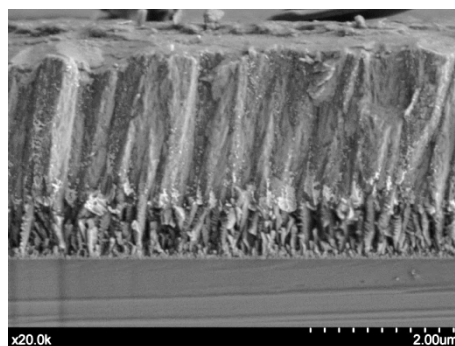
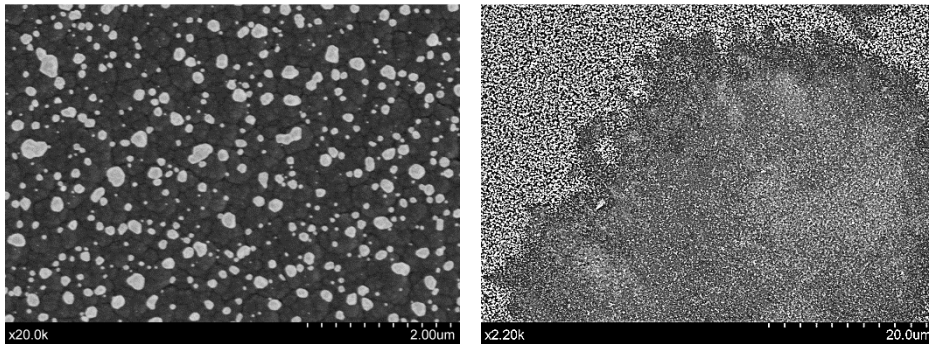


Figura IV.21: imagen SEM de un recubrimiento dopado con Ag (13.6 % at.), obtenida utilizando electrones retrodispersados.

En algunas de las muestras se observa un afloramiento de partículas de Ag en la superficie, el cual se produce por norma general horas después de finalizar la síntesis (< 24 h). Este fenómeno se ve acompañado por un cambio en la tonalidad superficial de las capas desde gris mate a blanco metálico. Una mayor evidencia de estos procesos de coalescencia, crecimiento de partículas y segregación puede verse en la muestra de mayor concentración de plata (23.4 %at.) sin embargo no es condición necesaria. Se ha constatado el mismo fenómeno en muestras con contenido de plata inferiores. Como ejemplo ilustrativo presentamos en la Figura IV.22a la imagen de la superficie de un recubrimiento con un contenido de plata del 5.8 % at. Parece que la plata aflora a la superficie por las fronteras intercolumnares obteniéndose una distribución de Ag superficial que puede llegar a ser uniforme o heterogénea (Figura IV.22b) según el caso.



a) partículas de Ag en superficie.

b) distribución heterogénea.

Figura IV.22: imágenes SEM mostrando el fenómeno de la segregación de la Ag.

El proceso de segregación se inicia con la difusión de la plata desde el interior del recubrimiento hasta la superficie. Una vez en ella, se forman pequeñas partículas de Ag que siguen creciendo mientras que el proceso de difusión hacia la superficie continúa. Finalmente, las partículas de plata alcanzan un punto de crecimiento en el que llegan a coalescer unas con otras siempre que se encuentren a corta distancia. Si el proceso de difusión hacia la superficie no se interrumpe este fenómeno de segregación de Ag es capaz de formar una película continua sobre la superficie del recubrimiento. Las tres fases del mencionado proceso quedan resumidas en la Figura IV.23.

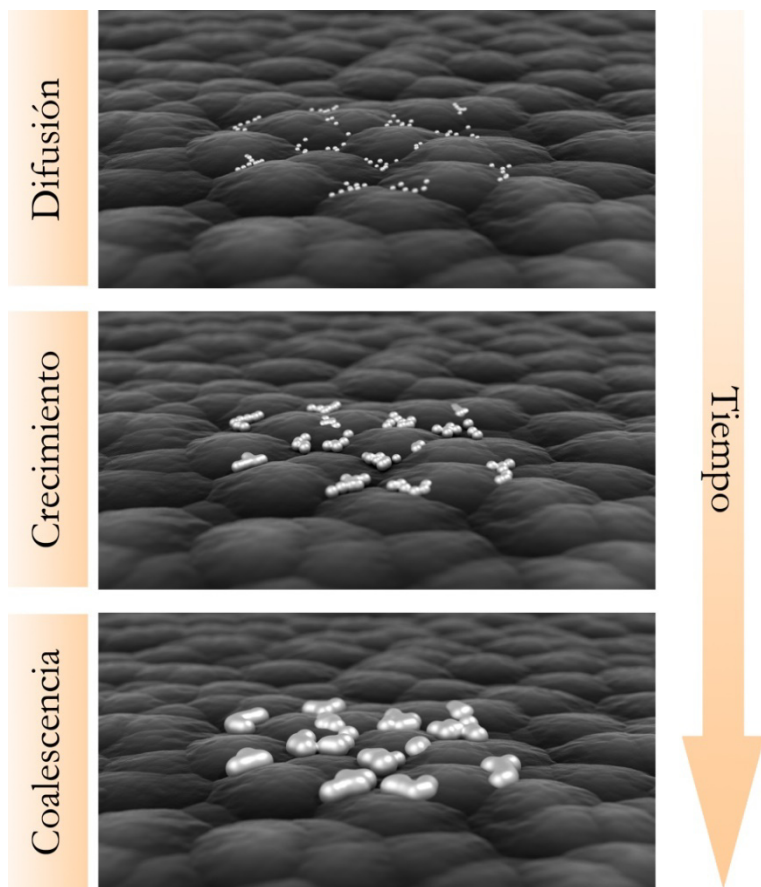


Figura IV.23: modelo del fenómeno de la segregación de la plata a la superficie del recubrimiento.

Este fenómeno de segregación superficial de las nanopartículas de Ag ha sido descrito con anterioridad en otros recubrimientos: Ag-DLC [Manninen et al. 2013]; Ag-TiN [de los Arcos et al. 2002, Kelly et al. 2009]; Ag-TiC [Endrino et al. 2002]. Manninen et al. (2013) constataron que los recubrimientos de Ag-DLC preparados a temperatura ambiente segregaban plata en superficie en modo similar al observado en el presente trabajo aunque en una escala de tiempo superior (varios meses). En dicho estudio se propone que la plata situada unos pocos nanómetros por debajo de la superficie aflora debido a la baja miscibilidad de ésta con el carbono y a una disminución de la energía superficial.

En el caso de recubrimientos de TiN dopados con plata [de los Arcos et al. 2002] la plata difunde hacia la superficie formando pequeños clústeres que llegan a coalescer y a formar islas. Por otro lado, Kelly et al. (2009) observó el mismo fenómeno con partículas de Ag en la superficie con un tamaño promedio de unos 25-50 nm, situadas predominantemente sobre las fronteras de columna de

la matriz de TiN. Endrino et al. (2002) constató este mismo fenómeno en recubrimientos formados por TiC dopado con plata, llegándose a formar una estructura bicapa con una capa superficial de Ag y una inferior de TiC.

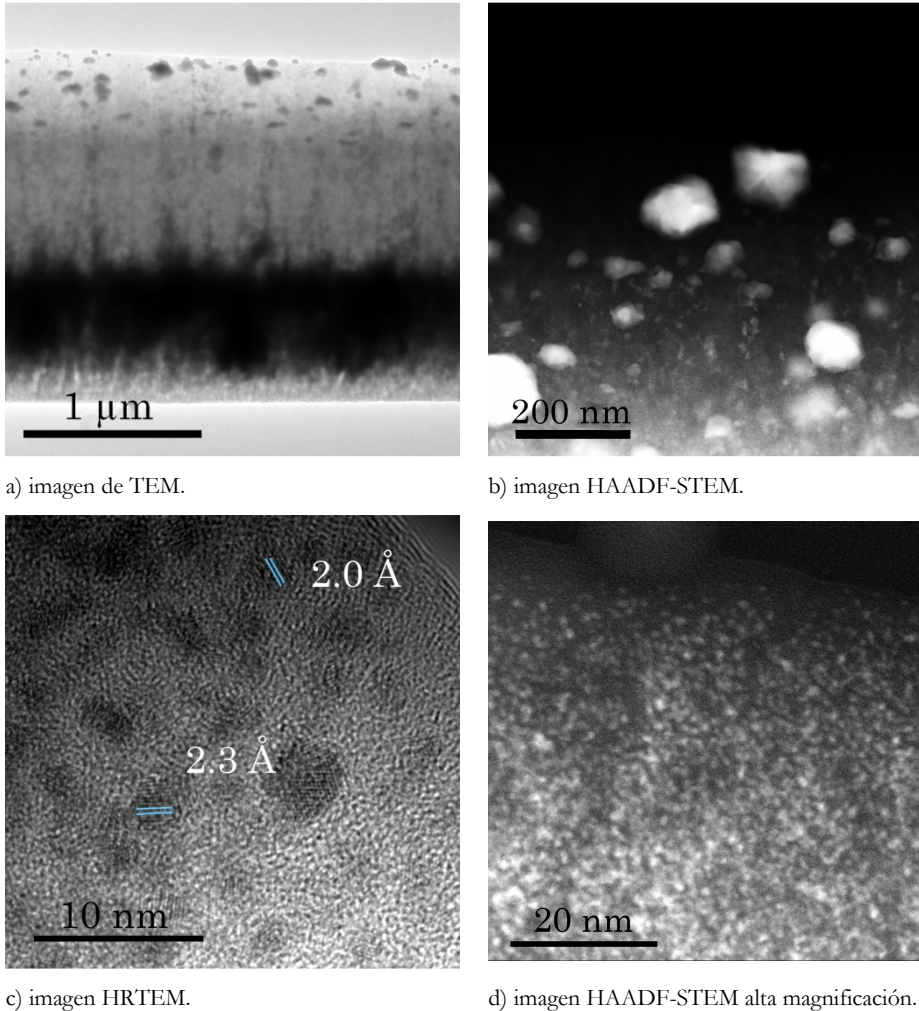


Figura IV.24: imágenes TEM de la muestra 2.5 % at.

Continuando con el análisis microestructural, se estudiaron las muestras mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión, para obtener información sobre la distribución y tamaño de las partículas de plata a lo largo del recubrimiento. En la Figura IV.24a se muestra una imagen de campo claro en visión transversal de la muestra 2.5 % at. En ella se aprecian tres zonas con contraste diferenciado; una inferior que se corresponde con la capa de acomodación de titanio, una segunda zona de contraste muy oscuro producido por una gran concentración de plata, y una tercera zona que llega hasta la

superficie correspondiente a la capa de C donde la plata se encuentra en forma de nanopartículas. Éstas se hallan principalmente distribuidas en las fronteras de las columnas y en superficie. El tamaño de las partículas de plata va aumentando progresivamente conforme nos acercamos a la superficie. Este fenómeno se confirma en la imagen STEM-HAADF mostrada en la Figura IV.24b, donde las partículas en la zona cercana a la superficie llegan a alcanzar tamaños de 100 nm. Esta información corrobora los fenómenos de difusión, coalescencia y segregación superficial comentados anteriormente.

El estudio realizado por microscopía de alta resolución HRTEM y por STEM-HAADF (Figura IV.24 c y d) reveló la presencia de una altísima proporción de nanopartículas de plata, con tamaños inferiores a los 2 nm, embebidas y uniformemente repartidas por toda la capa. En la imagen de HRTEM queda claramente de manifiesto el carácter nanocristalino de dichas partículas. La distancia medida entre los planos cristalinos marcados en la imagen se corresponde con los de la fase *fcc*-Ag. La presencia de una gran densidad de nanopartículas de Ag de pequeño tamaño se espera que tenga un efecto muy beneficioso para la actividad antibacteriana ya que según los trabajos reportados [Lu et al. 2013, Marambio-Jones et al. 2010] a menor tamaño de las partículas mayor es el efecto antibacteriano.

Merece la pena realizar un estudio de la distribución de tamaños de las partículas de plata en el recubrimiento. En la Figura IV.25a se muestra la distribución de tamaño de partículas de la muestra 2.5 % at., donde el conteo se ha realizado sobre micrografías TEM obtenidas a una magnificación intermedia⁹. En el histograma mostrado se confirma la alta dispersión de tamaños, predominando los valores comprendidos entre 5-25 nm.

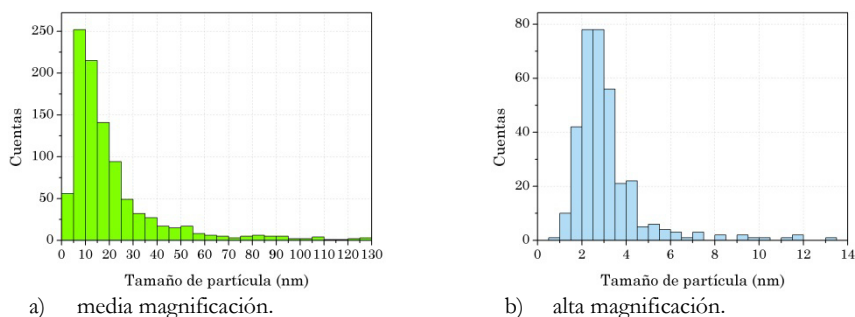
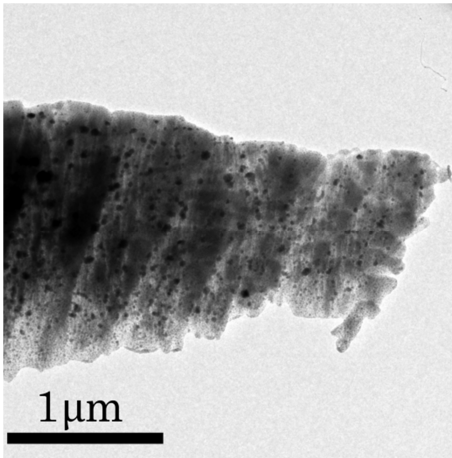


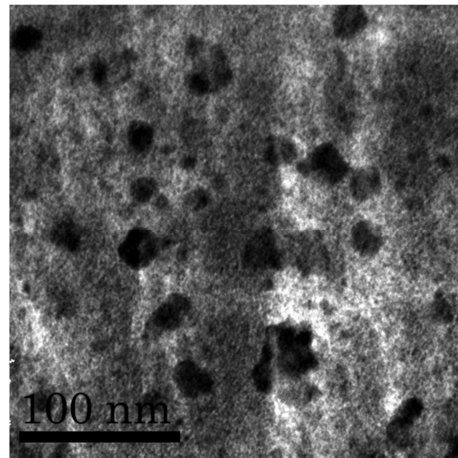
Figura IV.25: distribución de tamaños de partícula de Ag dentro del recubrimiento 2.5 % at.

⁹ Realizado sobre imágenes con una resolución de 0.67 y 1.33 nm/px.

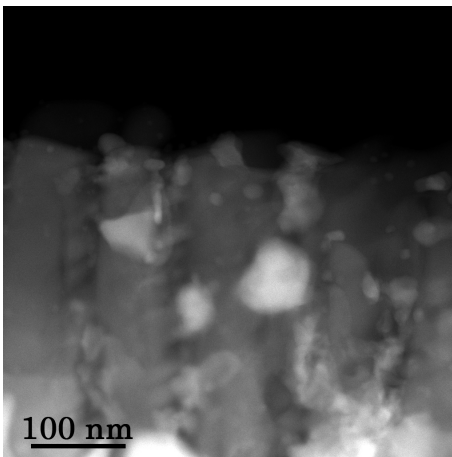
Asimismo, se llevó a cabo el mismo conteo usando imágenes de alta magnificación¹⁰ con el objeto de confirmar los tamaños mínimos de las partículas de plata. Dicha distribución se muestra en la Figura IV.25b donde se ve que hay tamaños de partícula tan pequeños como 1 nm, y que la mayoría de las partículas se concentran en torno a los 2-3 nm, valores que sin duda favorecen la movilidad de la plata. Este carácter bimodal formado por una gran cantidad de nanopartículas muy pequeñas, de 2 a 4 nm, (distribuidas homogéneamente) y otro grupo constituido por partículas de mayor tamaño (10 a 100 nm), concentradas en la superficie y regiones de frontera de columnas, es congruente con una fácil agregación de la plata durante la deposición y a posteriori.



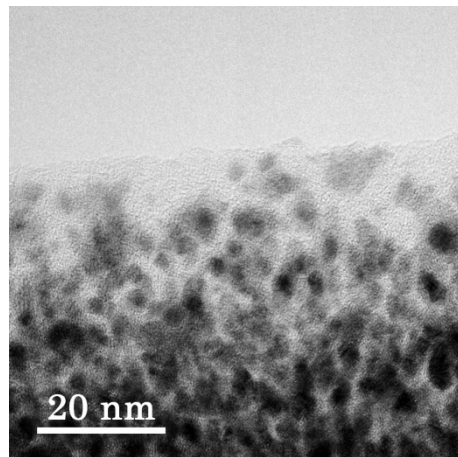
a) imagen TEM a baja magnificación.



b) imagen TEM a alta magnificación.



c) partículas de gran tamaño (Imagen HAADF-STEM).



d) nanopartículas embebidas ($d < 10 \text{ nm}$) en el interior del recubrimiento (Imagen TEM).

Figura IV.26: micrografías de la muestra 23.4 % at. (alto contenido en plata).

¹⁰ Realizado sobre imágenes con una resolución de 0.16 nm/px.

En consecuencia, es patente que la introducción de la plata dentro del recubrimiento de carbono no conduce a una distribución homogénea de los átomos de plata dentro de la matriz de carbono en forma de solución sólida. Más bien al contrario, la segregación de dos fases claramente diferenciadas y el afloramiento de las partículas de Ag a través de las columnas. Entre los factores que explican este fenómeno cabe destacar la alta densidad de nanopartículas a lo largo del recubrimiento, la práctica insolubilidad de la plata en el carbono, la imposibilidad de formar enlaces tipo carburo y la reducción de la energía superficial, junto con su alta tendencia a la coalescencia. En la Figura IV.26 se muestran imágenes a diferentes aumentos de la muestra de alto contenido de plata (23.4 % at.) pudiéndose observar que existe un incremento de la densidad de partículas y número de partículas de mayor tamaño.

Hemos podido comprobar que a nivel microscópico la introducción de Ag no ha supuesto un cambio apreciable en la estructura columnar del recubrimiento, sin embargo, cabe preguntarse si ha conllevado cambios en la estructura del carbono a nivel de enlace. Para contestar a esta pregunta se han estudiado varios recubrimientos con distinto contenido de Ag por espectroscopía Raman.

En la Figura IV.27 se muestran los valores de la posición del pico G (rombos azules) y la ratio I_D/I_G (círculos verdes) de la señal Raman del carbono en función de la cantidad de plata presente en el recubrimiento. Los valores de la posición del pico G se encuentran comprendidos entre 1575 y 1580 cm^{-1} mientras que la ratio I_D/I_G oscila entre 1.20 y 1.44.

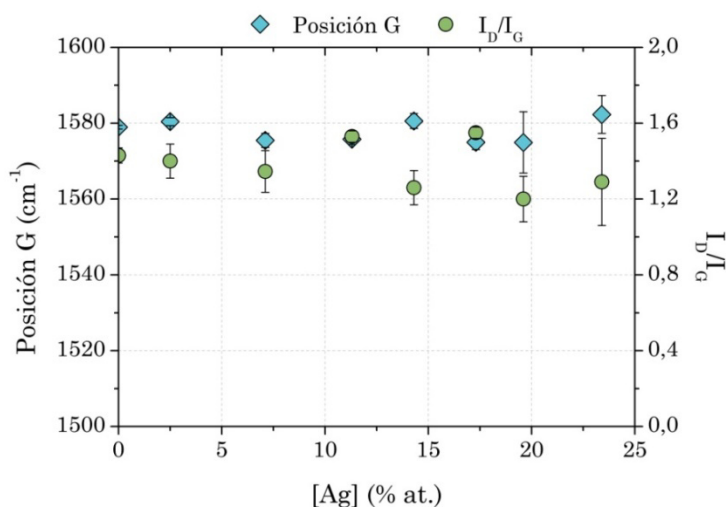


Figura IV.27: estudio Raman de las muestras dopadas con Ag.

Estos resultados ponen de manifiesto que tanto la banda G como la ratio I_D/I_G no muestran una dependencia remarcable dentro del rango estudiado de 0 a 23.4 % atómico de contenido de plata, ya que apenas sufren modificaciones de sus valores medios. En consecuencia, podemos aseverar que la introducción de Ag no produce cambios significativos ni en el tipo de enlace predominante ni en el orden de las estructuras de carbono dentro del recubrimiento. Asimismo, comparando con los valores obtenidos en las muestras sin dopar (Figura IV.17), se concluye que las estructuras de carbono mantienen su marcado carácter amorfo, con una hibridación para el carbono predominantemente tipo sp^2 . En otros trabajos [Choi et al. 2007, 2008] se ha observado que la introducción de plata (o titanio [Dai et al. 2012]) induce cierta grafitización en el recubrimiento observándose un ligero desplazamiento hacia la derecha del pico G y un aumento de la ratio I_D/I_G que no se han observado en nuestro caso.

IV.3.3.2 Rugosidad superficial

La presencia de grandes agregados y partículas en la superficie, tal como se ha visto por microscopía SEM, puede jugar un papel importante en la adhesión celular ya que rugosidades superficiales del mismo orden que el tamaño de las células o bacterias ($0.5\text{-}5\ \mu\text{m}$) favorece la adhesión y posterior colonización de la superficie [Flint et al. 2000].

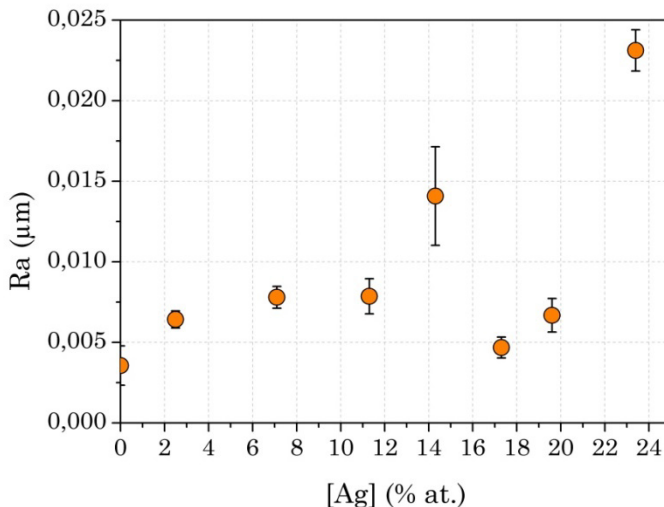


Figura IV.28: rugosidad superficial en función del contenido de Ag.

Por este motivo se llevó a cabo un estudio de la rugosidad superficial y de su relación con el contenido de plata en el recubrimiento. En la Figura IV.28 se muestran los valores promedio de rugosidad aritmética (R_a) en función del contenido de Ag, y se puede observar que, a excepción de dos valores, la mayoría

de los mismos se encuentran en el rango de 5-10 nm. Los valores superiores (correspondientes a 7 y 14 % at.) pueden estar originados por el afloramiento y formación de algunas macropartículas de Ag en la superficie del recubrimiento. Obviando estos dos valores podemos concluir que la incorporación de la plata en los recubrimientos supuso un incremento del valor promedio desde 0.003 (capa de carbono amorfo referencia) hasta 0.003-0.008 μm pero pueden todos clasificarse como superficies muy planas. No obstante, la segregación superficial de plata puede dar lugar a valores locales puntuales muy superiores a éstos.

Estos valores obtenidos son del mismo orden a los encontrados en las prótesis con contactos *metal-metal* o *cerámica-cerámica* (Tabla IV.5).

Tipo	Femoral	Ra (μm)	Acetabular	Ra (μm)
UHMWPE-Metal	Co-Cr	0.01-0.025	UHMWPE	0.1-2.5
Metal-Metal	Co-Cr	0.005-0.025	Co-Cr	0.005-0.025
Cerámica-Cerámica	Al ₂ O ₃	0.005-0.01	Al ₂ O ₃	0.005-0.01

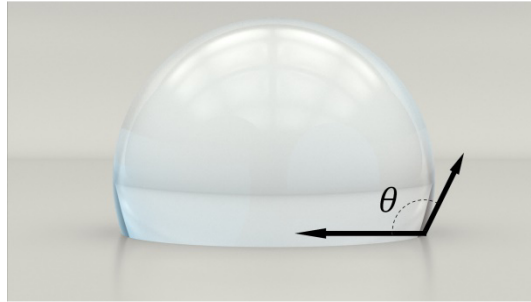
Tabla IV.5: valores típicos de rugosidad para distintos tipos de contacto en prótesis artificiales [Jin et al. 2006].

IV.3.3.3 Propiedades de mojado

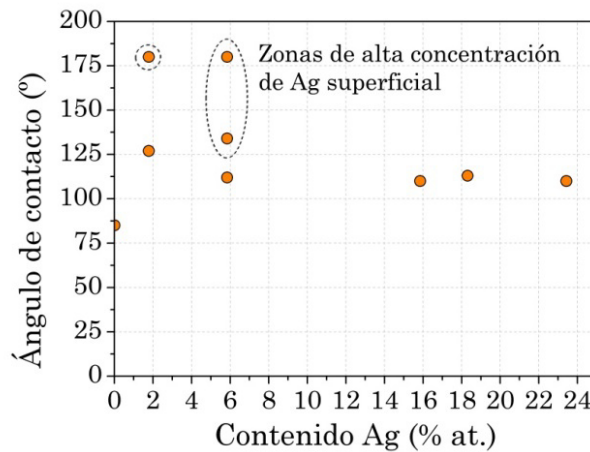
En el caso de la mojabilidad, ésta se estudió mediante la medida del ángulo de contacto entre la superficie del recubrimiento y una gota de agua de 1 μl (Figura IV.29a). Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de mojado es menor de 70°, el líquido moja y se habla de una superficie hidrófila. En el caso de que el ángulo de contacto sea mayor a 70° nos encontramos ante una superficie hidrófoba. En superficies muy hidrófobas el ángulo puede ser mayor de 150° e incluso cercano a 180° (superhidrófobas). En estos casos el agua reposa sobre la superficie pero no la moja ni se extiende sobre ellas.

Como se puede observar en la Figura IV.29b las muestras presentan una baja mojabilidad al obtener para todas ellas, referencia de carbono incluida, valores de ángulo de contacto altos, indicativo de su carácter hidrófobo. La referencia de a-C arrojó un valor de 85°, valor que se incrementa por encima de 110° para las muestras dopadas con Ag sin una dependencia clara con el contenido de plata. El resultado es similar a los obtenidos por Choi et al. (2007) y Endrino et al. (2010) con ángulos de contacto de 80° para la referencia de carbono y de 99° para muestras dopadas con plata para el rango 6-10 % at., aunque otros trabajos como el realizado por Alves et al. (2014) reportan un descenso del ángulo de contacto para recubrimientos Ti(C, N) dopados con plata. Lo que sí pudo observarse era la existencia de valores de 180° (comportamiento superhidrofóbico) en diferentes

zonas de la muestra con color plateado. Este fenómeno se relaciona con los procesos de segregación superficial de plata en regiones localizadas de la muestra.



a) ángulo de contacto.



b) valores de θ en función del contenido de Ag.

Figura IV.29: mojabilidad de las muestras.

La naturaleza hidrofílica/hidrofóbica de la superficie de nuestro recubrimiento es importante para el proceso de adhesión bacteriana ya que las bacterias con propiedades hidrofóbicas tienden a adherirse sobre superficies hidrofóbicas mientras que las bacterias con propiedades hidrofílicas tienden a adherirse a superficies hidrofílicas.

IV.3.3.4 Propiedades mecánicas y tribológicas

IV.3.3.4.1 Propiedades mecánicas

Para averiguar los valores de dureza y la influencia del contenido de plata sobre dicha propiedad se llevaron a cabo ensayos de nanoindentación sobre las muestras.

Como se observa en la Tabla IV.6, la muestra de referencia C01 (0 % at.) presenta el valor de dureza más alto con unos 17 GPa, típico de los recubrimientos de carbono amorfo. Asimismo se observa una notable disminución de la dureza en el momento que la plata es introducida en el recubrimiento, pasando de los 17 GPa iniciales a 13 GPa con un 1.2 % at. de plata. Conforme aumenta el contenido de plata la dureza continúa disminuyendo alcanzando un valor estable en torno a los 6-7 GPa para contenidos de Ag superiores al 6 % at (Figura IV.30). Este fenómeno ha sido reportado con anterioridad en muestras de nitruro de titanio [Kelly et al. 2009] o recubrimientos de carbono dopados con plata con descensos notables desde 22.6 GPa (0%) a 16.7 GPa (10%) [Choi et al. 2007], o de 37 GPa (0%) a 18 GPa (3%). Este descenso hay que atribuirlo a la pérdida de la interconectividad de la red sp^2 del carbono al introducirse la plata, además de tratarse de un metal blando (H_v : 251 MPa) que contribuye a reblandecer el material.

Ag % at.	H (GPa)
0	17±1
1.2	13±1
6.2	8±1
14.4	6±1
23.4	7±1

Tabla IV.6: valores de dureza medidos por nanoindentación.

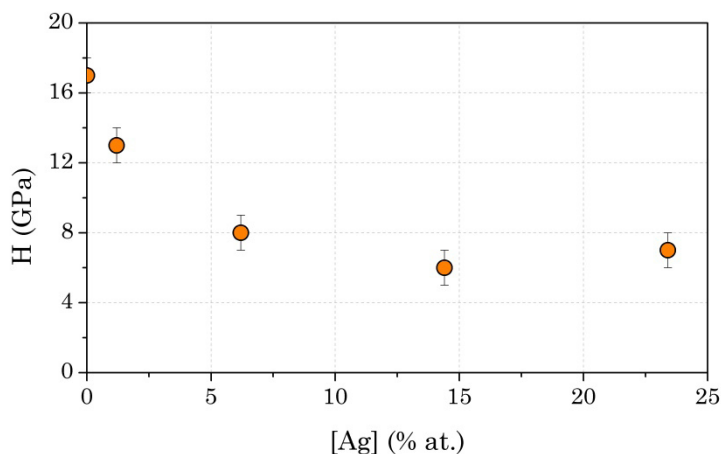


Figura IV.30: valores de dureza en función del contenido de Ag.

IV.3.3.4.2 Ensayos tribológicos en seco

En una primera etapa, los recubrimientos se ensayaron en seco frente a bola de acero 100Cr6 a la temperatura corporal de 37 °C para estudiar las propiedades

lubricantes de las capas sin la interacción de un medio líquido y para poder comparar con los resultados obtenidos con la serie inicial de carbono sin dopar. Las condiciones utilizadas para estos ensayos tribológicos son las mismas (Tabla IV.7) que las utilizadas en la serie inicial de carbono de referencia y se hicieron por triplicado.

Traza	Ciclos	Distancia	Carga	ν	Bola	P_{contacto}
10 mm	10^4	200 m	5 N	2 Hz	100Cr6	1 GPa

Tabla IV.7: condiciones ensayos tribológicos en seco.

La Figura IV.31 muestra los resultados de dichos ensayos en seco. En ella se representa la tasa de desgaste (barras azules) y el coeficiente de fricción (puntos naranjas) en función de la cantidad de plata presente en el recubrimiento.

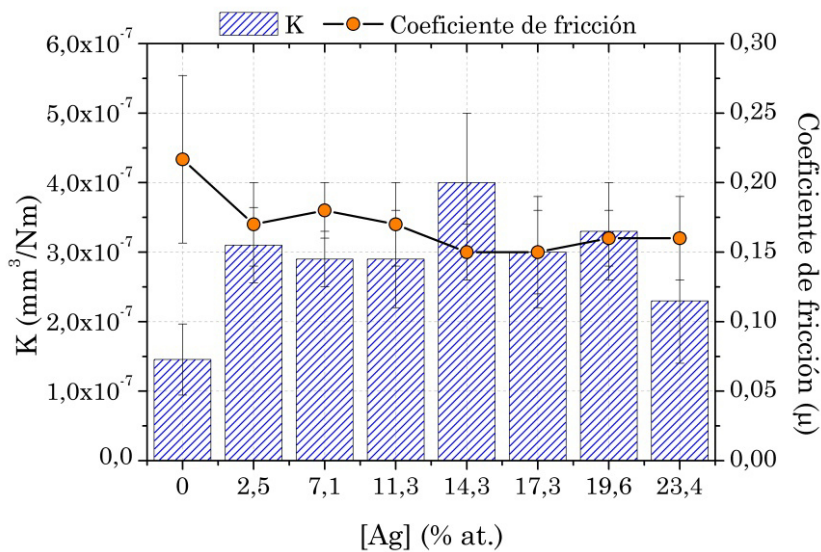
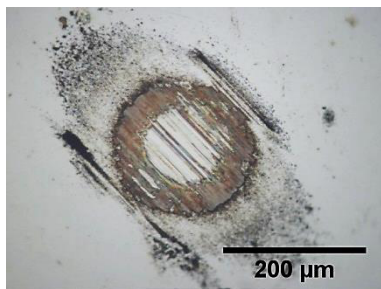


Figura IV.31: dependencia de la fricción y la tasa de desgaste con el contenido de Ag para ensayos en seco frente a bola de acero.

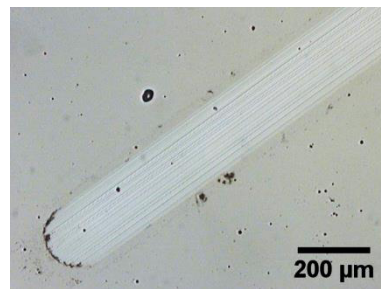
A priori se observa que la presencia de plata induce un descenso en el coeficiente de fricción al pasar de 0.22 para la muestra C02 (referencia de carbono sin plata) a 0.15-0.16 para las muestras dopadas con plata. Los resultados evidenciaron asimismo que no existe una dependencia del coeficiente de fricción con el contenido de plata. En contraposición, en la tasa de desgaste, la presencia de plata induce un ligero aumento del desgaste, pasando de $1.4 \cdot 10^{-7}$ a $\approx 3 \cdot 10^{-7}$ mm³/Nm sin una dependencia clara con la concentración de Ag en la muestra. En conclusión, podemos concluir “grosso modo” que las propiedades

tribológicas de las capas de carbono tras la adición de la plata se ven poco afectadas, con valores de coeficientes de fricción similares (o algo menores) y resistencias al desgaste del mismo orden.

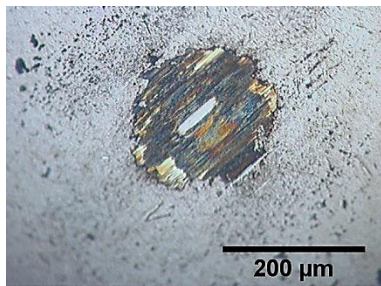
Un análisis de las superficies en contacto (bola y traza) a la finalización del test nos aporta información adicional acerca de los mecanismos de desgaste y el comportamiento específico de cada tipo de muestra. En la Figura IV.32 se muestran las imágenes de ambas superficies para las capas 2.5 % at., 23.4 % at. y C02 como referencia.



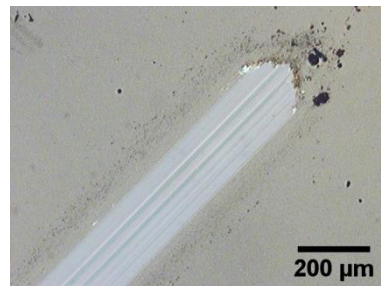
a) desgaste bola C02.



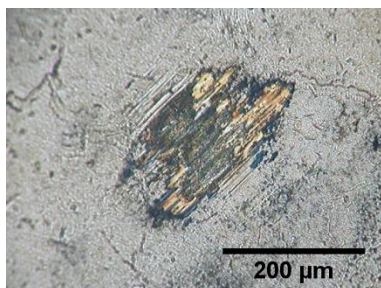
b) desgaste traza C02.



c) desgaste bola 2.5 % at.



d) desgaste traza 2.5 % at.



e) desgaste bola 23.4 % at.



f) desgaste traza 23.4 % at.

Figura IV.32: imágenes del desgaste producido en la bola y en el recubrimiento vistas al microscopio óptico para una muestra de a-C y dos muestras con plata con 2.5 y 23.4 %at. de plata respectivamente.

Las trazas de desgaste sobre los recubrimientos se muestran siempre limpias, sin fisuras o delaminaciones, con pocas partículas de desgaste, concentrándose éstas en los extremos, donde se produce el cambio del sentido del movimiento de la bola. Sobre ésta última se observa la adhesión de material arrancado de la película de carbono, si bien, el comportamiento es algo diferente según tenga o no tenga plata. Así, en el caso del carbono puro (C01), el centro de la región de contacto aparece desnudo y con claras marcas típicas de desgaste abrasivo. Por el contrario, en las muestras con plata, se halla completamente recubierto por, una capa de material transferido desde la superficie inicial. La formación de esta capa de transferencia o “transfer film” (también observada en los recubrimientos de WSe_x del capítulo III) es un fenómeno conocido y observado en muchas capas lubricantes como DLC [Erdemir 2001, Manninen et al. 2013], MoS_2 [Simmonds et al. 2000], MeC/a-C [Sánchez-López et al. 2009]. Este material blando de fácil cizallamiento, favorece un fácil deslizamiento de la contraparte sobre la capa inicial, disminuyendo los coeficientes de fricción.

Aprovechando las posibilidades que brinda la microscopía SEM se llevó a cabo un análisis de la zona de contacto en las bolas de acero. En la Figura IV.33 se muestran unas micrografías de las zonas de desgaste de las tres muestras bajo estudio 2.5 % at., 23.4 % at. y C02 (referencia de carbono). Las micrografías SEM tomadas en el modo de electrones secundarios revelan claramente la presencia de un “transfer film”, así como de partículas de material de desgaste que no se apreciaban bien mediante microscopía óptica. Junto a dichas micrografías se encuentran los mapas composicionales realizados mediante espectroscopía XEDS que revelan la distribución espacial de los elementos químicos (en este caso C, O, Fe y Ag).

Para la referencia de carbono se constata efectivamente la ausencia de plata en la zona del contacto. El pixelado uniforme de color turquesa en el mapa correspondiente a la plata no es indicativo de su presencia en toda la zona analizada sino que corresponde a la señal del fondo del propio detector. Respecto al carbono (color rojo) apenas se aprecia estructura diferenciada. La presencia de carbono como componente minoritario del acero (material de la bola) puede probablemente ayudar a enmascarar una señal débil. Sin embargo, en la imagen del hierro (color azul) se aprecia claramente un anillo oscuro que se debe a la presencia de material adherido a la superficie, capaz de enmascarar la señal del Fe. Por último, el oxígeno (color verde) se observa que se localiza justamente sobre ese anillo que rodea la región de contacto central desbastada. Este hecho indica que las partículas de desgaste que se disponen en la periferia están constituidas principalmente por óxidos debido a que el ensayo fue realizado en condiciones ambientales.

Respecto a las muestras dopadas (2.5 y 23.4 % at.) vemos que la señal de la plata se reparte profusamente en todos aquellos puntos en los que se aprecia material adherido, particularmente en el exterior. El carbono parece acompañar a la plata observándose un mayor enriquecimiento en las zonas donde hay material de desgaste.

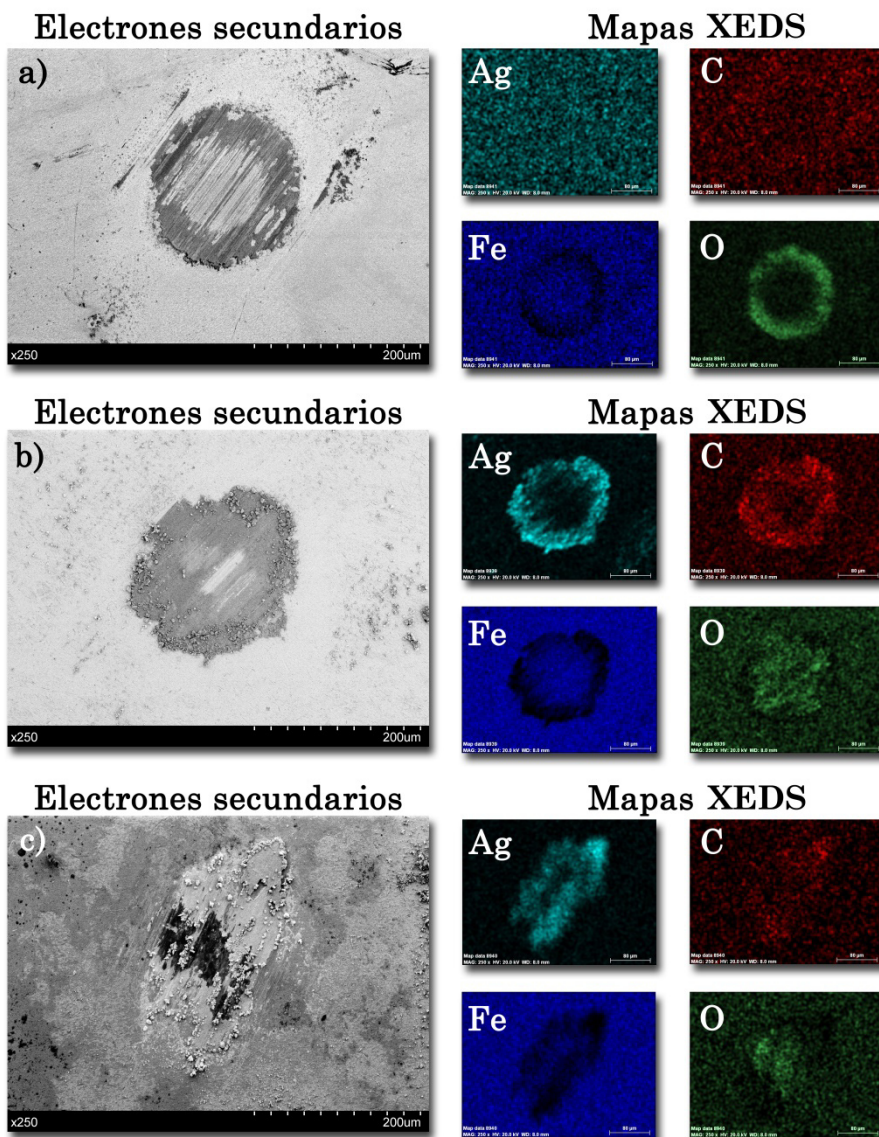


Figura IV.33: imágenes de la zona de desgaste de la bola analizada mediante SEM y mapas elementales (XEDS) correspondientes. a) C03, b) 2.5 % at. y c) 23.4 % at.

Los mapas elementales correspondientes al oxígeno (color verde) en las muestras dopadas con plata pueden inducir a error al disminuir la intensidad en la zona donde más cantidad de material se adhiere. Para asegurarnos, se llevaron a cabo

medidas XEDS puntuales en zonas de la corona y su interior, presentando una mayor concentración de átomos de oxígeno allí donde hay material adherido, en consonancia con la medida realizada para la muestra C02 (Figura IV.34).

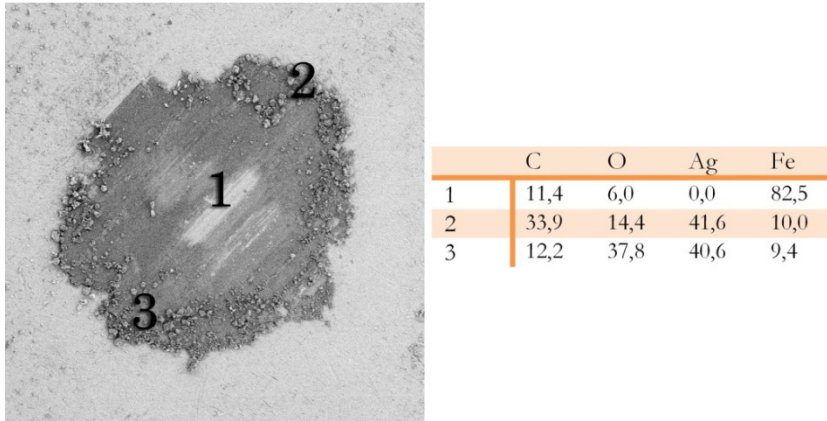


Figura IV.34: imagen y análisis cuantitativo (% at.) obtenido mediante XEDS de la huella de desgaste en la bola (muestra 2.5 % at.).

En resumen, las capas de transferencia formadas en el caso de las muestras con plata son más espesas y contienen material arrancado de la película (Ag y C) mientras que en el caso del carbono, la proporción de oxígeno es mayor.

Con el fin de obtener información química acerca de la composición y posible formación de óxidos en el material resultante de la acción de la fricción, las superficies fueron sometidas a estudio por espectroscopia Raman. En la Figura IV.35 se presentan la señal de carbono de los espectros Raman, entre 800 y 2000 cm^{-1} medidos sobre el material adherido en la bola de acero tras la realización de los ensayos. Se han escogido zonas en las que la presencia de material adherido es suficiente para obtener una relación señal/ruido adecuada.

En primer lugar, se puede observar que se produce un ordenamiento generalizado de las estructuras de carbono para todas las muestras ya que mientras que en el caso de la capa inicial apenas se resuelven por separado las señales D y G, para el resto se distinguen claramente. Esto es indicativo de un proceso de ordenamiento del material debido a la fricción similar al observado en el capítulo anterior (recubrimientos WSex) y también descrito por otros autores en capas de carbono amorfo, DLC y nanocomposites lubricantes [Polcar & Cavaleiro 2011, Polcar et al. 2008, Sánchez-López et al. 2003, Hu et al. 2008, Scharf et al. 2013].

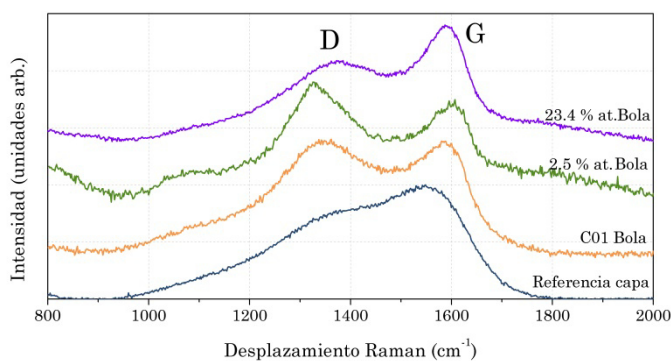


Figura IV.35: espectros Raman del material adherido a la bola de acero comparados con un espectro representativo de las capas iniciales.

Por otro lado, debido al uso de bolas de acero y la posible formación de óxidos de hierro hay que tener en cuenta que la señal D del espectro Raman del carbono puede estar distorsionada debido a la existencia de una banda asociada al α -Fe₂O₃ en torno a 1320 cm⁻¹ [de Faria et al. 1997]. De los espectros mostrados en la Figura IV.35, el correspondiente a la muestra 2.5 % at. parece denotar la presencia de la componente relativa a los óxidos de hierro. Esto puede constatarse en la Figura IV.36 que incluye la región a frecuencias menores (200 a 600 cm⁻¹) donde la hematite presenta tres bandas muy características. En dicha figura se comparan los espectros de la bola de la muestra de 2.5 % at. de Ag y otro, de otra zona de la bola, en la que únicamente se detectan óxidos de hierro. Si comparamos ambos espectros vemos que la presencia de óxidos en el transfer film puede modificar la componente D de la señal raman del carbono. Debido a ello, y a la alta variabilidad de los espectros medidos sobre el material adherido, no se han realizado estudios de deconvolución de la señales D y G del carbono.

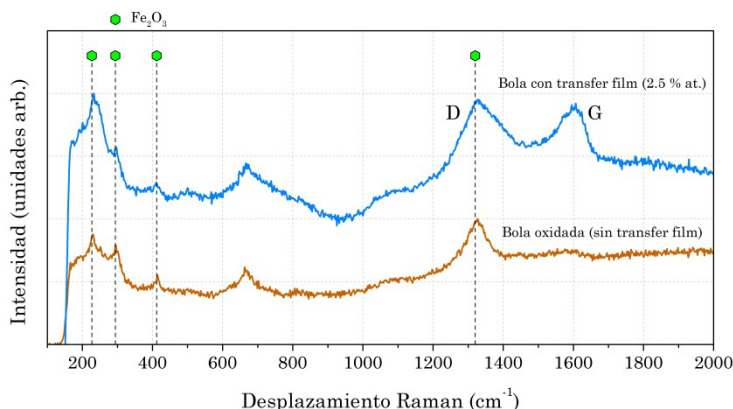


Figura IV.36: modificación de la señal raman del carbono por la presencia de óxidos de hierro.

Antes de finalizar, cabe preguntarse si la segregación de partículas de plata en la superficie del recubrimiento modifica o influye en las propiedades tribológicas del recubrimiento. La respuesta a esta pregunta es negativa ya que los valores de fricción y desgaste no diferían en ningún caso independientemente de la presencia de plata superficial. La explicación la podemos encontrar en la fácil eliminación de estas partículas muy superficiales que se desalojan de la traza en las primeras pasadas, incluso durante su manipulación como puede apreciarse en la Figura IV.37.

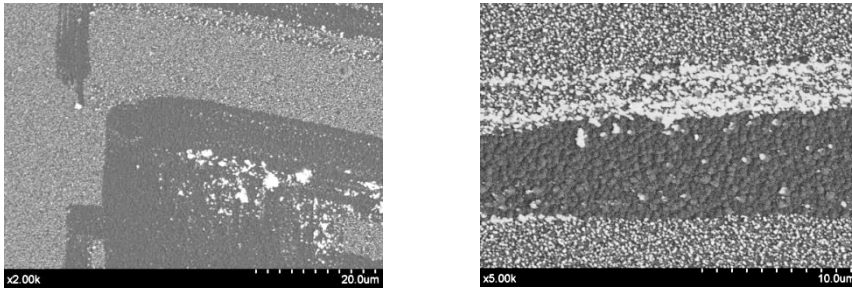


Figura IV.37: plata segregada en superficie eliminada al manipular las muestras con unas pinzas (imágenes SEM).

IV.3.3.4.3 Ensayos tribológicos en medio líquido

IV.3.3.4.3.1 Bola de Al_2O_3

Hasta ahora se ha visto que los recubrimientos obtenidos presentan buenos valores de fricción y tasas de desgaste bajas, sin embargo, las condiciones experimentales utilizadas distan de las presentes en una articulación humana. En esta segunda etapa se realizaron una nueva serie de ensayos sumergiendo recubrimiento y bola en suero fetal bovino que simulara la presencia del líquido sinovial, y mediante radiación infrarroja se mantuvo una temperatura constante de 37°C (Figura IV.38).

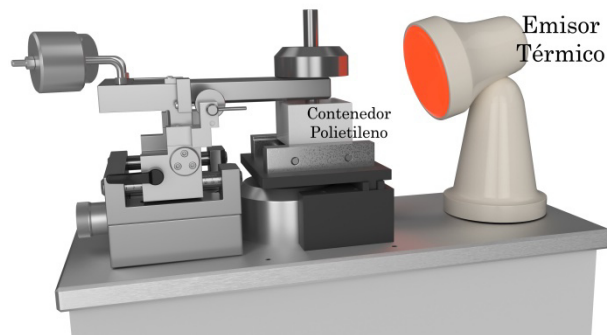


Figura IV.38: esquema del montaje sobre el tribómetro para mantener la temperatura constante durante la segunda serie de ensayos.

Como material antagonista se utilizó en este caso bolas de alúmina, un material cerámico, duro y estable químicamente en el medio de ensayo (condiciones en Tabla IV.8).

Traza	Ciclos	Distancia	Carga	ν	Bola
10 mm	10^4	200 m	5 N	2 Hz	Al_2O_3
P_{contacto}				T^a	
1.2 GPa				35 °C	

Tabla IV.8: condiciones de los ensayos tribológicos en medio líquido.

Los valores de coeficiente de fricción y tasa de desgaste para esta segunda serie de ensayos se muestran en la Figura IV.39. Comparativamente con los ensayos en seco (Figura IV.31) se observa que los valores del coeficiente fricción (puntos verdes) no presentan una variación significativa con la concentración de Ag y son coincidentes con los obtenidos en los ensayos realizados en aire y bola de acero (0.15-0.16) con la única salvedad de la referencia de carbono que en estas circunstancias no ofrece diferencias significativas respecto a las dopadas, mientras que en la sección anterior su valor ascendía hasta 0.22.

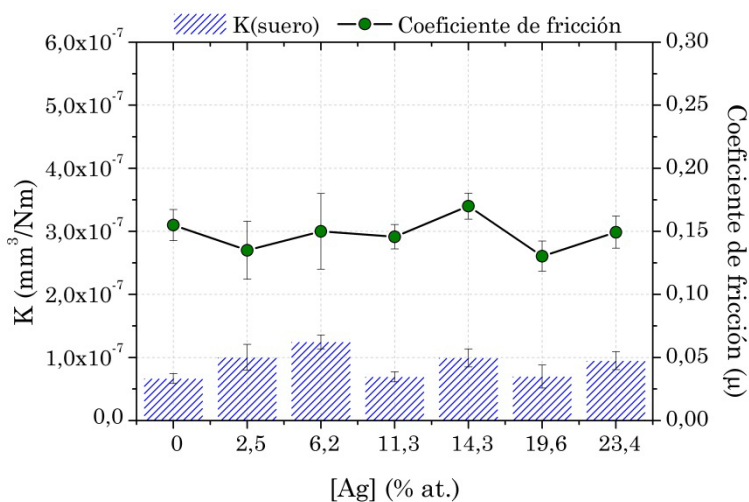


Figura IV.39: dependencia de las propiedades tribológicas con el contenido de plata en medio biológico y bola de alúmina.

El hecho de que, en este caso, las superficies en contacto estén bañadas por el suero justifica que el comportamiento intrínseco del material testado se ponga menos de manifiesto, al estar el mecanismo de fricción afectado por el medio líquido en el que capa y bola están inmersas.

El valor promedio obtenido para la tasa de desgaste ($9 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) arroja un dato inferior al de los ensayos en aire ($3 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$), llegando incluso a valores del orden de $10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Este comportamiento puede ser atribuido a la acción lubricante ejercida por el suero líquido o la formación de una capa protectora de proteínas sobre la superficie del recubrimiento. Diversos autores han propuesto que la adsorción de albúmina en el contacto produce una mejora en el rendimiento tribológico [Alves et al. 2013] al evitar el contacto directo entre el material antagonista y el recubrimiento [Myant and Cann, 2014, Hall and Unsworth 1997, Gispert et al. 2006]. Asimismo, varios estudios [Gispert et al. 2006, Wang et al. 2012] han concluido que el carácter hidrofóbico de una superficie beneficia la adsorción de la albúmina.

Por otro lado, en la Figura IV.40 se muestran unas imágenes de microscopía óptica de los desgastes representativos producidos tanto en la bola como en el recubrimiento. En el caso de la bola es notable la ausencia de material adherido. Por otro lado, la nula dependencia del coeficiente de fricción con el contenido de plata refuerza la idea de que en este caso el mecanismo de fricción está controlado por la adsorción de material orgánico en el contacto, que disminuye la adhesión.

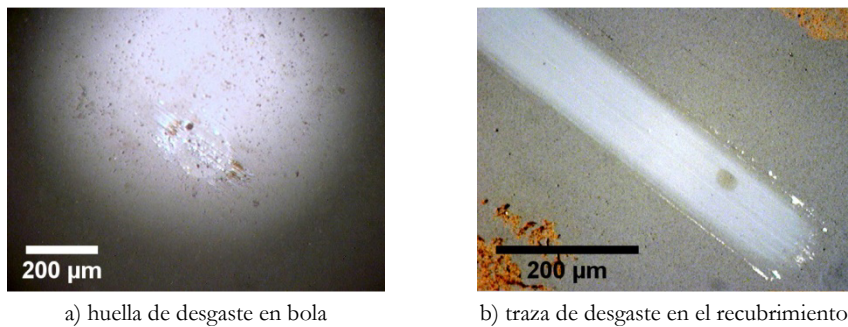


Figura IV.40: desgastes típicos producidos en los ensayos realizados en medio líquido y bola de Al_2O_3 (muestra mostrada 23.4 % at.).

IV.3.3.4.3.2 Contraparte UHMWPE

Para finalizar los estudios tribológicos, se llevó a cabo una nueva tanda de ensayos en los que se utilizó UHMWPE (ultra-high molecular weight polyethylene) como material antagonista ya que éste es uno de los materiales más empleados en las prótesis de rodilla y cadera para amortiguar el giro y el movimiento de estas articulaciones. En nuestro caso, la contraparte utilizada fue una bola de 10 mm de diámetro compuesta de polietileno de alta densidad,

similar al utilizado en las prótesis (UHMWPE Chirulen 1020¹¹). Las condiciones de dichos ensayos se presentan en la Tabla IV.9.

Traza	Ciclos	Distancia	Carga	ν	Bola
10 mm	$8 \cdot 10^4$	1600 m	10 N	1 Hz	Al ₂ O ₃
	P_{contacto}			T^a	
	40 MPa			37 °C	

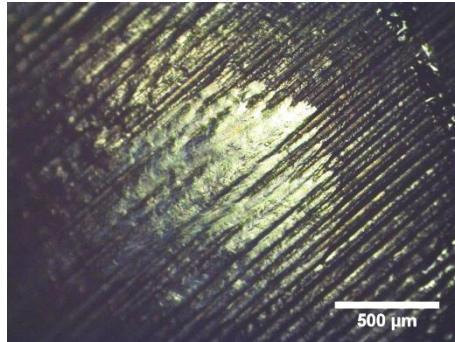
Tabla IV.9: condiciones de los ensayos tribológicos en medio líquido y contraparte de UHMWPE.

Como se puede ver en la Tabla IV.9, tanto la carga como la distancia difieren respecto a las presentadas en la Tabla IV.8 para hacerlas más próximas a la aplicación final. Así, la presión de contacto disminuye notablemente y la distancia recorrida se incrementa hasta 1600 m, equivalente a 80.000 ciclos y 22 horas de ensayo.

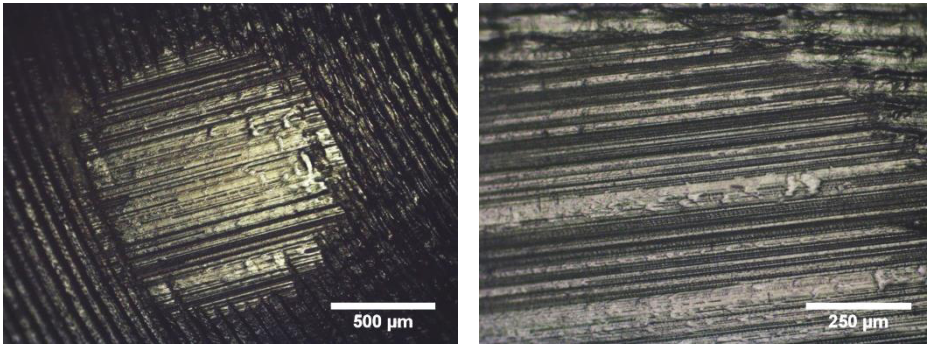
Dada la diferencia de propiedades mecánicas entre el recubrimiento (entre 6 y 17 GPa) y la bola de UHMWPE ($H \approx 0.05$ GPa), es el polímero el que sufre desgaste abrasivo por efecto de la capa. En cualquier caso, para el número de ciclos aplicados en los ensayos, aun siendo altos no resultan suficientes para una evaluación cuantitativa de la tasa de desgaste de los materiales en contacto. Para ello son necesarios recorrer entre 30 a 40 Km de distancia (entre 2 y 4 millones de ciclos) lo que se traduce en una pérdida de peso del material polimérico cuantificable. No obstante al objeto de tener una valoración de la magnitud del desgaste, la tasa de desgaste se ha calculado por medida del diámetro de la región de contacto (donde la deformación plástica es apreciable) y posterior transformación a volumen del casquete polar esférico correspondiente.

En la Figura IV.41 se presentan varias micrografías ópticas del tipo de huella de desgaste obtenido con bolas de UHMWPE para un sustrato de silicio sin recubrir y otro recubierto con a-C(Ag). Como puede apreciarse en las fotografías la rugosidad inicial del polímero debida a las marcas procedentes del molde usado durante su fabricación es desbastada parcialmente por la deformación plástica inducida por las microasperezas y partículas de desgaste desprendidas de la capa de a-C(Ag).

¹¹ Dureza: 0.03-0.05 GPa.



a) silicio.



b) 23.4 % at.

Figura IV.41: micrografías ópticas del desgaste típico producido en la contraparte de UHMWPE para un ensayo realizado sobre el sustrato de referencia (a) y sobre la muestra 23.4 % at. (b).

En la Figura IV.42 se muestran los resultados de los ensayos realizados. En dicha figura se presentan los valores del coeficiente de fricción y la tasa de desgaste de la bola obtenidos para las muestras de carbono, dopadas con plata y una referencia del sustrato sin recubrir (silicio). Hemos de hacer notar que no se observaron diferencias significativas en los resultados tribológicos según la orientación de las marcas presentes en la superficie de la bola (relieve inicial) fuese perpendicular o paralela a la del movimiento.

En lo que refiere al coeficiente de fricción se observa nuevamente la ausencia de una clara dependencia con el contenido de plata si bien es acusado el descenso sobre el silicio sin recubrir. El valor promedio oscila en torno a 0.20 frente a 0.15 encontrado con bola de alúmina (Figura IV.39). El incremento de los valores promedio puede atribuirse a una mayor interacción topográfica, por la rugosidad inherente de la bola de UHMWPE, y química, debida a la formación de enlaces entre la capa y la bola, ambas de base carbono. La superficie de silicio al tratarse de un monocristal, concretamente el plano (100), presenta una rugosidad

extremadamente baja (Ra del orden 0.1 nm) lo que evita que se traben ambas superficies en contacto, disminuyendo los fenómenos de deformación plástica y adhesión, y por ende la fricción y el desgaste.

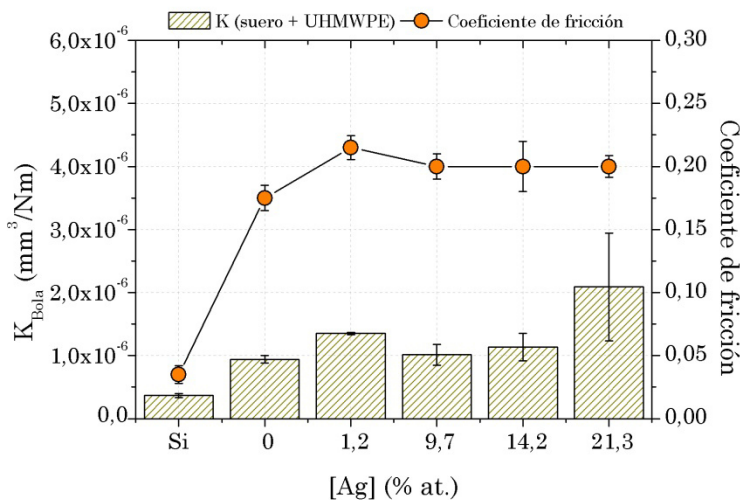


Figura IV.42: dependencia de las propiedades tribológicas con el contenido de plata (medido por XEDS) en entorno orgánico y contraparte de UHMWPE.

Las velocidades de desgaste de la bola presentan valores comprendidos entre $1\text{-}2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Estos datos son muy similares a los previamente reportados en condiciones experimentales similares utilizando recubrimientos de $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ dopados con plata en un rango del 0 al 20 % at. [Calderón et al. 2015]. Nuevamente la dependencia con el contenido de plata es escasa aunque con cierta tendencia a incrementarse (nótese en particular la subida para la de mayor contenido de Ag [21.3 % at.]). El sustrato de silicio se desmarca nuevamente por las razones apuntadas anteriormente.

El desgaste del polímero en estos sistemas tribológicos resulta complejo y viene condicionado por múltiples factores como son la rugosidad y dureza de la capa de carbono, el carácter hidrófilo/hidrofóbico de la superficie, la adsorción de albúmina y la cantidad de plata. El incremento de la dureza y la rugosidad de la superficie del recubrimiento contribuyen al desgaste de la contraparte por aumento de las componentes de abrasión y de deformación. El incremento del contenido de Ag y el carácter hidrófilo dificultan la adsorción de las proteínas que como se ha dicho anteriormente tienen un efecto beneficioso sobre la reducción del desgaste por la formación de una capa protectora de albúmina [Gispert et al. 2006, 2007]. Calderón et al. (2015) encontraron una tendencia a incrementar el desgaste con el contenido de plata en un intervalo de 0 a 20%. En nuestro caso, la diferencia en valores absolutos de dureza entre UHMWPE y

capas de a-C(Ag) de dos órdenes de magnitud hace que las variaciones relativas de dureza entre capas de a-C(Ag) no resulten relevantes de cara al desgaste ocasionado sobre la contraparte, mucho más blando. En consecuencia, para valores comparables de rugosidad y carácter hidrofóbico, el incremento del contenido de plata es como en los casos citados anteriormente, el más influyente en los mecanismos de desgaste por perjudicar la adsorción de proteínas.

IV.3.4 Crecimiento celular y actividad bactericida

IV.3.4.1 Efecto bactericida en contacto directo

Con el objeto de averiguar el posible efecto bactericida o de inhibición del crecimiento bacteriano por contacto directo en los recubrimientos de a-C(Ag), se llevaron a cabo una serie de ensayos. El primero de ellos fue el de Kirby-Bauer o método del halo. Este test es muy utilizado clínicamente para el estudio de la efectividad de los antibióticos y la habilidad de determinados sólidos para inhibir el crecimiento microbiano por su rapidez y simplicidad aunque es meramente cualitativo. El agente biológico elegido fue la bacteria *Escherichia Coli* debido a su uso común en este tipo de ensayos biológicos. (Figura IV.43).

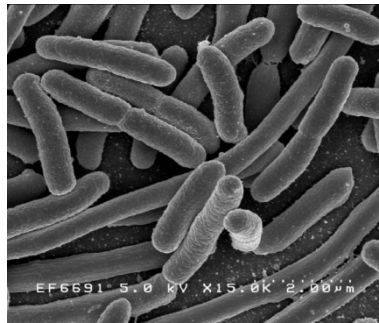


Figura IV.43: micrografía SEM de la bacteria *Escherichia Coli*.

El cultivo de las bacterias se realizó en un medio de cultivo LB Lennox durante toda la noche (“overnight”) a 37 °C a 200 r.p.m. Con estas condiciones se consiguieron unas $2 \cdot 10^9$ ufc/ml (ufc, unidades formadoras de colonias) (Tabla IV.10).

Espécimen	Medio nutritivo	Tiempo de cultivo	Temperatura	Número de bacterias (ufc/ml)
Escherichia Coli K12	LB Lennox	overnight	37 °C	$2 \cdot 10^9$

Tabla IV.10: espécimen utilizado y condiciones de crecimiento para los ensayos de acción bactericida.

A partir de este cultivo se preparó una dilución de concentración final (10^6 ufc/ml) que se usó para inocular 50 μ l sobre placas de Petri preparadas con agar LB lennox. Una vez las bacterias han sido cultivadas, se colocan los recubrimientos (previamente esterilizados mediante radiación ultravioleta durante 15 minutos) con la superficie de los mismos en contacto con el medio de cultivo y se esperan otras 24 horas (Figura IV.44). En el caso de que la plata sea capaz de actuar contra las bacterias se espera una zona de inhibición alrededor del recubrimiento en forma de halo.

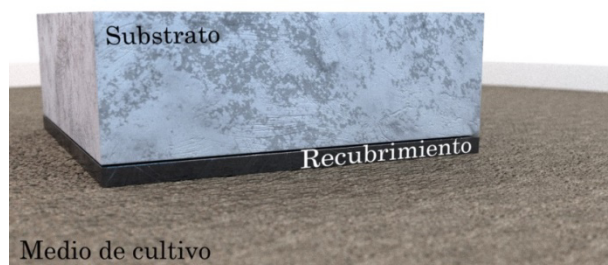


Figura IV.44: esquema del ensayo del halo con la cara recubierta en contacto directo con el cultivo bacteriano.

En nuestro caso, se realizó un estudio comparativo de diversos recubrimientos de carbono dopados con plata frente a dos referencias, una de carbono y otra de plata pura con el objeto de estudiar la inhibición del crecimiento bacteriano en función del contenido de Ag.

En la Figura IV.45 se presenta el resultado de dicho estudio. En primer lugar se observa que la referencia de carbono no presenta inhibición alguna mientras que las muestras dopadas con plata sí que lo hacen.

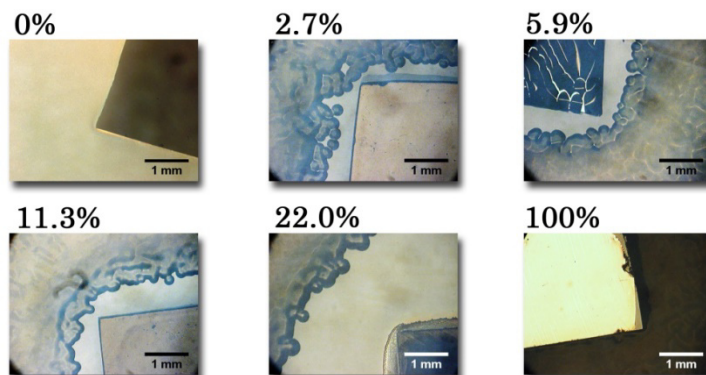


Figura IV.45: resultados de los ensayos del halo para muestras con distinto contenido de Ag (% at.) vistos al microscopio óptico.

El área de inhibición parece que aumenta con el contenido de plata siendo muy destacado para la de mayor concentración. Sin embargo, la muestra con el recubrimiento formado exclusivamente por plata (100 % at.) carece de zona de inhibición lo que nos indica que para que la plata sea efectiva debe encontrarse en forma de partícula o agregado de partículas.

Como hemos mencionado anteriormente, una de las desventajas que presenta este tipo de ensayo es que es cualitativo. Sin embargo, procesando las imágenes es posible obtener una anchura promedio de la zona de inhibición.

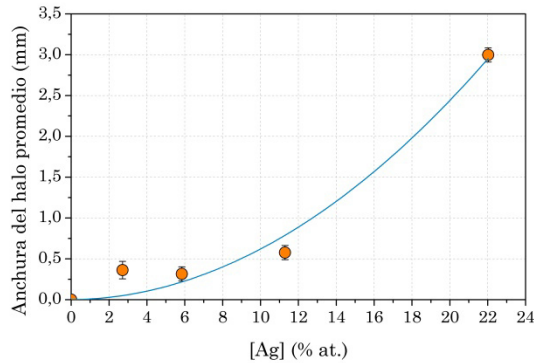


Figura IV.46: valores promedio de la anchura del halo generado en función del contenido de Ag.

El resultado de dicha cuantificación se muestra en la Figura IV.46 donde se observa una relación cuadrática (línea azul) entre la anchura promedio de la zona de inhibición y el contenido de plata, por lo que podemos concluir que a mayor contenido de plata en el recubrimiento mayor capacidad antibacteriana de éste.

Una característica a determinar sería el carácter bactericida o bacteriostático de los recubrimientos preparados, esto es la capacidad de matar las bacterias o simplemente inhibir su crecimiento. Para poder discriminar su modo de actuación se tomó una alícuota de la zona de agar en contacto directo con la superficie de la muestra y se puso en un tubo con 3 ml de LB en condiciones de crecimiento. Para esta experiencia se tomó una referencia de carbono y una muestra de a-C(Ag) con 23.4 % at. de plata (Tabla IV.11).

Zonas	Externa (control +)	a-C	a-C(Ag)	Sin inóculo (control -)
Crecimiento	+	+	-	-

Tabla IV.11: resultados del estudio de efecto bactericida por contacto directo.

Tras la realización de la experiencia se comprobó la ausencia de turbidez en el tubo de ensayo de la muestra con plata, lo que nos indica actividad bactericida en ese caso. Las bacterias no se desarrollaron aunque se hubiese retirado la muestra y las condiciones de crecimiento fuesen favorables.

La influencia de la concentración de plata presente en el recubrimiento sobre el efecto bactericida por contacto directo se estudió de la siguiente forma. Se colocaron 10 μ l de una disolución de *E. Coli* (aprox. 10^4 ufc teóricas) sobre 3 muestras con contenido de plata variable: 0 (control a-C), 6.8 y 12.6 % at. [a-C(Ag)]. Tras 60 min se procedió a centrifugar las muestras con 1 ml de LB para recuperar todas las bacterias y a continuación se sembraron en placas Petri a diferentes diluciones para su cultivo durante una noche a 37°C. En la Figura IV.47 se presenta una fotografía comparativa del crecimiento de las colonias tras el tratamiento. Ha de señalarse que la placa correspondiente al control de a-C corresponde a una dilución 10 veces mayor que las restantes ya que a igualdad de concentración el número de colonias resultaba incontable. El descenso en el número de colonias en las placas con el 6.8 y el 12.6% de plata confirma el efecto bactericida, siendo mayor la mortandad en el último caso. Asimismo, se denota una mayor heterogeneidad en el tamaño alcanzado por las familias de colonias frente a la placa de a-C donde los diámetros son prácticamente idénticos en todas ellas.

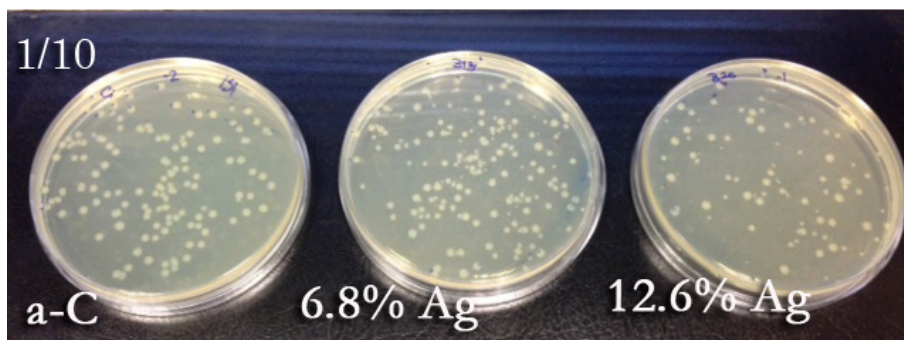


Figura IV.47: influencia del contenido de plata sobre el efecto bactericida. El cultivo realizado sobre a-C es a partir de una dilución 1/10 respecto a las de 6.8 y 12.6 % at.

Esta dispersión de formas y tamaños viene dada por una velocidad de crecimiento diferente según el grado de inactivación ocasionado por los iones plata. Es conocido que el ion plata es una especie altamente reactiva, de fácil unión a proteínas cargada negativamente, ARN y ADN, dañando su estructura. En concreto, estudios previos han demostrado que reaccionan preferentemente con grupos donantes de electrones (N, O, o S) que están presentes en las bacterias como grupos amino, carboxilo, tiol en las proteínas o en el ADN [Gordon 2010]. Además, este ion es suficientemente pequeño como para romper

las membranas celulares de las bacterias y conseguir entrar alterando la función enzimática. Todos estos factores influyen negativamente en el desarrollo de la actividad bacteriana y consiguen disminuir su viabilidad.

IV.3.4.2 Lixiviación de la plata al medio acuoso.

Para complementar el estudio de la actividad antibacteriana se llevó a cabo un análisis de la capacidad de los recubrimientos de liberar iones plata (Ag^+) al medio acuoso circundante. Ésta es una medida indirecta del comportamiento bactericida de la muestra ya que como hemos mencionado afecta negativamente al ADN bacteriano, componentes de la membrana y enzimas.

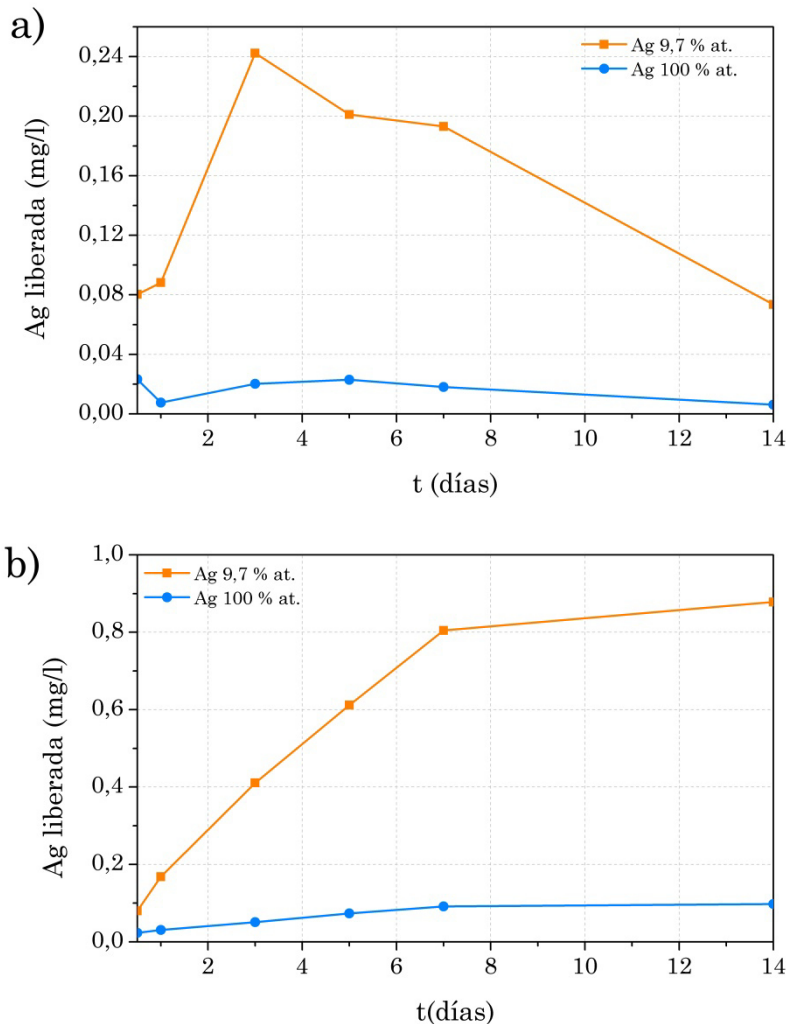


Figura IV.48: evolución temporal de la lixiviación en agua desionizada de la plata incorporada en dos recubrimientos con 9.7 % at. y 100 % at. (a) y cantidad de Ag total liberada (b).

Al objeto de conocer la capacidad de disolución de la plata en el medio líquido se realizaron ensayos de lixiviación manteniendo la muestra inmersa en agua desionizada y realizando tomas de muestras a intervalos de tiempo definidos para su análisis por espectroscopía ICP. En la Figura IV.48 se presentan los resultados obtenidos para una muestra de a-C(Ag) con un contenido de plata del 9.7 % at. en comparación con una referencia de plata pura preparada por magnetron sputtering. En la Figura IV.48a se representan los valores de Ag liberada a intervalos fijos de 1/2, 1, 3, 5, 7 y 14 días mientras que la Figura IV.48b representa la cantidad de Ag total acumulada. Los datos han sido normalizados por el área de contacto expresada en cm².

La primera conclusión importante es la enorme diferencia en la capacidad de liberación entre ambas muestras. Queda patente que la disolución de la plata se ve favorecida a partir de nanopartículas dispersas en el recubrimiento de carbono frente a una superficie continua de plata. La mayor superficie específica para la plata en el primer caso junto con la posible formación de una cubierta de óxidos en superficie, que actuaría como barrera a la penetración del electrolito y a la liberación de la plata, en la segunda pueden ser los causantes de esta significativa diferencia. Este resultado nos justifica la nula efectividad demostrada por las muestras de plata pura en los ensayos cualitativos del halo.

Si nos fijamos en la muestra a-C(Ag) (9.7 % at.) Puede apreciarse que la máxima liberación se consigue a los 3 días de inmersión decayendo de forma paulatina en los siguientes puntos. La representación de la concentración de plata acumulada en el medio durante las dos semanas del experimento arroja un crecimiento cuasiconstante hasta la primera semana a razón de 4.7 mg/l día. A partir de ese momento la velocidad de liberación promedio se atenúa en un orden de magnitud (0.04 mg/día). En la primera fase, la velocidad de liberación es proporcional a la concentración de plata en superficie, que viene a su vez determinada por la cantidad de plata total presente en la muestra. Una vez que el aporte de plata por difusión desde el interior de la capa hacia la superficie no compensa la velocidad de liberación al medio, la cantidad de Ag disuelta comienza a caer sensiblemente.

Estos valores son sensiblemente superiores a los encontrados en la literatura. Así Li et al. (2009) alcanzaron un valor acumulado de tan solo 0.17 mg/l a los 15 días que crece ya de forma asintótica para llegar a un máximo de 0.18 mg/l al mes del ensayo. Por otro lado, en los trabajos de Calderón et al. (2013) solamente se logró una liberación de 7 ppb/cm² en la primera semana (esto es 10³ veces menor que en nuestro caso). La razón argumentada en este caso era la baja penetración del electrolito en la capa (inferior a los 5 nm).

Al objeto de determinar la liberación de plata por efecto combinado de la lixiviación (químico) y el rozamiento (mecánico) se realizaron análisis del suero en contacto con capas de a-C(Ag) tras experimentos de fricción con bolas de UHMWPE durante 80.000 ciclos (condiciones de ensayos de larga duración vistos en la sección anterior). Este análisis por ICP fue hecho sobre tres muestras con contenidos crecientes de Ag: 11.0 %, 14.8 % y 23.4 % frente a una referencia de carbono amorfo a-C como control. Las concentraciones de plata normalizadas por el área en contacto con la disolución se presentan en la Figura IV.49.

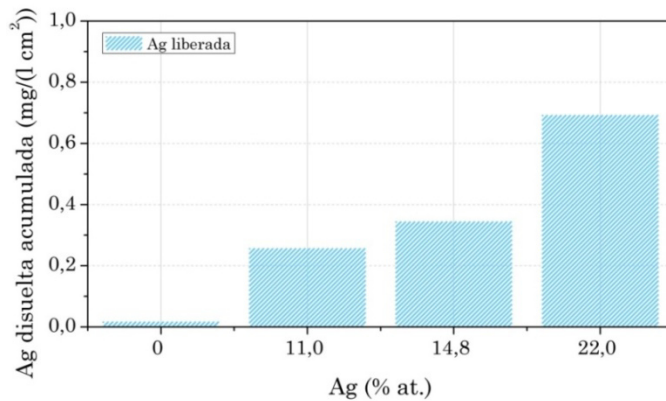


Figura IV.49: concentraciones de Ag liberadas por recubrimientos de a-C(Ag) con contenidos de plata crecientes tras ensayos tribológicos con UHMWPE en suero fetal bovino

La cantidad de plata disuelta en el suero crece con el contenido de plata inicial en la muestra consecuencia de un mayor gradiente de disolución. Los valores obtenidos para las muestras intermedias (11-15 % at.) son inferiores a los conseguidos en la experiencia anterior para una escala de tiempo similar (~ 1 día), a pesar de contar con el efecto sinérgico de la fricción que contribuye a exponer nueva superficie fresca capaz de proporcionar iones al medio. Sin embargo, ha de señalarse que la naturaleza polimérica de la bola de baja dureza no conduce a un desgaste abrasivo de la capa sino más al contrario a su deformación plástica. Igualmente, ha de tenerse en cuenta que en este caso el medio líquido es diferente ya que trabajamos con suero fetal bovino donde la concentración de electrolitos y biomoléculas (principalmente proteínas) afecta negativamente a la disolución de la plata en comparación con agua desionizada. Asimismo, como se ha descrito en la discusión de la parte tribológica las proteínas tienden a adsorberse sobre la superficie formando una monocapa continua. No obstante, cabe decir que los valores de Ag disuelta son del mismo orden de magnitud que en los de la experiencia anterior y muy superiores a los encontrados en la literatura.

IV.3.4.3 Cuantificación de la actividad antibacteriana

Para estimar de forma semicuantitativa la capacidad bactericida de los recubrimientos de a-C(Ag) sobre la E. Coli se diseñó una experiencia en la que se ponían en contacto directo trozos de recubrimientos de 0.25 cm² con diferentes diluciones de una disolución madre de esta bacteria. Con posterioridad, la efectividad bactericida se evaluó por la aparición o no de turbidez en un cultivo con LB sobre estas muestras (ver capítulo II, sección 3.19 para una descripción completa). Previamente al ensayo se realizó el test del halo en los recubrimientos usados para confirmar su capacidad antibacteriana. En la Figura IV.50 puede verse el resultado del experimento para dos recubrimientos con un contenido aproximado de Ag del 7.4 % at. y 23.4 % at. frente a un control de a-C (carbono amorfo sin dopar). Para las muestras con plata se hicieron dos ensayos para cada dilución. Los signos positivos indican la aparición de turbidez (crecimiento de bacterias) y los negativos indican que no ha habido tal crecimiento.

8 h Concentración (bacterias/ml)	Ensayo 1			Ensayo 2		
	10 ⁴	10 ³	10 ²	10 ⁴	10 ³	10 ²
a-C	+	+	+/-			
a-C(Ag) (~7.4 % at.)	+	+	-	+	+	-
a-C(Ag) (~23.4 %at.)	+	+	-	-	-	-

Tabla IV.12: resultados de turbidez de cultivos en LB de diluciones de bacterias tras contacto con las muestras.

En la Figura IV.50 puede verse una fotografía del aspecto de los tubos ocho horas después de la exposición de los recubrimientos de a-C(Ag) a las bacterias, así como de los tres tubos con recubrimientos de carbono puro expuestos a las mismas concentraciones de bacterias y el tubo de la referencia (R, control negativo). Puede verse, tanto en la tabla como en las fotografías, que los recubrimientos con plata son capaces de matar en todos los casos una concentración de 10² bacterias/ml (los tubos de ensayo para esta concentración no presentan turbidez). Para concentraciones mayores (10³ y 10⁴) solamente la de mayor contenido de Ag puede resultar efectiva aunque no se obtuvo una total reproducibilidad en las 2 réplicas. Estos resultados parecen indicarnos la falta de homogeneidad de los recubrimientos, o una liberación de la plata a distinta velocidad según qué caso, o bien, que desde el punto de vista del protocolo experimental es necesario la realización de más experimentos para hacer un análisis estadístico. En cualquier caso, lo que sí se ha puesto de manifiesto es la capacidad antibacteriana de los recubrimientos con Ag.

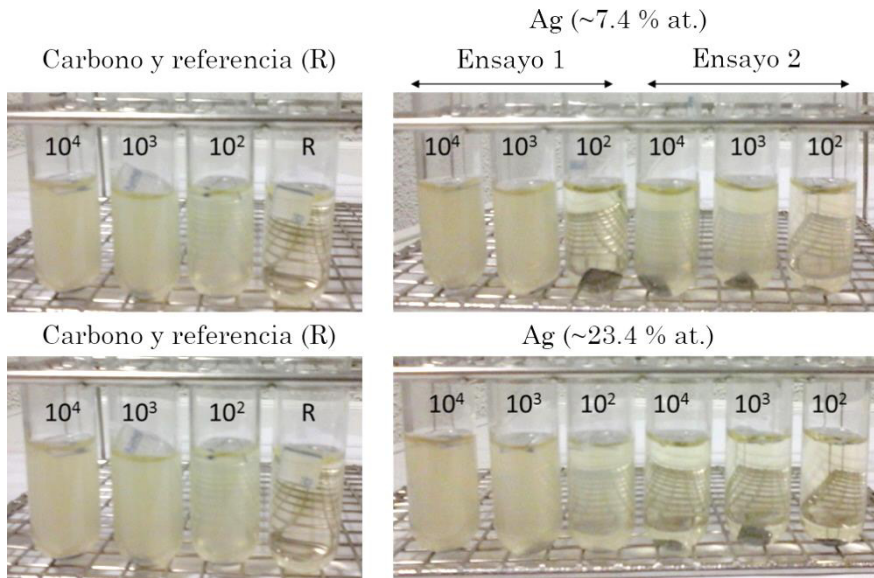


Figura IV.50: imágenes de los tubos de ensayo en los test de capacidad antibacteriana.

Por este motivo se diseñó otra experiencia que permitiese evaluar de forma cuantitativa el número de colonias que es capaz de matar el recubrimiento. Para ello se ponen las distintas muestras en contacto directo con una concentración $\sim 10^4$ ufc/ml durante una hora, tras la cual se pasan a tubos Eppendorf donde se añade líquido de cultivo (LB). De dicha suspensión celular se preparan tres diluciones distintas, que son posteriormente sembradas en placas Petri junto con la suspensión inicial. Tras dejar incubar a 37°C toda la noche se cuenta el número de colonias en cada placa y se calcula el ufc/ml promedio.

En las Tabla IV.13, 15 y 16 aparecen los resultados obtenidos para tres muestras con contenidos en plata de ~ 7.4 , 12.6 y 23.4 % at. en comparación con una muestra de carbono sin plata. Se observa una reducción del número de colonias de un orden de magnitud para todas las muestras (llegando a los dos órdenes en el caso de 12.6 % at.). Este resultado confirmó la influencia de diferentes variables en el modo de actuación bactericida de las capas y/o la heterogeneidad de las capas (recordemos que el portamuestras no tenía posibilidad de giro durante la síntesis) por lo que optamos por realizar un estudio con mayor número de muestras manteniendo la concentración de plata constante.

	Muestra	Dilución 10 ⁻¹	Dilución 10 ⁻²	Dilución 10 ⁻³	Promedio (ufc/ml)
Número de colonias	Carbono	Inc ¹²	151	2	8.6·10 ³
	Ag (~7.4 % at.)	210	32	3	2.8·10 ³

Tabla IV.13: cuantificación del crecimiento de colonias tras contacto directo con una muestra con un contenido de Ag del 7.4 % at.

	Muestra	Dilución 10 ⁻¹	Dilución 10 ⁻²	Dilución 10 ⁻³	Promedio (ufc/ml)
Número de colonias	Carbono	Inc	179	16	1.7·10 ⁴
	Ag (~12.6 % at.) (1)	43	6	0	5.2·10 ²

Tabla IV.14: cuantificación del crecimiento de colonias tras contacto directo con una muestra con un contenido de Ag del 12.6 % at.

	Muestra	Dilución 10 ⁻¹	Dilución 10 ⁻²	Dilución 10 ⁻³	Promedio (ufc/ml)
Número de colonias	Carbono	Inc	158	16	1.6·10 ⁴
	Ag (~23.4 % at.)	189	22	3	2.4·10 ³

Tabla IV.15 cuantificación del crecimiento de colonias tras contacto directo con una muestra con un contenido de Ag del 23.4 % at.

En la Tabla IV.16 se muestran los resultados obtenidos para 6 trozos del recubrimiento a-C(Ag) (~12.6 % at.). En cinco de ellos el número de colonias disminuyó medio orden de magnitud con respecto a la referencia de carbono y en uno de ellos permaneció invariable. Estos resultados a pesar de confirmar nuevamente el carácter bactericida de las capas indican la necesidad de disponer de muestras que sean homogéneas desde el punto de vista estructural y químico, así como la repetición del mismo con un número suficiente de probetas para realizar un análisis estadístico. En los artículos sobre estudios clínicos de biomateriales son habituales los ensayos en los que se comparan previamente las muestras por evaluación de la homogeneidad de las varianzas seguidos de análisis estadístico. Otra posible justificación a la dispersión de resultados puede provenir del envejecimiento de las muestras. Durante el tiempo transcurrido desde su síntesis hasta su evaluación biológica las nanopartículas de Ag se han podido desactivar por acción de cloruros, materia orgánica u oxidación. No podemos dejar de mencionar los fenómenos de segregación superficial y lixiviación de la plata que en los tiempos cortos de ensayos pueden dar lugar a una diferente respuesta cuantitativa.

En conclusión, la evaluación cuantitativa de la efectividad bactericida de los recubrimientos preparados no se ha podido concluir de forma definitiva aunque sí que ha quedado patente su capacidad para destruir las bacterias. En un futuro

¹² Incontable.

sería recomendable la realización de estudios estadísticos sobre muestras recientes y con mayor grado de homogeneidad.

	Muestra	Dilución 10^{-1}	Dilución 10^{-2}	Dilución 10^{-3}	Promedio (Ufc/ml)
Número de colonias	Carbono	Inc.	129	11	$1.2 \cdot 10^4$
	Ag~12.6 % at.(1)	Inc.	48	5	$4.9 \cdot 10^3$
	Ag~12.6 % at.(2)	Inc.	57	6	$5.9 \cdot 10^3$
	Ag~12.6 % at.(3)	Inc.	51	5	$5.1 \cdot 10^3$
	Ag~12.6 % at.(4)	Inc.	69	10	$8.5 \cdot 10^3$
	Ag~12.6 % at.(5)	Inc.	51	6	$5.6 \cdot 10^3$
	Ag~12.6 % at.(6)	Inc.	54	6	$5.7 \cdot 10^3$

Tabla IV.16: cuantificación del crecimiento de colonias tras contacto directo con distintos trozos de una muestra con un contenido de Ag del 12.6 % at.

IV.4 Conclusiones

Tras depositar una serie de recubrimientos de carbono variando las características de la señal aplicada al magnetron (frecuencia y ciclo de trabajo) se concluyó que el mejor rendimiento tribológico se obtenía usando una señal pulsada bipolar con una frecuencia de 250 kHz y un ciclo de trabajo del 90%, consiguiendo tasas de desgaste de $1.5 \cdot 10^{-7}$ mm³/Nm y un coeficiente de fricción de 0.2. Para lograr el dopado con la plata [a-C(Ag)] se colocaron madejas de hilo de plata sobre la zona de desgaste del blanco de grafito produciéndose la co- evaporación de ambos elementos.

El análisis químico y microestructural reveló que los recubrimientos presentaban una estructura columnar más o menos fina dependiendo de las condiciones de síntesis, decorada con nanopartículas de Ag con tamaños que van desde 1 a 100-150 nm. Estas partículas de plata tienden a coalescer y aflorar de forma heterogénea en superficie a través de los espacios intercolumnares. Este proceso se produce en mayor medida cuanto mayor es la concentración de Ag, particularmente para [Ag]>10 % at. Los átomos de carbono forman estructuras desordenadas donde la hibridación predominante es la sp². Ni el marcado carácter sp² ni el desorden estructural se ven alterados de forma significativa por la introducción de la plata.

Las propiedades tribológicas en seco no presentaron cambios significativos en función del contenido de plata. No obstante, podemos reseñar que se produce un descenso del coeficiente de fricción con respecto a la referencia no dopada (0.22 vs. 0.16), y por otro lado, un ligero incremento de la tasa de desgaste, de $1.5 \cdot 10^{-7}$ a $3 \cdot 10^{-7}$ mm³/Nm. Cuando los ensayos se llevaron a cabo en medio

biológico (FBS), nuevamente no existe una dependencia de las propiedades tribológicas, tanto de la fricción como del desgaste, con la concentración de plata. Sin embargo, cabe mencionar que la presencia del suero rico en proteínas produce una reducción en el desgaste (con valores incluso en el rango de 10^{-8} mm³/Nm) en comparación con los ensayos en seco atribuible a la formación de una capa protectora sobre la superficie por adsorción de moléculas de proteínas. En consecuencia, podemos concluir, que globalmente la incorporación de la plata no supone una variable que modifique las propiedades tribológicas de los recubrimientos. Sin embargo, la presencia de este componente sí que afecta en gran medida al carácter antimicrobiano del recubrimiento.

Así, en los experimentos realizados con cultivos bacterianos de *E. Coli* se constató un efecto bactericida de las capas que contenían Ag en su composición. El mecanismo bactericida de los recubrimientos es ocasionado por la liberación de iones Ag⁺ cuya presencia se constató por ensayos de lixiviación. La disponibilidad en el medio del ion plata viene condicionada por la concentración inicial, morfología (agregados, nanopartículas o film continuo), microestructura de la capa, homogeneidad y/o grado de envejecimiento de las muestras. De esta manera ha quedado patente que la plata se libera más rápidamente cuando se halla en forma de nanopartículas y en mayor cantidad, aunque no se ha podido encontrar una relación de proporcionalidad directa en todos los casos. En un futuro será necesaria la realización de estudios estadísticos de la acción bactericida con un conjunto de muestras de menor varianza. Un punto clave será el estudio del proceso de difusión y agregación de la plata en superficie y su relación con las características estructurales de la capa obtenidas según las condiciones de síntesis.

El hecho de que las propiedades tribológicas no presenten apenas dependencia con el contenido de plata es prometedor ya que nos permite optimizar la cantidad de la misma para lograr la mayor acción bactericida y menor citotoxicidad sin perjuicio de las propiedades tribológicas.

IV.5 Bibliografía

A

Allepuz A., V. Serra-Stutton, M. Espallargues and A. Sarría (2009). Artroplastias de cadera y rodilla en el Sistema Nacional de Salud. *Revista Española de Cirugía Ortopédica y Traumatología* 59(02): 290-299.

Almaguer-Flores A., R. Olivares-Navarrete, A. Lechuga-Bernal, L. A. Ximénez-Fyvie, S. E. Rodil (2009). Oral bacterial adhesion on amorphous carbon films. *Diamond and Related Materials* 19(9):1179-1185.

Alves, C. F. A., F. Oliveira, I. Carvalho, A. P. Piedade and S. Carvalho (2014). Influence of albumin on the tribological behavior of Ag-Ti (C, N) thin films for orthopedic implants. *Materials Science and Engineering: C* 34(0): 22-28.

Alwan A., T. Armstrong, D. Bettcher, F. Branca, D. Chisholm, M. Ezzati, R. Garfield, D. MacLean, C. Mathers, S. Mendis, V. Poznyak, L. Riley, K. C. Tang, C. Wild (2011). Global status report on noncommunicable diseases 2010. Geneva, World Health Organization, 2011

Antonucci, D., A. Bartorelli, R. Valenti, P. Montorsi, G. M. Santoro, F. Fabbicchi, L. Bolognese, A. Loidi, M. Trapani, D. Trabattoni, G. Moschi and S. Galli (2000). Clinical and angiographic outcome after coronary arterial stenting with the carbostent. *American Journal of Cardiology* 85(7): 821-825.

de los Arcos, T., P. Oelhafen, U. Aebi, A. Hefti, M. Duggelin, D. Mathys and R. Guggenheim (2002). *Preparation and characterization of TiN-Ag nanocomposite films*. *Vacuum* 67(3-4): 463-470.

ASTM-F732-00 (2000). Standard Test Method for Wear Testing of Polymeric Materials Used in Total Joint Prostheses. ASTM: West Conshohocken, PA, USA.

B

Bachler G, N. Von Goetz, K. Hungerbühler (2013). A physiologically based pharmacokinetic model for ionic silver and silver nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine* 8:3365-3382.

Bader, K.F. (1966) Organ deposition of silver following silver nitrate therapy of burns. *Plastic and reconstructive surgery* 37(6):550-551.

C

Calderon S. V., J.C.Sánchez-López, A. Cavaleirob, S. Carvalho (2014). Biotribological behavior of Ag-ZrC_xN_{1-x} coatings against UHMWPE for joint prostheses devices. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 41:83-91.

Calderon S.V, R Escobar Galindo, N Benito, C Palacio, A Cavaleiro and S Carvalho (2009). Ag+ release inhibition from ZrCN-Ag coatings by surface agglomeration mechanism: structural characterization. *Journal of Physics: Applied Physics D* 46:325-303.

Chekan N. M., N. M. Beliauski, V. V. Akulich, L. V. Pozdniak, E. K. Sergeeva, A. N. Chernov, V. V. Kazbanov, V. A. Kulchitsky (2009). Biological activity of silver-doped DLC films. *Diamond & Related Materials* 18:1006-1009.

Choi, H. W., J. H. Choi, K. R. Lee, J. P. Ahn and K. H. Oh (2007). Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by a hybrid ion beam deposition system. *Thin Solid Films* 516(2-4): 248-251.

Choi H. W., R. H. Dauskardt, S. C. Lee, K. R. Lee, K. H. Oh (2008). Characteristic of silver doped DLC films on surface properties and protein adsorption. *Diamonds and Related Materials* 17:252-257.

Cloutier M., R Tolouei, O. Lesage, L. Lévesque, S. Turgeon, M. Tatoulian D. Mantovani (2014). On the long term antibacterial features of silver-doped diamond-like carbon coatings deposited via a hybrid plasma process. *Biointerphases* 9(2):029013.

Cruz, R., J. Rao, T. Rose, K. Lawson and J. R. Nicholls (2006). DLC-ceramic multilayers for automotive applications. *Diamond and Related Materials* 15(11-12): 2055-2060.

Cui, F. Z. and D. J. Li (2000). A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films. *Surface & Coatings Technology* 131(1-3): 481-487.

D

Dai, W., et al. (2012). Investigation of the microstructure, mechanical properties and tribological behaviors of Ti-containing diamond-like carbon films fabricated by a hybrid ion beam methods. *Thin Solid Films* 520(19): 6057-6063.

Daniels, A. U., F. H. Barnes, S. J. Charlebois and R. A. Smith (2000). Macrophage cytokine

response to particles and lipopolysaccharide in vitro. *Journal of Biomedical Materials Research* 49(4): 469-478.

Davies, R.L. and Etris S.F. (1997). The Development and Functions of Silver in Water Purification and Disease Control. *Catalysis Today*, Volume 36. p. 107-114

De Lima R, A.B. Seabra, N. Duran (2012). Silver nanoparticles: a brief review of cytotoxicity and genotoxicity of chemically and biogenically synthesized nanoparticles. *Journal of Applied Toxicology* 32(11):867-869.

Della Barbera, M., F. O. Laborde, G. Thiene, V. Arata, E. Pettenazzo, E. Pasquino, L. Behr and M. Valente (2005). Sovering annuloplasty rings: Experimental pathology in the sheep model. *Cardiovascular Pathology* 14(2): 96-103.

Dearnaley, G. and J. H. Arps (2005). Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review. *Surface & Coatings Technology* 200(7): 2518-2524.

De Scheerder, I., M. Szilard, Y. M. Huang, X. B. Ping, E. Verbeken, D. Neerincq, E. Demeyere, Coppens W. and F. Van de Werf (2000). Evaluation of the biocompatibility of two new diamond-like stent coatings (Dylyn (TM)) in a porcine coronary stent model. *Journal of Invasive Cardiology* 12(8): 389-394.

Dippel, B., H. Jander and J. Heintzenberg (1999). NIR FT Raman spectroscopic study of flame soot. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1(20): 4707-4712.

Donnet C. (1998). Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review. *Surface & Coatings Technology* 100-101:180-186.

Dorner-Reisel, A., C. Schurer, C. Nischan, O. Seidel and E. Muller (2002). Diamond-like carbon: alteration of the biological acceptance due to Ca-O incorporation. *Thin Solid Films* 420: 263-268.

Dowson, D. (1995). A comparative study of the performance of metallic and ceramic femoral head components in total replacement hip joints. *Wear* 190(2): 171-183.

E

Ehiasarian, A. P., W. D. Munz, L. Hultman, U. Helmersson and I. Petrov (2003). High power

pulsed magnetron sputtered CrN_x films. *Surface & Coatings Technology* 163: 267-272.

Endrino, J. L., J. J. Nainaparampil and J. E. Krzanowski (2002). Microstructure and vacuum tribology of TiC-Ag composite coatings deposited by magnetron sputtering-pulsed laser deposition. *Surface & Coatings Technology* 157(1): 95-101.

Endrino J. L., R. Escobar Galindo, H.-S. Zhang, M. Allen, R. Gago, A. Espinosa, A. Anders (2008). Structure and properties of silver-containing a-C(H) films deposited by plasma immersion ion implantation. *Surface & Coatings Technology* 202:3675-3682.

Endrino J. L., A. Anders, J. M. Albella, J. A. Horton, T. H. Horton, P. R. Ayyalasomayajula, M. Allen (2010). Antibacterial efficacy of advanced silver-amorphous carbon coatings deposited using the pulsed dual cathodic arc technique. *Surface Modifications and Functionalization of Materials for Biomedical Applications* 252.

Erdemir A., C. Donnet (2001). Tribology of diamond-like carbon and related films. *Modern Tribology Handbook, Vol 2: Materials, Coatings and Industrial Applications*. Ed. Bhusham.

F

de Faria, D. L. A., S. Venâncio Silva and M. T. de Oliveira (1997). Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy* 28(11): 873-878.

Fallon P. J., V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amarantunga, W. I. Milne, J. Koskinen (1993). Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy. *Physical Review B* 48:4777.

Ferrari, A. C. and J. Robertson (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* 61(20): 14095-14107.

Ferrari, A. C. and J. Robertson (2001). Origin of the 1150-cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond. *Physical Review B* 63(12): 4.

Ferrari, A. C. and J. Robertson (2004). Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-*

Mathematical Physical and Engineering Sciences 362(1824): 2477-2512.

Flint S.H., J.D. Brooks, P.J. Bremer. (2000). Properties of the stainless steel substrate, influencing the adhesion of thermos-resistant streptococci. *Journal of Food Engineering* 43:235-242.

Flores, C.Y., A.G. Minan, C.A. Grillo, R.C. Salvarezza, C. Vericat, P.L. Schilardi. (2013). Citrate-capped silver nanoparticles showing good bactericidal effect against both planktonic and sessile bacteria and a low cytotoxicity to osteoblastic cells. *ACS Applied Materials Interfaces* 5(8):3149-3159

Franklin, S. E. and J. Baranowska (2007). Conditions affecting the sliding tribological performance of selected coatings for high vacuum bearing applications. *Wear* 263: 1300-1305.

Franta L., Fojt, J. Joska, L. Kronek, J. Cvrcek (2012). Hinge-type knee prosthesis wear tests with a mechanical load and corrosion properties monitoring. *Tribology International* 2012:1-10

G

Gassner, G., P. H. Mayrhofer, C. Mitterer and J. Kiefer (2005). Structure-property relations in Cr-C/a-C : H coatings deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology* 200(1-4): 1147-1150.

Geoffrey D., J. H. Arps (2005). Biomedical application of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review. *Surface & Coatings Technology* 200:2518-2524.

Gispert, M. P., A. P. Serro, R. Colaco and B. Saramago (2006). Friction and wear mechanisms in hip prosthesis: Comparison of joint materials behaviour in several lubricants. *Wear* 260(1-2): 149-158.

Golish, S. R. and P. A. Anderson (2012). Bearing surfaces for total disc arthroplasty: metal-on-metal versus metal-on-polyethylene and other biomaterials. *Spine Journal* 12(8): 693-701.

Gordon, O., T. Vig Slensters, P.S. Brunetto, A.E. Villaruz, D.E. Sturdevant, M. Otto, R. Landmann and K.M. Fromn (2010). Silver Coordination Polymers for Prevention of Implant Infection: Thiol Interaction, Impact on Respiratory Chain

Enzymes, and Hydroxyl Radical Induction. *Antimicrobial agents and chemotherapy* 54(10):4208-4218.

Grill A. (2003). Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials-an overview. *Diamond and related materials* 12:166-170.

Guggenbichler J. P., M. Böswald, S. Lugauer, T. Krall (1999). A new technology of microdispersed silver in polyurethane induces antimicrobial activity in central venous catheters. *Infection* 27:S16-S17.

H

Hall R. M., A. Unsworth (1997). Friction in hip prostheses. *Biomedicals* 18(15): 1017-1026.

Harsa A. P., T. J. Joyce (2011). Challenges associated with using bovine serum in wear testing orthopaedic biopolymers. *Journal of Engineering in Medicine* 225:948

Hauert, R. (2003). A review of modified DLC coatings for biological applications. *Diamond and Related Materials* 12(3-7): 583-589.

Hauert, R. (2004). An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications. *Tribology International* 37(11-12): 991-1003.

Hu, J. J., R. Wheeler, J. S. Zabinski, P. A. Shade, A. Shiveley, A. A. Voevodin (2008). Transmission Electron Microscopy Analysis of Mo-W-S-Se Film Sliding Contact Obtained by Using Focused Ion Beam Microscope and In Situ Microtribometer. *Tribology Letters* 32:49-57.

Hauert R., K. Thorwarth and G. Thorwarth (2013). An overview on diamond-like carbon coatings in medical applications. *Surface & Coatings Technology* 233: 119-130.

I

ISO14242 (2000). Implants for Surgery - Wear of Total Hip Joint Prostheses, Parts I and II, Geneva, Switzerland.

ISO14243 (2009). Implants for Surgery - Wear of Total Knee Joint Prostheses Parts I and II, Geneva, Switzerland.

J

Jin, Z. M., M. Stone, E. Ingham and J. Fisher (2006). Biotribology. *Current Orthopaedics* 20(1): 32-40.

K

Kano, M. and I. Tanimoto (1991). Wear mechanism of high wear-resistant materials for automotive valve trains. *Wear* 151(2): 229-243.

Keegan, G. M., I. D. Learmonth and C. P. Case (2007). Orthopaedic metals and their potential toxicity in the arthroplasty patient - Review of current knowledge and future strategies. *Journal of Bone and Joint Surgery-British Volume* 89B(5): 567-573.

Kelly, P. J., H. Li, K. A. Whitehead, J. Verran, R. D. Arnell and I. Lordanova (2009). A study of the antimicrobial and tribological properties of TiN/Ag nanocomposite coatings. *Surface & Coatings Technology* 204(6-7): 1137-1140.

Klueh, U., V. Wagner, S. Kelly, A. Johnson, J.D. Bryers. (2000). Efficacy of Silver-Coated Fabric to Prevent Bacterial Colonization and Subsequent Device-Based Biofilm Formation. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Volume 53. p. 621-631

Kromka, A., J. Breza, M. Kadlecikova, J. Janik and F. Balon (2005). Identification of carbon phases and analysis of diamond/substrate interfaces by Raman spectroscopy. *Carbon* 43(2): 425-429.

Kuzmany, H., R. Pfeiffer, N. Salk and B. Gunther (2004). The mystery of the 1140 cm⁻¹ Raman line in nanocrystalline diamond films. *Carbon* 42(5-6): 911-917.

Kwok S. C. H., W. Zhang, G. J. Wan, D. R. McKenzie, M. M. M. Bilek, P. K. Chu (2007). Hemocompatibility and anti-bacterial properties of silver doped diamond-like carbon prepared by pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition. *Diamond and Related Materials* 16:1353-1360.

L

Lappalainen R., A. Anttila, H. Heinonen (1998): Diamond Coated total hip replacements. *Clinical Orthopaedic & Related Research* 352:118.

Li B., X. Liua, F. Menga, J. Changb, C. Dinga (2009). Preparation and antibacterial properties of plasma sprayed nano-titania/silver coatings

Lu Z., Kaifeng Rong, Ju Li, Hao Yang, Rong Chen (2013). Size-dependent antibacterial activities of silver nanoparticles against oral anaerobic pathogenic bacteria. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 24(6):1465:1471.

M

Manninen, N.K., F. Ribeiro, A. Escudeiro, T. Polcar, S. Carvalho and A. Cavaleiro (2013). Influence of Ag content on mechanical and tribological behavior of DLC coatings. *Surface & Coating Technology* 232:440-446.

Marambio-Jones C., M. V. Hoek (2010). A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *Journal of Nanoparticle Research* 12(5):1531-1551.

Marciano F. R.,L. F. Bonetti, L. V. Santos, N.S. Da-Silva, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi (2009). Antibacterial activity of DLC and Ag-DLC films produced by PECVD technique. *Diamond & Related Materials* 18:1010-1014.

Marcus, B., L. Fayette, M. Mermoux, L. Abello and G. Lucazeau (1994). Analysis of the structure of multicomponent carbon-films by resonant Raman scattering. *Journal of Applied Physics* 76(6): 3463-3470.

Mattei L., F. Di Puccio, B. Piccigallo, E. Ciulli (2011). Lubrication and wear modelling of artificial hip joints: a review. *Tribology International* 44:532-549.

McKenzie D. R.. (1996) Tetrahedral bonding in amorphous carbon. *Reports on Progress in Physics* 59:1611.

Morrison M. L., R. A. Buchanan, P. K. Liaw, C. J. Berry, R. L. Brigmon, L. Riester, H. Abernathy, C. Jin, R. J. Narayan (2006). Electrochemical and antimicrobial properties of diamond-like carbon-metal composite films. *Diamond & Related Materials* 15:138 – 146

Myant, C. W. and P. Cann (2014). The effect of transient conditions on synovial fluid protein

aggregation lubrication. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 34: 349-357.

N

Narayan R. J., H. Wang, A. Tiwari (2003). Nanostructured DLC-Ag composites for biomedical applications. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 750.

Narayan R. J. (2005). Nanostructured diamond-like carbon thin films for medical applications. *Materials Science and Engineering* 25:405 – 416

Nilsson, D., F. Svahn, U. Wiklund and S. Hogmark (2003). Low-friction carbon-rich carbide coatings deposited by co-sputtering. *Wear* 254(11): 1084-1091.

Numata, T., H. Nanao, S. Mori and S. Miyake (2003). Chemical analysis of wear tracks on magnetic disks by TOF-SIMS. *Tribology International* 36(4-6): 305-309.

O

Oral, B., R. Hauert, U. Muller and K. H. Ernst (1995). Structural changes in doped a-C-H films during annealing. *Diamond and Related Materials* 4(4): 482-487.

Oñate J. I., M. Comin, I. Braceras, a. Gracia J. I. Álava (2001). Wear reduction effect on ultra-high-molecular-weight polyethylene by application of hard coatings and ion implantation on cobalt chromium alloy, as measured in knee wear simulation machine. *Surface and Coatings Technology* 142-144:1056-1062.

P

Paillard, V. (2001). On the origin of the 1100 cm⁻¹ Raman band in amorphous and nanocrystalline sp³ carbon. *EPL (Europhysics Letters)* 54(2): 194.

Pfeiffer, R., H. Kuzmany, F. Simon, S. N. Bokova and E. Obraztsova (2005). Resonance Raman scattering from phonon overtones in double-wall carbon nanotubes. *Physical Review B* 71(15): 8.

Pharr G. M., D. L. Callahan, S. D. McAdams, T. Y. Tsui, S. Anders, A. Anders, J. W. Ager III, I. G. Brown, C. S. Bhatia, S. R. P. Silva, J. Robertson (1996). Hardness, elastic modulus, and

structure of very hard carbon films produced by cathodic-arc deposition with substrate pulse biasing. *Applied Physics Letters* 68:779.

Polcar, T. and A. Cavaleiro (2011). Review on self-lubricant transition metal dichalcogenide nanocomposite coatings alloyed with carbon. *Surface & Coatings Technology* 206(4): 686-695.

Polcar, T., M. Evaristo, R. Colaço, C. Silviu Sandu, A. Cavaleiro (2008). Nanoscale triboactivity: The response of Mo-Se-C coatings to sliding. *Acta Materialia* 56(18): 5101-5111.

Poorter J. J., W. R. Obermann, T. W. Hizinga, R. G. Nelissen (2006). Arthrography in loosened hip prostheses. Assessment of possibilities for intra-articular therapy. *Joint Bone Spine* 76(6):684-690.

Puckett S.D., E. Taylor, T. Raimondo, T.J. Webster (2010). The relationship between the nanostructure of titanium surfaces and bacterial attachment. *Biomaterials* 31(4):706-713.

R

Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science & Engineering R-Reports* 37(4-6): 129-281.

Roy, R. K. and K. R. Lee (2007). Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: A review. *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials* 83B(1): 72-84.

S

Saikko V., T. Altroos, O. Caloniun, J. Keranen (2001). Wear simulation of total hip prostheses with polyethylene against CoCr, alumina and diamond-like carbon. *Biomaterials* 22:1507-1514.

Sánchez-López J. C., C. Donnet, J. Fontaine, M. Belin, A. Grill, V. Patel, C. Jahnes (2000). Diamond-like carbon prepared by high density plasma. *Diamonds and Related Materials* 9:638-642.

Sanchez-Lopez, J. C., A. Erdermir, C. Donnet, T. C. Rojas (2003). Friction-induced structural transformations of diamondlike carbon coatings under various atmospheres. *Surface & Coatings Technology* 163: 444-450.

Sánchez-López, J.C., D. Martínez-Martínez, M.D. Abad, A. Fernández (2009). Metal

carbide/amorphous C-based nanocomposite coatings for tribological applications. *Surf. Coat. Technol.* 204: 947-954.

Scharf, T. W., R. S. Goeke, P. G. Kotula, S. V. Prasad (2013). Synthesis of Au-MoS₂ Nanocomposites: Thermal and Friction-Induced Changes to the Structure. *Applied Materials & Interfaces* 5:11762-11767.

Scholes S. C., A. Unsworth, A. A. J. Goldsmith (2000). A frictional study of total hip joint replacements. *Physics in Medicine and Biology* 45:3721.

Schroeder, A., G. Francz, A. Bruinink, R. Hauert, J. Mayer and E. Wintermantel (2000). Titanium containing amorphous hydrogenated carbon films (a-C : H/Ti): surface analysis and evaluation of cellular reactions using bone marrow cell cultures in vitro. *Biomaterials* 21(5): 449-456.

Schwan, J., S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt and S. R. P. Silva (1996). Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics* 80(1): 440-447.

Serro, A. P., C. Completo, R. Colaco, F. dos Santos, C. L. da Silva, J. M. S. Cabral, H. Araujo, E. Pires and B. Saramago (2009). A comparative study of titanium nitrides, TiN, TiNbN and TiCN, as coatings for biomedical applications. *Surface & Coatings Technology* 203(24): 3701-3707.

Sheeja D., B. K. Tay, S. P. Lau, L. N. Nung (2001). Tribological characterization of diamond-like carbon coatings on Co-Cr-Mo alloy for orthopaedic applications. *Surface and Coatings Technology* 146-147:410-416.

Shi Z, K.G. Neoh, S.P. Zhing, L.Y. Yung, E.T. Kang, W. Wang (2006) In vitro antibacterial and cytotoxicity assay of multilayered polyelectrolyte-functionalized stainless steel. *Journal of Biomedical Material Research A*. 76(4):826-834.

Shuchman, M. (2007). Debating the risks of drug-eluting stents. *New England Journal of Medicine* 356(4): 325-328.

Simmonds M.C., A. Savan, E. Pflüger, H. Van Swygenhoven (2000). Mechanical and tribological performance of MoS₂ co-sputtered composites. *Surface & Coating Technology* 126:14-24.

Stefanini, G. G. and D. R. Holmes (2013). Drug-Eluting Coronary-Artery Stents. *New England Journal of Medicine* 368(3): 254-265.

T

Tan, A. H. (2007). Corrosion and tribological properties of ultra-thin DLC films with different nitrogen contents in magnetic recording media. *Diamond and Related Materials* 16(3): 467-472.

Tang, H. Q., H. J. Feng, J. H. Zheng and J. Zhao (2007). A study on antibacterial properties of Ag⁺-implanted pyrolytic carbon. *Surface & Coatings Technology* 201(9-11): 5633-5636.

Tiainen V. M. (2001). Amorphous carbon as a bio-mechanical coating – mechanical properties and biological applications. *Diamond and Related Materials* 10:153-160.

V

Vanhusel, A., F. Velasco, R. Jacobs, L. Eersels, D. Havermans, E. W. Roberts, I. Sherrington, M. J. Anderson and L. Gaillard (2007). DLC solid lubricant coatings on ball bearings for space applications. *Tribology International* 40(7): 1186-1194.

X

Xu T., L. Pruitt (1999). Diamond-like carbon coatings for orthopaedic applications: an evaluation of tribological performance. *Journal of Materials Science : Materials in Medicine* 10 :83-90.

Z

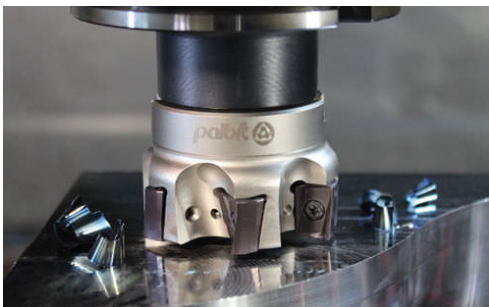
Zhang F.Q., W.J. She, Y.F. Fu (2005). Comparison of the cytotoxicity in vitro among six types of nano-silver base inorganic antibacterial agents. *Chinese journal of stomatology* 40(6):504-507.

Zhou H., Lei Xu, O. Akihisa, M. Magatsu (2008). Investigation into the antibacterial property of carbon films. *Diamond and Related Materials* 17:1416-1419.

V. Recubrimientos protectores basados en CrAl(Y,Zr)N

V.1 Introducción

Existen numerosos procesos industriales que se llevan a cabo bajo condiciones extremas de temperatura, atmósfera oxidante y esfuerzo mecánico. Ejemplos de ello son las operaciones de mecanizado (Figura V.1a), corte o de fabricación de piezas mediante inyección en moldes (Figura V.1b). En el caso del mecanizado de piezas mediante el desbastado de material es fácil imaginar el tremendo esfuerzo que supone para la herramienta debido a las altas temperaturas que se generan por fricción y que, a la larga, producen una aceleración del desgaste por efecto de la oxidación/abrasión.



a) mecanizado.



b) moldeado por inyección.

Figura V.1: procesos industriales bajo condiciones extremas.

Por otro lado, en el caso de la producción de piezas por inyección de material fundido en moldes, la degradación de los mismos se produce tras múltiples ciclos de inyección y desmoldado, generándose defectos superficiales que repercuten en

el acabado de las piezas producidas. Como resultado de estos procesos de desgaste se requiere el cambio de la pieza, con el coste económico derivado del reemplazo de la misma, así como de la parada de la producción durante dicho cambio. Por tanto, es evidente marcarse como objetivos la mejora de la eficiencia de estos procesos y el incremento de la vida media de uso mediante el diseño de un recubrimiento protector que cumpla las siguientes funcionalidades:

- Aislamiento térmico: el aumento de la temperatura es una de las principales causas de la rotura de piezas como las fresas en el mecanizado. El uso de recubrimientos permite crear barreras térmicas, que disminuyen el calor conducido hacia el interior de la pieza. Por otro lado, esto permite la posibilidad de trabajar a mayores cargas o revoluciones.
- Aumento de la dureza del material y disminución de la fricción, obteniéndose como consecuencia una reducción del desgaste de la pieza.
- Resistencia química: el recubrimiento aísla el sustrato de los procesos químicos que a la larga producirán su degradación. Además, permite utilizar materiales base para las herramientas más económicas por la funcionalidad mejorada.

En la actualidad se utilizan comercialmente numerosos recubrimientos duros con fines protectores frente a la temperatura, desgaste o corrosión, tales como:

- Nitruros y carburos de metales de transición solos: (TiN, CrN, ZrN, TaN) o aleados con carbono o aluminio (TiAlN, CrAlN, ZrCN, TiCN, etc.).
- Óxidos de aluminio, cromo, zirconio, silicio, titanio, etc. (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , etc.).
- Nitruro de boro cúbico (c-BN).
- Carburo de silicio (SiC)
- Recubrimientos basados en carbono: diamante o tipo diamante (DLC, ta-C).
- Nanocomposites superduros o tribológicos (TiAlN/a-Si₃N₄, WC/a-C, TiN/MoS₂, etc.)

Todos estos recubrimientos presentan una alta dureza¹, propiedad de interés para incrementar la capacidad de carga y disminuir la resistencia al desgaste. En algunos casos, la dureza viene dada de forma intrínseca al material por su estructura y el tipo de enlaces, y en otros casos, ésta se ve reforzada mediante una componente de diseño nanoestructurado. Así, se puede introducir un dopante químico dentro de un recubrimiento conocido para mejorar sus propiedades. Este elemento nuevo puede diluirse dentro de la matriz del

¹ Desde los 24-35 GPa para los nitruros a los 90 GPa para los ta-C.

recubrimiento para formar un nuevo material monofásico (solución sólida) o bien formar una segunda fase resultando en un recubrimiento bifásico (multicapas o nanocomposites).

Por su importancia fenomenológica y su repercusión en el campo de los recubrimientos duros merece destacar el trabajo de Nesladek y Veprek (2000) sobre la obtención de recubrimientos nanocomposites ($nc\text{-TiN}/a\text{-SiN}_x$) con durezas comparables a la del diamante². El origen de esta increíble mejora de la dureza se atribuyó a la particular microestructura del nanocomposite, formada por nanocristales de un material duro rodeados de una segunda fase (covalente) de delgado espesor (Figura V.2), responsable del bloqueo del deslizamiento de las fronteras de grano [Schiotz et al. 1998]. Los nanocomposites son conceptualmente estructuras similares a los policristales pero que incluyen una segunda fase entre los cristales. Este tipo de materiales rápidamente despertó un notable interés tecnológico por su aplicabilidad en operaciones de corte, taladrado o mecanizado.

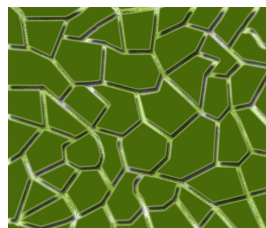


Figura V.2: estructura tipo nanocomposite.

No obstante, estos valores de dureza extrema no han llegado a ser reproducidos por otros investigadores, obteniéndose generalmente valores típicos en torno a 30-60 GPa, lo que ha generado cierta controversia acerca de las condiciones de síntesis necesarias para replicar los resultados iniciales [Shtansky et al. 2001]. A pesar de todo ello, existe un consenso general en que la microestructura de los nanocomposites descrita anteriormente es la responsable del aumento sustancial de la dureza manteniendo su interés para el tipo de aplicaciones descritas.

Otras propiedades de interés como la resistencia a la oxidación y estabilidad térmica se pueden mejorar mediante la incorporación de metales como el boro [Sakamoto et al. 2003], aluminio [Banakh et al. 2003], vanadio [Franz et al. 2011], o niobio [Li et al. 2013] en nitruros metálicos, formando soluciones sólidas. Durante las pasadas décadas, las mejoras obtenidas en los recubrimientos basados en TiN y CrN han venido de la mano de la incorporación de aluminio en su composición. En estos compuestos mixtos, el aluminio sustituye parcialmente al Ti y al Cr respectivamente formando compuestos ternarios, $(Cr,Al)N$ y $(Ti,Al)N$.

² 105 GPa.

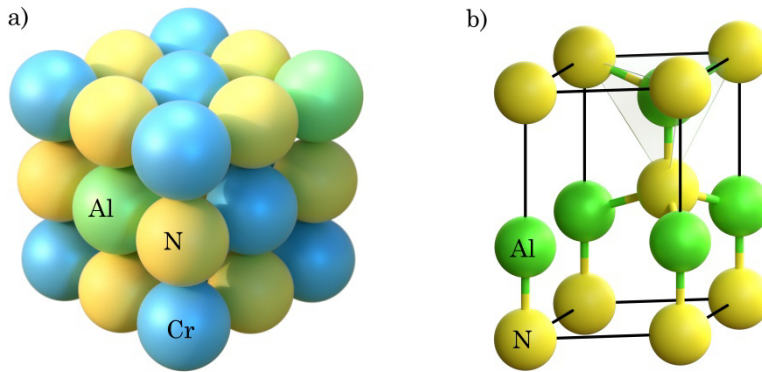


Figura V.3: estructura cristalina del nitruro de cromo cúbico (*fcc* tipo NaCl) y átomos de aluminio (verde) sustituyendo a los de cromo (azul) (a). Celda unidad del nitruro de aluminio hexagonal *hcp* tipo wurtzita (b).

Para el caso concreto del CrN, cuando el aluminio se incorpora sustitucionalmente en la red para formar el compuesto ternario ($\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$) es importante que el valor de x no sobrepase 0.6-0.8 (aproximadamente 70 % mol [Kaindl et al. 2006]) ya que para valores superiores se produce un cambio en la estructura cristalina, de cúbica (*fcc*) a hexagonal compacta (*hcp*) tipo wurtzita (véase Figura V.3). Esta fase hexagonal presenta una dureza inferior y un menor rendimiento tribológico [Reiter et al. 2005, Hasegawa et al. 2005].

Mientras que los recubrimientos formados por CrN presentan una rápida oxidación y degradación de la dureza a partir de los 700 °C [Mège-Revil et al. 2009], la incorporación de pequeñas cantidades de aluminio permite alcanzar temperaturas de 800-900 °C, sin cambios composicionales, estructurales o de dureza, y obteniéndose coeficientes de fricción inferiores a los recubrimientos de CrN (Figura V.4) [Brizuela et al. 2005, Sánchez-López et al. 2005].

El mecanismo de protección proviene de la formación de una capa densa y estable de diferentes óxidos pasivantes (Al_2O_3 , Cr_2O_3), siendo la alúmina el predominante, capaz de retardar la difusión del oxígeno hacia el interior del recubrimiento y confiriéndoles por tanto un carácter protector [Banakh et al. 2003, Endrino et al. 2007, Escobar et al. 2010]. Por otra parte, la formación de una capa de alúmina superficial reduce la adhesión del material que se mecaniza (por ejemplo acero inoxidable) debido a su mayor estabilidad química y termodinámica. La conductividad térmica también se ve reducida por lo que el calor se desvía preferentemente hacia las virutas y se disipa cuando se desprenden. Estos fenómenos reducen la intensidad del desgaste abrasivo e incrementan la vida media de la herramienta.

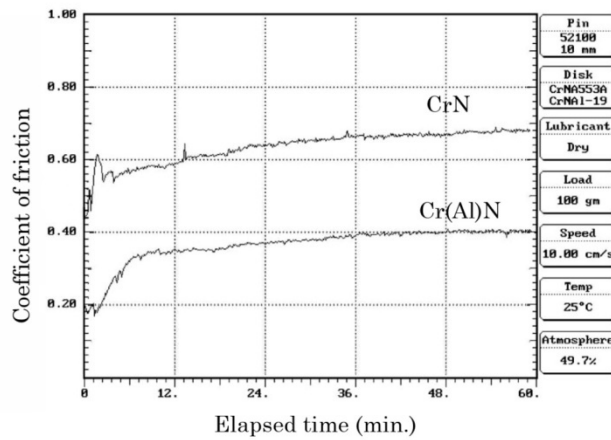


Figura V.4: comparación del coeficiente de fricción entre un recubrimiento CrN y CrAlN [Brizuela et al. 2005].

Asimismo, la incorporación del aluminio en la red del CrN o TiN produce conjuntamente con la estabilidad térmica y resistencia a la oxidación un incremento de la dureza que mejora la vida en servicio de herramientas de corte, moldes de inyección y prensado [Endrino et al. 2007, Wang et al. 2008]. En la Figura V.5 puede comprobarse el incremento de la dureza y el retardo de la degradación térmica entre 200 y 300 °C por efecto de la incorporación del aluminio en la composición del recubrimiento.

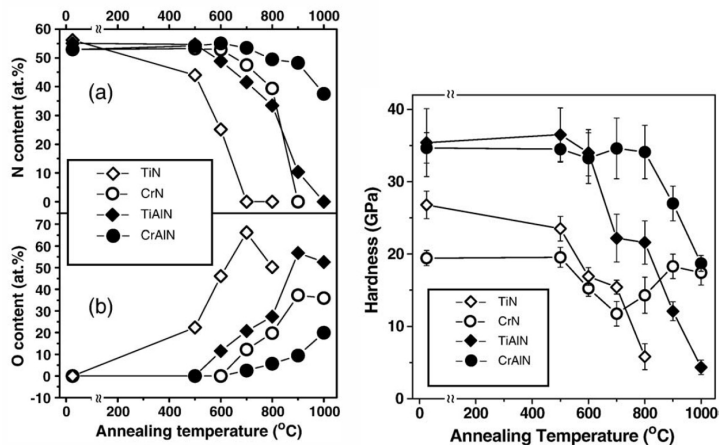


Figura V.5: variaciones del contenido de N, O y de la dureza de recubrimientos basados en CrN, TiN comparados con CrAlN y TiAlN en función de la temperatura [Chim et al. 2009].

Otra posible vía de mejora de las propiedades de estos nitruros consiste en la formación de estructuras multicapa como TiN/VN [Fateh et al. 2007], CrN/NbN [Purandare et al. 2008], WC/TiAlN [Barshilia et al. 2007],

TiAlN/CrAlN [Barshilia et al. 2009] o TiAlSiN/CrAlN [Fukumoto et al. 2009], que han resultado tener mejores propiedades mecánicas y resistencia a la oxidación, gracias entre otros factores, a la separación de fases y a la presencia de un número elevado de intercaras que actúan como obstáculos a la propagación de grietas y a la difusión de especies atómicas entra las capas, ya sean de entrada o de salida.

Por otro lado, recientemente, han aparecido trabajos que han demostrado que puede mejorarse la dureza, la estabilidad térmica y la resistencia a la oxidación mediante la adición de metales tales como Y [Qi et al. 2014], Zr [Li et al. 2014] [Chen et al. 2015], Nb [Li et al. 2013] o V [Franz et al. 2011]. En concreto, para el itrio, Rovere y Mayrhofer (2007) mostraron que la incorporación hasta un 4 % at. en recubrimientos de CrAlN supone un aumento de la estabilidad y de la resistencia a la oxidación incluso tras calentamientos a 1100 °C, sin pérdida apreciable de su dureza. Asimismo, Barshilia et al. (2010) obtuvieron una mejora en la resistencia a la oxidación añadiendo pequeñas cantidades de itrio (1 % at.) a recubrimientos basados en TiAlCrN aunque a temperaturas por debajo de los 1000 °C.

La incorporación de itrio está motivada por su carácter de elemento reactivo afectando a los procesos de difusión y transporte iónico. El mecanismo propuesto consistiría en la segregación del itrio en las fronteras de grano durante el calentamiento bloqueando las vías de acceso del oxígeno y ayudando a prevenir la oxidación de los nanocristales de la fase dura [Rovere et al. 2010]. Igualmente, se ha descrito que la incorporación de itrio mejora la adherencia de la capa superficial de óxidos, potenciando su carácter protector. Sin embargo, la mayoría de los estudios anteriormente mencionados fueron llevados a cabo bajo atmósferas inertes, limitándose los cambios microestructurales al aumento de temperatura, obviando la reactividad química. Con el objetivo de conocer el comportamiento práctico que tendrán dichos materiales en forma de recubrimientos protectores es necesario la realización de estudios de resistencia a la oxidación en presencia de aire.

V.2 Objetivos

El objetivo de este capítulo consiste en el desarrollo de recubrimientos nanoestructurados basados en CrAlN para aplicaciones protectoras en condiciones extremas de alta temperatura y atmósferas oxidantes. En este caso el sistema está formado por una fase de material duro (nitruro metálico mixto de cromo y aluminio) a los que se añadirán pequeñas cantidades de itrio o circonio como elementos reactivos, con el objetivo de incrementar la resistencia a la oxidación.

La influencia de distintas variables del sistema como son: el tipo de dopante utilizado, su concentración, el contenido de aluminio, la distribución de los metales en la capa, la microestructura y el tipo de sustrato utilizado sobre el comportamiento protector frente a la oxidación serán también objeto de estudio.

El contenido de aluminio quedará restringido a (<12 % at.) para mantener la estructura cúbica, y el de itrio (< 5 % at.), intervalo donde se han descrito los efectos beneficiosos.

V.3 Discusión y resultados

V.3.1 Caracterización y estudio comparativo de la resistencia a la oxidación de recubrimientos formados por CrN, CrAlN y CrAl(Y,Zr)N

Como punto de partida del estudio se depositaron cuatro recubrimientos sobre silicio (100) partiendo del nitruro de cromo como referencia (CrN), incorporando primero aluminio (CrAlN) y terminando con dos muestras dopadas con itrio y circonio respectivamente (CrAlYn y CrAlZrN).

Puesto que nos encontramos con un sistema complejo formado por cuatro componentes es necesario plantear una nomenclatura que identifique de forma clara y unívoca las muestras. Para ello, seguiremos la siguiente notación:

$$Al(m)\lambda(n)$$

Donde,

- *Al* es indicativo de la presencia de aluminio en su composición (CrAlN).
- *m* representa el contenido de aluminio (% at.).
- *λ* es el dopante, Y o Zr.
- *n* es la concentración del dopante (% at.).

De esta forma, con esta nomenclatura las muestras depositadas quedan etiquetadas de la siguiente forma (Tabla V.1):

Ref – CrN	CrAlN	CrAlYn	CrAlZrN
CrN	Al(8.3)	Al(5.1)Y(1.7)	Al(4.5)Zr(2.0)

Tabla V.1: nomenclatura de los recubrimientos preparados.

Para depositar los recubrimientos se utilizó un equipo comercial semi-industrial de la marca CemeCon CC800/8 (Figura II.15) dotado de cuatro blancos de forma rectangular (200 x 88 mm) y una mesa planetaria con porta-sustratos. Las condiciones de pulverización catódica fueron a partir de mezclas de argón y

nitrógeno a una presión de 1 Pa con una ratio $Ar/N_2=1.5$. Los cabezales magnetron fueron alimentados mediante fuentes DC con potencias de 3000 W para los blancos de Cr y Al, y de 1500 W para el circonio o el itrio. Por otro lado, la temperatura de síntesis estuvo comprendida entre 200 y 400 °C por efecto del calentamiento del plasma. Asimismo, las velocidades de rotación del sistema planetario del portamuestras fueron $\omega_1=0.75$ y $\omega_2=2.07$ rpm. La configuración de blancos se encuentra esquematizada en la Figura V.6.

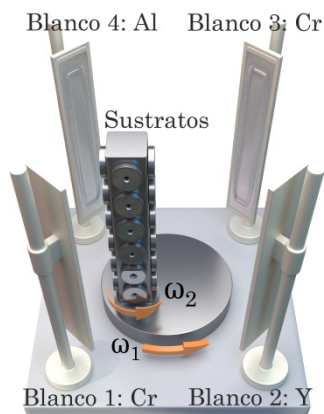


Figura V.6: configuración de blancos utilizada en la cámara de síntesis de los recubrimientos.

V.3.1.1 Caracterización química y microestructural

La composición química determinada por EPMA así como las propiedades mecánicas de los recubrimientos se presenta en la Tabla V.2 para estos depósitos iniciales. Las muestras presentan espesores comprendidos entre ~ 2 y 6 μm , con valores de dureza comprendidos entre 27 y 33 GPa, respectivamente. Asimismo, los recubrimientos muestran estrés residual de carácter compresivo con -0.07 GPa para la muestra Al(8.3) y -0.46 y -0.24 para los recubrimientos dopados con itrio y circonio respectivamente.

Muestra	Cr	Al	Y, Zr (% at.)	N	O	t (μm)	H (GPa)	E (GPa)	σ (GPa)
CrN	45.6	-	-	54.4	<1	5.8	27	265	-
Al(8.3)	36.5	8.3	-	55.2	<1	3.3	30	304	-0.07
Al(5.1)Y(1.7)	38.6	5.1	1.7	54.6	<1	2.4	22	231	-0.46
Al(4.5)Zr(2.0)	38.8	4.5	2.0	54.8	<1	2.8	33	317	-0.24

Tabla V.2: composición química y propiedades mecánicas de las muestras iniciales.

Con el objeto de conocer la estructura cristalina de los recubrimientos se llevaron a cabo medidas de difracción de rayos X (Figura V.7). Los máximos de

difracción obtenidos están de acuerdo con *fcc*-CrN (PDF N° 01-75-2494) aunque las intensidades no se corresponden con las teóricas.

Las familias de planos (111), (200) y (220) están presentes en todas las muestras aunque con diferente orientación preferencial según el elemento dopante y cantidad incorporada [Banakh et al. 2003, Sánchez-López et al. 2005, Qi et al. 2014]. El desarrollo de orientaciones preferenciales es un fenómeno muy frecuente en los procesos de crecimiento de capas finas asistidos por plasma. La acción combinada del bombardeo iónico, temperatura, especies reactivas, etc. sitúan al sistema en condiciones fuera del equilibrio termodinámico. La introducción de dopantes como elementos sustitucionales en la estructura cristalina, la presencia de defectos, heteroestructuras, epitaxias, etc. contribuyen habitualmente a que las intensidades medidas no se correspondan con las esperadas para un material masivo.

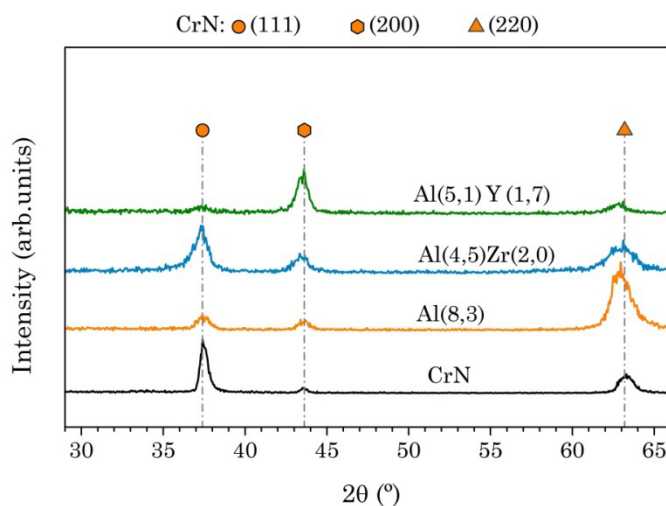


Figura V.7: difractogramas de rayos X de las muestras.

Por otro lado, se observa un ensanchamiento de los picos en todos los casos respecto a la referencia de CrN, lo que nos indica que la incorporación de elementos como el Al, Y o Zr por sustitución isomórfica del Cr en la celda cúbica, produce una reducción de los dominios cristalinos. No se observa, por el contrario, desplazamientos claros de la posición de los picos con respecto a los valores tabulados para una celda cúbica de CrN por efecto de incorporación de los metales (al menos en las cantidades dadas y sobre el sustrato empleado en este caso de silicio). Cuando los átomos de Al sustituyen de forma isomórfica al Cr en la red, se produce un desplazamiento de los picos hacia ángulos mayores debido a su menor radio iónico (Tabla V.3), mientras que la incorporación de

itrio produce el desplazamiento en sentido contrario. Estos cambios se han puesto de manifiesto previamente en trabajos publicados donde la concentración de Al e Y eran superiores (en torno al 20-25 y 5-8 % at., respectivamente) [Reiter et al. 2005; Rovere & Mayrhofer 2008b].

Elemento	Y	Zr	Cr	Al
$R_{\text{iónico}}$	106	70	64	57

Tabla V.3: radios iónicos.

La Figura V.8 muestra imágenes SEM, en visión transversal, representativas de los recubrimientos CrN, Al(8.3), Al(4.5)Zr(2.0) y Al(5.1)Y(1.7). En todos ellos se observa una estructura columnar, típica de los recubrimientos preparados por pulverización catódica, con pequeñas diferencias en la anchura de las columnas.

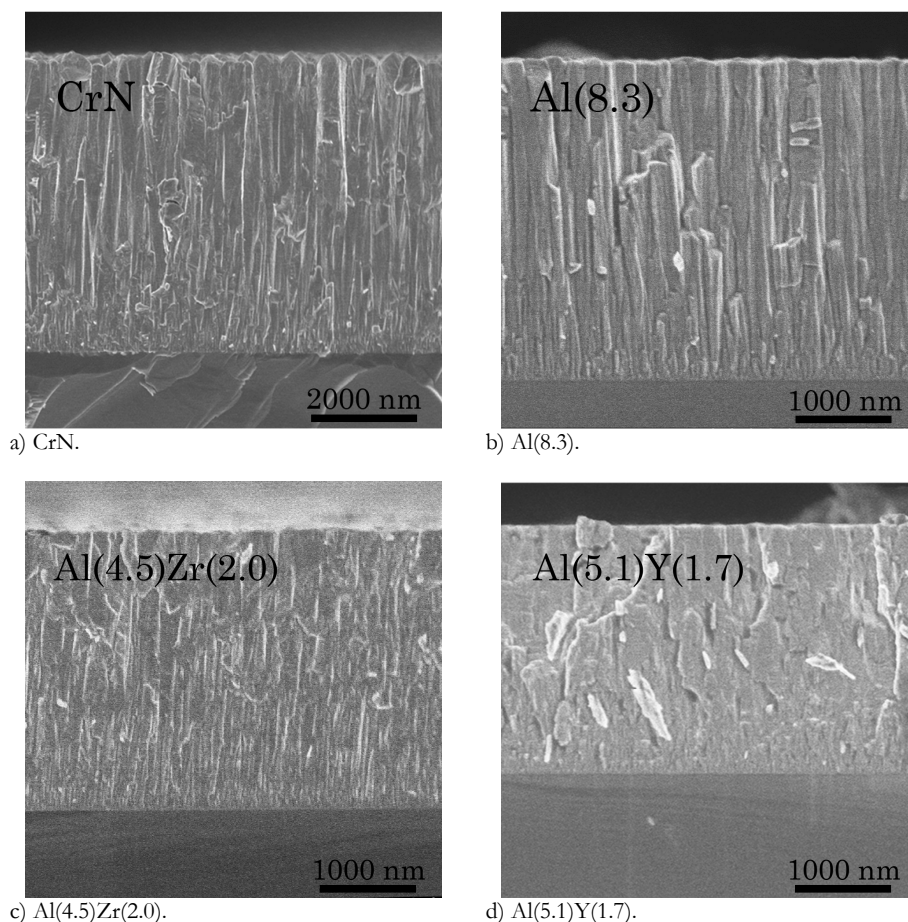
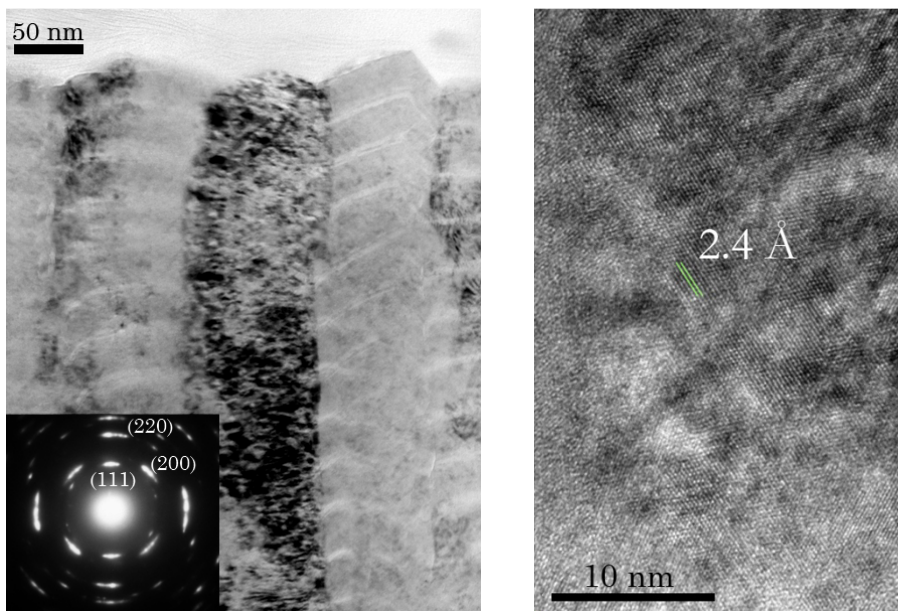


Figura V.8: micrografías SEM en visión transversal de los recubrimientos.

Los valores de tamaño de columna obtenidos por microscopía TEM fueron 80 nm para la muestra Al(8.3), 60-70 nm para la muestra Al(4.5)Zr(2.0) y 110 nm

para la muestra Al(5.1)Y(1.7). Estos valores se encuentran en concordancia con los valores de dureza medidos (véase Tabla V.2) ya que un tamaño de columna menor genera estructuras más compactas y en consecuencia durezas mayores.

La Figura V.9 muestra imágenes de campo claro de microscopía TEM (visión transversal) correspondientes a la muestra Al(5.1)Y(1.7) como ejemplo representativo. A partir de esta imagen, se observa claramente que además de la microestructura columnar (a lo largo de la dirección de crecimiento), existe una estructura secundaria en forma de multicapas, paralela al sustrato. En la Figura V.9a puede diferenciarse dos zonas de diferente espesor y contraste: oscura (20-30 nm) y brillante, de menor espesor (4-8 nm). Esta microestructura tipo multicapa resulta como consecuencia de la exposición periódica de los sustratos a las diferentes fuentes de evaporación (magnetrones) de distinta composición durante la rotación del portamuestras. En los trabajos de Panjan et al. (2008, 2009) se observaron heteroestructuras similares que explicaron por simulaciones teóricas a partir de las condiciones de crecimiento usadas.



a) imagen en visión transversal y patrón de difracción de electrones. b) imagen de alta resolución (visión transversal).

Figura V.9: imágenes TEM de la muestra Al(5.1)Y(1.7).

El patrón de difracción de electrones para esta muestra se incluye dentro de la Figura V.9a. La presencia de anillos es indicativa del carácter policristalino del recubrimiento aunque se observa cierta orientación preferencial de los cristales a lo largo de la dirección de crecimiento. El indexado de los anillos puede asignarse a las familias de planos (111), (200) y (220) correspondientes a la fase *fcc*-Cr(Al)N.

En la Figura V.9b se muestra un detalle en alta resolución de la misma muestra. En dicha imagen, se observan espaciados atómicos con un valor de 2.4 Å que se pueden asociar a la familia de planos (111) de *fcc*-Cr(Al)N. Además, es importante reseñar que la cristalinidad no se pierde al pasar desde las zonas brillantes hacia las oscuras que componen la estructura en multicapas indicando un crecimiento epitaxial.

Para profundizar en el estudio microestructural y químico de las fases presentes se llevó a cabo un estudio paralelo por espectroscopía EELS. Para ello se midieron los bordes O-K, N-K y Cr-L₂₃ para todas las muestras y se compararon con espectros de referencia de CrN [Mitterbauer et al. 2004], Cr₂N y *fcc*-AlN [Mackenzie et al. 2005]. Se descartó la inclusión de una referencia de *hcp*-AlN ya que el cambio de estructura cúbica a hexagonal en los compuestos de Cr_{1-x}Al_xN se produce para valores de $x > 0.6-0.7$ [Hasegawa et al. 2005, Mayhofer et al. 2008], muy superiores a los conseguidos en este trabajo, y los patrones de difracción obtenidos siempre fueron coincidentes con la fase cúbica.

En el caso del oxígeno, en ninguna de las muestras se observó intensidad apreciable en la región del borde O-K, en consonancia con los valores obtenidos por EPMA, inferiores al 1 % at.

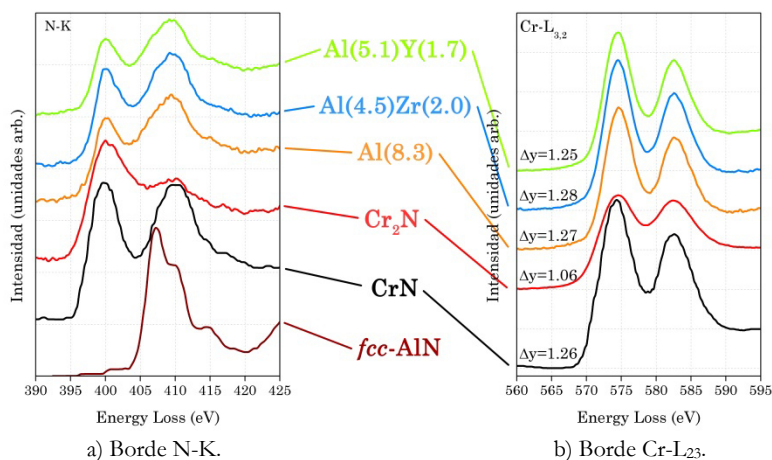


Figura V.10: espectros EELS de los recubrimientos comparados con muestras de referencia (CrN, Cr₂N y *fcc*-AlN) a) bordes N-K y b) borde CrL_{2,3}.

En la Figura V.10 se muestran los espectros normalizados correspondientes al N-K y Cr-L₂₃ para todas las muestras. El análisis detallado de la estructura fina (ELNES) de ambos bordes, muy sensible al entorno atómico circundante se ha usado para determinar el tipo de fase en la que se encuentra dichos elementos, independientemente de que se encuentren en estado cristalino o amorfo

[Mitterbauer et al. 2004, Mackenzie et al. 2005, Sánchez-López et al. 2005, Abad et al. 2011, Holec et al. 2011, Godinho et al. 2012].

- N-K: se observan dos picos principales en torno a 400 y 410 eV que varían sus intensidades relativas en función de la muestra. Para el CrN, ambos picos presentan aproximadamente la misma intensidad, mientras que en el caso de las muestras de CrAlN se aprecia una disminución de la intensidad del primer pico. Esta caída puede atribuirse a la incorporación de Al en la red cristalina del *fcc*-CrN o a la formación de una fase cúbica de AlN. La aparición de un pequeño hombro en torno a los 407 eV, coincidente con el máximo observado en el AlN-cúbico, está también en consonancia con la presencia de Al en fases cúbicas [Mackenzie et al. 2005, Hasegawa et al. 2005, Mayhofer et al. 2008, Braun et al. 2010]. Se descarta la formación de una fase Cr₂N (cristalina o amorfa), ya que no se observa en los espectros dominancia del primer pico, y tampoco hay evidencias experimentales ni por difracción de rayos X o de electrones.
- Cr-L₂₃: existe una clara diferencia en la relación de intensidades de las resonancias o líneas blancas L₂ y L₃ ($\Delta y=L_3/L_2$) para los patrones de CrN (1.26) y Cr₂N (1.06). Los valores para las muestras varían poco, desde 1.25 hasta 1.28, confirmando la presencia de la fase CrN frente al Cr₂N en todos los recubrimientos.

Si bien el estudio por EELS, no ha permitido discriminar entre la formación de una solución sólida de Al en la red cúbica del CrN, o de una mezcla de fases *fcc*-CrN y *fcc*-AlN, la poca cantidad de aluminio presente en los recubrimientos hace más probable la formación de la solución sólida como además ha sido propuesto por otros autores [Willmann et al. 2006, Lin et al. 2008, Rovere et al. 2008, Rojas et al. 2012].

V.3.1.2 Estabilidad térmica y resistencia a la oxidación

Para estudiar la resistencia a la oxidación se llevó a cabo un calentamiento de esta primera serie de muestras preparadas sobre silicio en aire a 1000 °C durante 2 h. El resultado del calentamiento se muestra en la Figura V.11 mediante imágenes SEM en visión transversal. Los resultados pusieron de manifiesto lo siguiente:

- Muestra CrN: el proceso de oxidación ha destruido completamente la microestructura columnar inicial, generando una nueva estructura policristalina con un gran tamaño de cristal en la superficie.
- Muestra Al(8.3): se conserva la estructura columnar inicial a la vez que aparece una capa de óxidos superficial de unos 300 nm de espesor.

- Muestra Al(4.5)Zr(2.0): se conserva la estructura columnar inicial a la vez que aparece una capa de óxidos superficial de unos 750 nm de espesor.
- Muestra Al(5.1)Y(1.7): se conserva la estructura columnar inicial a la vez que aparece una capa de óxidos superficial de unos 175 nm de espesor.

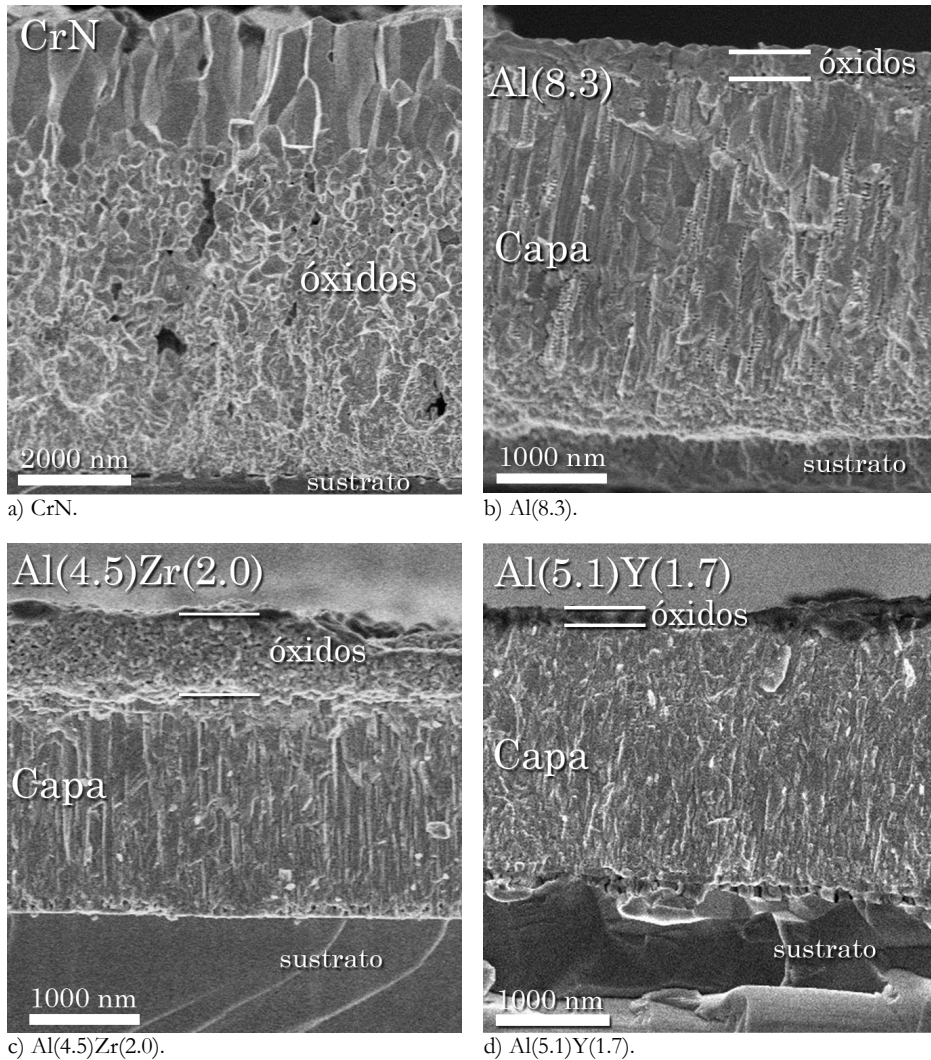


Figura V.11: micrografías SEM en visión transversal de la serie inicial de recubrimientos tras calentarlos a 1000 °C durante 2 horas.

A partir de estos datos de espesor de la capa de óxidos y de la estabilidad de la estructura columnar podemos concluir que la incorporación de aluminio es beneficiosa en todos los casos, siendo el Y el elemento dopante que actúa de forma sinérgica con el anterior, reduciendo aún más el progreso de la oxidación.

Aprovechando las capacidades de la microscopía electrónica de barrido con la sonda de análisis de dispersión de energía de rayos X (XEDS), se realizó un estudio composicional de los elementos presentes en la superficie e interior de los recubrimientos dopados [Al(4.5)Zr(2.0) y Al(5.1)Y(1.7)] con el objeto de investigar la influencia del tipo de elemento reactivo en el proceso de oxidación. En la Figura V.12, se muestran los resultados de dicho estudio. Por un lado se muestran los espectros XEDS de medidas puntuales tanto en la capa de óxidos superficial como en el interior del recubrimiento (Figuras V.12 a y b), y por otro lado, se presenta un perfil composicional a lo largo del espesor del recubrimiento (Figuras V.12 c y d).

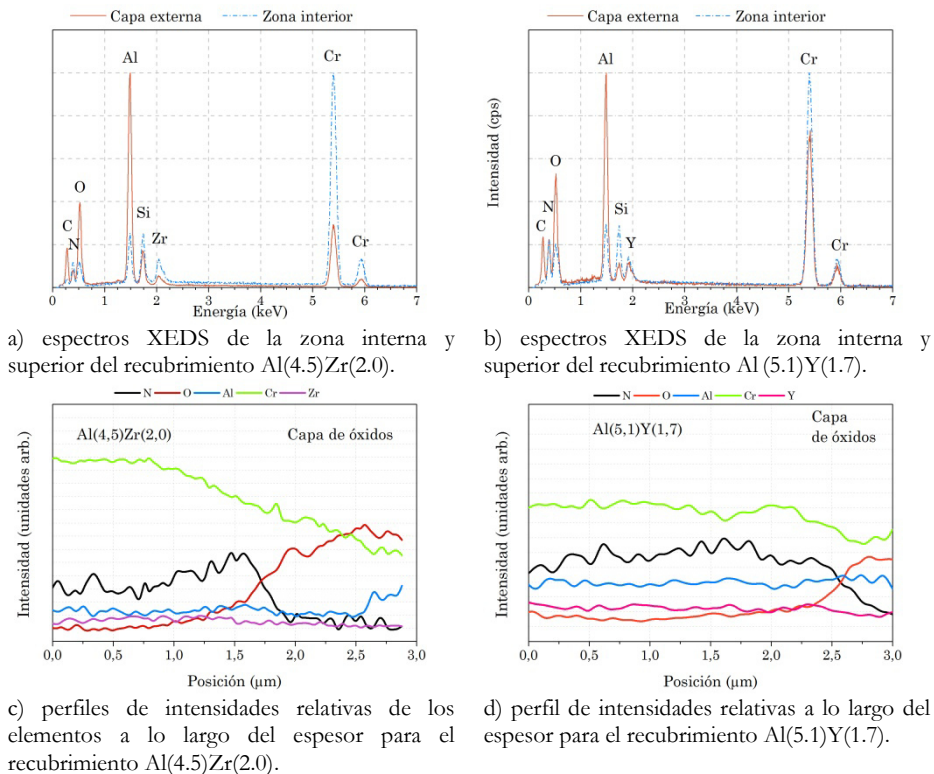


Figura V.12: análisis por XEDS de los recubrimientos dopados tras 2 horas de oxidación al aire a 1000 °C.

Del análisis comparativo de los perfiles puede concluirse que la muestra que presenta una menor resistencia frente a la oxidación es la dopada con Zr, ya que la señal del oxígeno atraviesa claramente unas 1.5 micras en el recubrimiento, mientras que para la muestra Al(5.1)Y(1.7) el oxígeno apenas penetra 0.5 micras. Además, si comparamos los espectros puntuales de ambas muestras (Figuras V.12a y b), podemos ver que la señal del nitrógeno es menor para la muestra Al(4.5)Zr(2.0), indicando que el proceso de oxidación ha sido más severo. La

ratio de intensidades O/N es de 0.9 para el recubrimiento dopado con Zr frente a 0.4 para el recubrimiento dopado con itrio, en concordancia con lo apuntado sobre una mayor oxidación de la muestra con Zr.

Podemos analizar la difusión de los metales durante el proceso de oxidación a partir de los espectros XEDS puntuales de la Figura V.12. En ambos casos se observa un enriquecimiento de aluminio en la corteza superficial. Con respecto al transporte del Zr y del Y los resultados son diferentes. Así para el circonio se observa un descenso en la zona de óxidos superficial, mientras que el itrio permanece prácticamente constante tanto en la zona interior como en la superficial.

Para alcanzar una mayor información acerca del proceso de oxidación, las muestras sometidas a tratamiento térmico se estudiaron por difracción de rayos X.

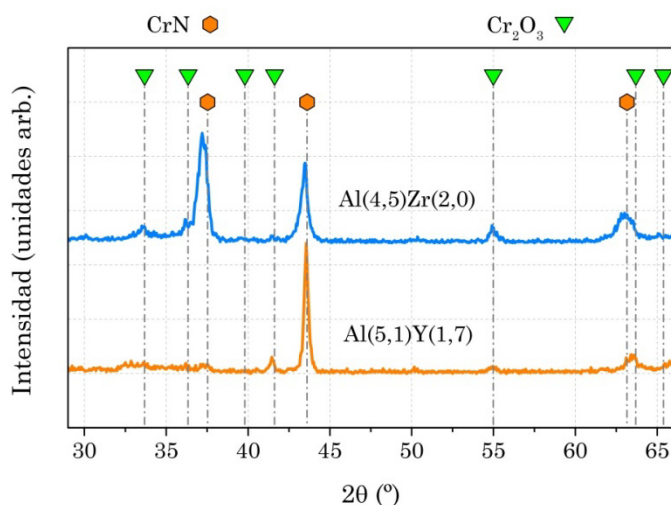


Figura V.13: difractogramas de XRD de los recubrimientos Al(4.5)Zr(2.0) y Al (5.1)Y(1.7) tras la oxidación en aire a 1000 °C. En vertical se señalan las posiciones de los picos correspondientes a Cr₂O₃ (▼, JCPDS# 01-076-0147) y CrN (●, JCPDS# 01-076-2494).

En la Figura V.13 puede constatarse la presencia de los picos de la fase *fcc*-Cr(Al)N que da cuenta de la buena resistencia a la oxidación de los recubrimientos. Igualmente se aprecia un estrechamiento de las reflexiones (111), (200) y (220) pertenecientes a la fase Cr(Al)N y la existencia de picos incipientes de Cr₂O₃ como consecuencia de los procesos de cristalización y oxidación generados durante el tratamiento térmico al aire.

Respecto al dopante (Y o Zr), no se observan diferencias significativas en la intensidad de los picos de Cr_2O_3 aunque se constata una mayor aleatoriedad en la orientación cristalina en el caso de la muestra Al(4.5)Zr(2.0) frente a la Al(5.1)Y(1.7) que presenta la reflexión a 41.6° correspondiente a los planos (120) como dominante.

No se observan picos correspondientes a ninguna fase de óxido de aluminio, lo que indica que el Al tras el calentamiento, además de estar incluido en la red del *fcc*-CrN, puede estar formando un óxido mixto $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ o una fase amorfa de Al_2O_3 .

Con el objetivo de obtener datos adicionales sobre los cambios químicos y microestructurales inducidos por la temperatura, se realizó un calentamiento en el interior del microscopio electrónico de transmisión (esto es, en vacío) sobre la muestra que ha arrojado los mejores resultados [Al(5.1)Y(1.7)] y se registraron los espectros EELS (bordes N-K y O-K) en función de la temperatura.

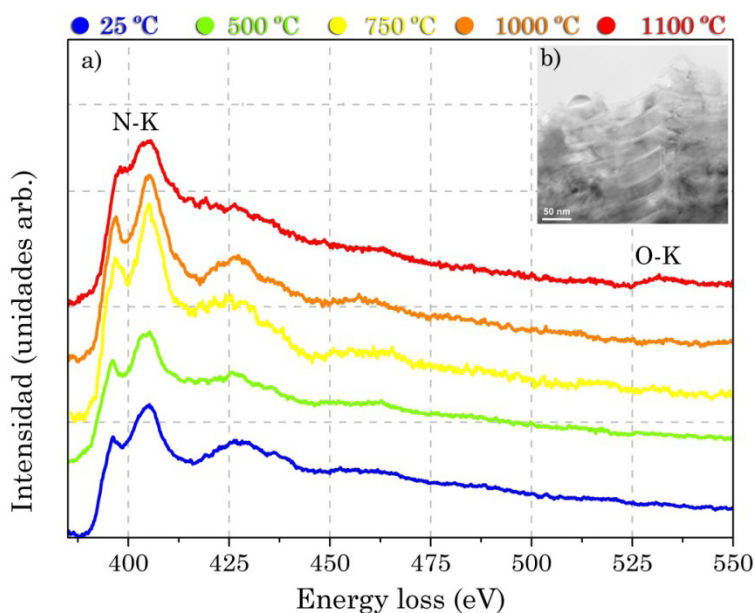


Figura V.14: a) evolución de los bordes N-K y O-K medidos por EELS durante el calentamiento en vacío de la muestra Al(5.1)Y(1.7). b) imagen TEM de la muestra a 1000 °C.

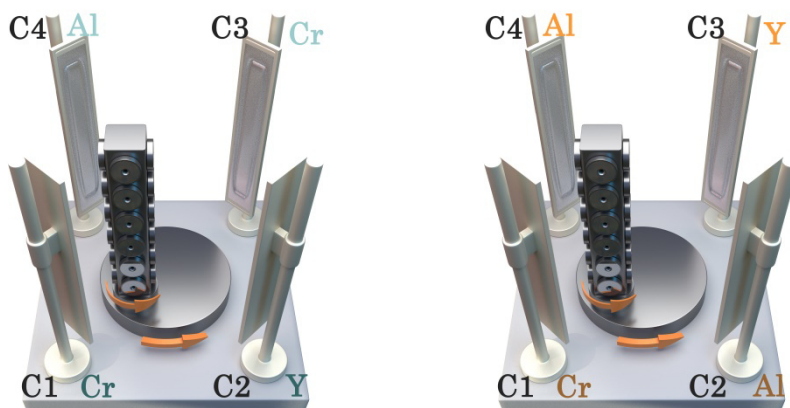
La Figura V.14a muestra la evolución de los bordes del oxígeno y nitrógeno desde temperatura ambiente hasta los 1100 °C. El borde N-K crece en intensidad y se afina conforme la temperatura asciende, especialmente por encima de los 750 °C, lo cual es indicativo de un incremento de orden en la fase de CrAlN. No obstante, el cambio más significativo ocurre a los 1100 °C cuando el oxígeno se

introduce en la estructura del recubrimiento. En este caso se observa que el borde N-K pierde definición, y este hecho puede ser asociado a la descomposición de la fase nitruro (con la consecuente formación de nitrógeno molecular) y la incorporación de oxígeno (banda ancha sobre ~530 eV), como ha sido descrito en trabajos previos [Banakh et al. 2003, Willmann et al. 2006, Rovere et al. 2008].

Con respecto a la morfología del recubrimiento, la Figura V.14b (visión transversal) muestra una sección transversal del estado del recubrimiento a una temperatura de 1000 °C, justo antes de que comience la descomposición de la fase nitruro. Como puede verse, la microestructura permanece prácticamente inalterada, pudiéndose observar nítidamente la estructura multicapa y el crecimiento columnar; lo que nos permite concluir una estabilidad térmica de 1000 °C en vacío.

V.3.2 Recubrimientos de CrAlYN: influencia del contenido de itrio y aluminio

Hasta ahora hemos visto que los recubrimientos dopados con Y presentan una mejor resistencia a la oxidación que los dopados con Zr. En este punto cabe preguntarse si un mayor contenido de itrio y/o aluminio supondrían una mejora adicional en la resistencia a la oxidación de los recubrimientos. Una segunda cuestión se refiere a la influencia de la microestructura sobre el comportamiento frente a la oxidación. Con estos objetivos, se prepararon dos grupos nuevos de recubrimientos. En el primero (**Conjunto I**) se mantuvo la misma configuración de blancos (Figura V.6) y las mismas condiciones de síntesis usadas hasta el momento, salvo la potencia aplicada al blanco de itrio que se aumentó para conseguir un mayor contenido de itrio. Con esta configuración experimental utilizada no es posible incrementar el contenido de aluminio por encima del ≈8 % at. Fue por ello necesario utilizar una nueva configuración de blancos para poder incrementar el contenido de aluminio. Así, para preparar el conjunto de muestras del segundo grupo (**Conjunto II**) se sustituyó uno de los blancos de Cr por otro de Al y se cambió su posición con respecto a la configuración inicial para tenerlos enfrentados para homogeneizar y aumentar su concentración (Configuración II, Figura V.15b). Para modificar el contenido del itrio se optó también por un aumento de la potencia aplicada al blanco.



a)

b)

Figura V.15: configuración de los blancos I(a) y II(b).

Las muestras obtenidas para cada una de las configuraciones I y II (Conjunto I y Conjunto II, respectivamente) así como las condiciones de síntesis, composición química (mediante EPMA) y propiedades mecánicas se muestran en la Tabla V.4.

	Conjunto I		Conjunto II	
Muestra	Al(4.0)Y(1.6)	Al(3.6)Y(3.6)	Al(11.8)Y(2.2)	Al(11.5)Y(5.0)
Blanco 1	Cromo	Cromo	Cromo	Cromo
P ₁ (W)	3000	3000	3000	3000
Blanco 2	Itrio	Itrio	Aluminio	Aluminio
P ₂ (W)	1500	3000	3000	3000
Blanco 3	Cromo	Cromo	Itrio	Itrio
P ₃ (W)	3000	3000	1500	3000
Blanco 4	Aluminio	Aluminio	Aluminio	Aluminio
P ₄ (W)	3000	3000	3000	3000
ω_1 (rpm)	1.20	1.20	1.20	1.20
ω_2 (rpm)	3.33	3.33	3.33	3.33
Composición química				
Cr (% at.)	40.1	39.3	32.7	31.5
Al (% at.)	4.0	3.6	11.8	11.5
N (% at.)	54.3	53.4	52.0	54.4
Y (% at.)	1.6	3.6	2.2	5.0
t (μm)	3.8	4.5	3.0	2.1
Propiedades mecánicas				
H (GPa)	24	28	25	27
E (GPa)	187	210	187	199
σ (GPa)	-0.71	-1.54	-1.26	-1.67

Tabla V.4: condiciones de síntesis y composición química obtenida mediante EPMA para los recubrimientos. En naranja los correspondientes al conjunto I, y en verde los correspondientes al conjunto II.

Se puede observar el incremento de la cantidad de aluminio en las muestras Al(11.8)Y(2.2) y Al(11.5)Y(5.0) debido a la sustitución de un blanco de cromo por uno de aluminio (conjunto II), así como el incremento en la cantidad de itrio al duplicar la potencia aplicada sobre el blanco (de 1500 a 3000 W) en las muestras Al(3.6)Y(3.6) y Al(11.5)Y(5.0). Se puede observar que las buenas propiedades mecánicas se mantienen, obteniendo valores de dureza en el rango de 20-30 GPa. Por otro lado, el estrés residual vuelve a presentar un carácter compresivo con valores ligeramente superiores al conjunto inicial (Tabla V.2).

V.3.2.1 Morfología y microestructura de los recubrimientos

Primeramente se realizó un estudio morfológico por microscopía SEM (visión transversal) de los recubrimientos del conjunto I y II depositados sobre silicio. En la Figura V.16 se observa que las muestras del conjunto I presentan la típica estructura columnar vista al comienzo del capítulo. Asimismo se distingue claramente la estructura multicapa en las ampliaciones incluidas.

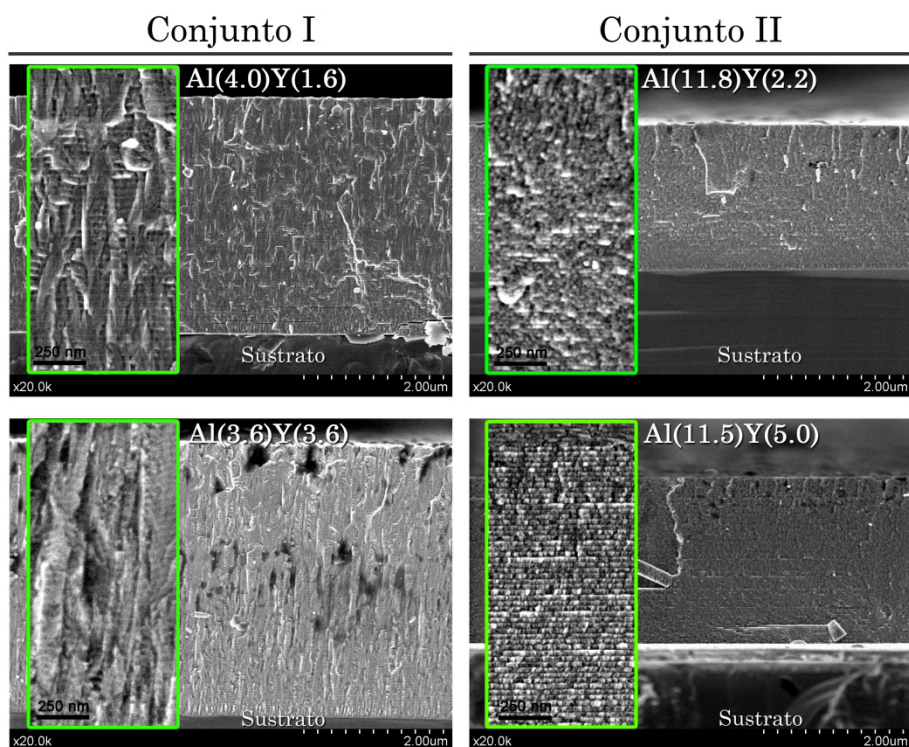


Figura V.16: micrografías SEM con la microestructura característica de los conjuntos I y II.

Sin embargo, en el caso del conjunto II las columnas se distinguen con dificultad, además de presentar una microestructura tipo mosaico claramente definida en el

caso de la muestra de mayor contenido de itrio, Al(11.5)Y(5.0), como puede apreciarse en detalle en las micrografías a mayores aumentos en la Figura V.16.

Antes de profundizar en el estudio microestructural de las muestras de los conjuntos I y II, podemos observar en la Tabla V.4 que todas estas muestras han sido depositadas a frecuencias de rotación del portamuestras superiores a las utilizadas en las muestras iniciales descritas en la sección V.3.1. Este incremento de la velocidad de rotación nos permite realizar un breve estudio de la influencia de esta variable sobre la microestructura del recubrimiento. Para ello se estudiaron mediante microscopía TEM las muestras Al(5.1)Y(1.7) y Al(4.0)Y(1.6), ambas depositadas bajo las mismas condiciones de síntesis excepto la frecuencia de rotación (Tabla V.5).

Muestra	Al(5.1)Y(1.7)	Al(4.0)Y(1.6)
ω_1 (rpm)	0.75	1.20
ω_2 (rpm)	2.07	3.33

Tabla V.5: valores de frecuencias de rotación del portamuestras para los recubrimientos Al(5.1)Y(1.7) y Al(4.0)Y(1.6).

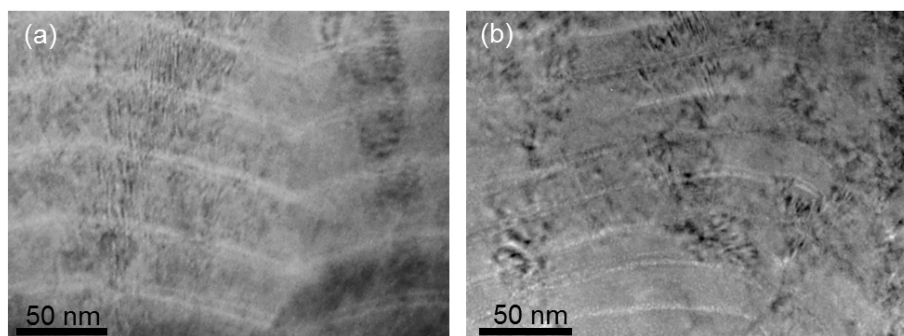


Figura V.17: Imágenes TEM en campo brillante mostrando la estructura de las muestras Al(5.1)Y(1.7) (a) y Al(4.0)Y(1.6) (b).

En la Figura V.17 se muestran unas micrografías TEM de las muestras mencionadas en donde se observa la estructura multicapa producida por la rotación del portasustratos con las siguientes particularidades:

- Muestra Al(5.1)Y(1.7), $\omega_1=0.75$ y $\omega_2=2.07$ rpm, (Figura V.17a): presenta capas oscuras de unos 25-30 nm de espesor separadas por unas bandas estrechas más brillantes formadas a su vez por dos capas delgadas de unos 1.5-2 nm cada una.
- Muestra Al(4.0)Y(1.6), $\omega_1=1.20$ y $\omega_2=3.33$, (Figura V.17b): presenta capas de unos 15-20 nm de espesor separadas por la misma doble capa delgada de mayor brillo.

Por tanto, el principal efecto observado sobre la estructura debido al incremento de las velocidades de rotación del sistema planetario reside en una reducción del espesor de las capas oscuras de la estructura de multicapas. Una vez hemos analizado la influencia de la variación de la frecuencia del portamuestras pasaremos a evaluar la influencia de la variación del contenido de aluminio, itrio, así como de la disposición de los blancos en la cámara de síntesis.

La Figura V.18 presenta una imagen HAADF-STEM de una zona muy delgada de la muestra Al(3.6)Y(3.6) (representativa del **conjunto I**) observándose la presencia de capas brillantes que se van alternando con capas más oscuras de dos espesores distintos. Ambas capas oscuras tienen embebidos pequeños puntos esféricos o nanoesferas con dos rangos de tamaño: 6-8 nm de diámetro, en las capas oscuras más anchas (zona I) y 1-2 nm de diámetro, en las capas oscuras más finas (zona II). Estos últimos no se observan en la imagen de HAADF pero quedan claramente de manifiesto en la imagen TEM obtenida de la zona II que está insertada en la Figura V.18a.

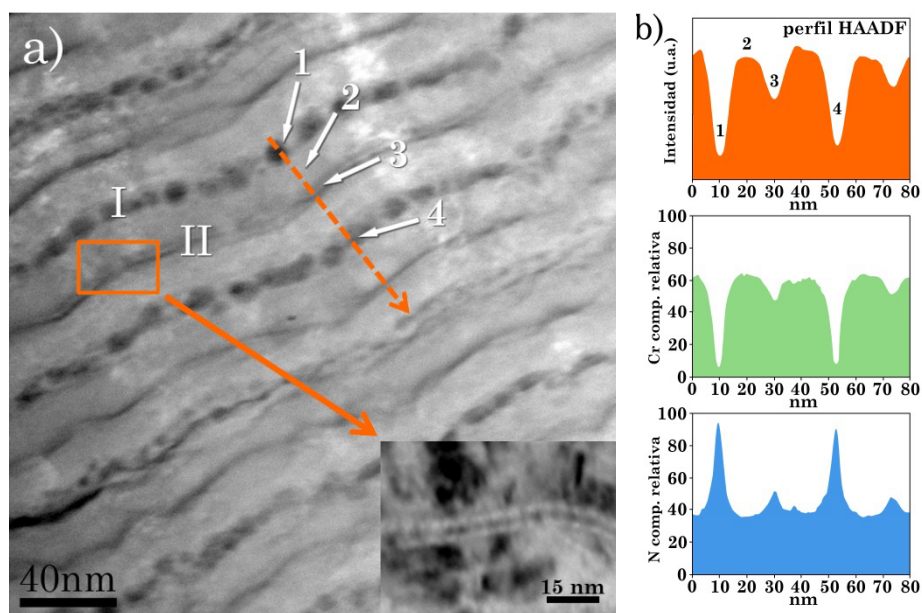


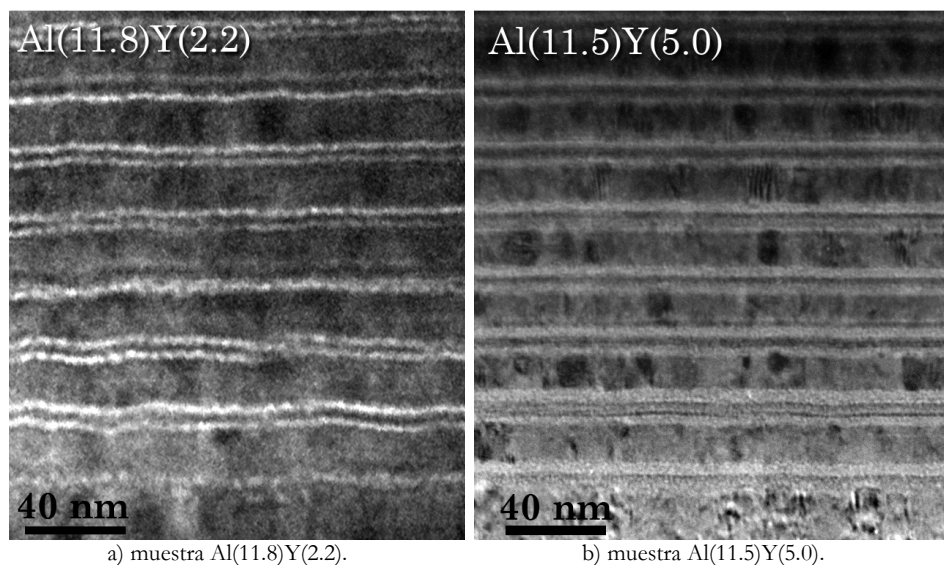
Figura V.18: a) imagen STEM-HAADF de la muestra Al(3.6)Y(3.6) en donde se observa la estructura compleja en forma de múltiples capas. La imagen insertada corresponde a una micrografía TEM de la zona enmarcada, en la que puede apreciarse que las líneas oscuras están formadas por una doble línea de puntos. b) Variación de la intensidad de la señal HAADF, y de la concentración relativa de Cr y N a lo largo de la línea discontinua marcada.

El perfil de intensidad de la señal HAADF (Figura V.18b) obtenido a lo largo de la estructura de multicapas (línea discontinua en la Figura V.18), muestra que la intensidad de dicha señal decrece considerablemente en los puntos y líneas

oscuras, indicativo de un claro descenso de la densidad atómica, bien por un menor espesor (poro) o bien, por tratarse de una zona cuya composición química presenta un menor número atómico promedio. Por otro lado, los perfiles de composición del cromo y el nitrógeno obtenidos por EELS (Figura V.18b) muestran una reducción (particularmente en los puntos 1 y 4) del contenido de cromo y un aumento del nitrógeno en la región correspondiente a las nanoesferas.

A continuación pasamos a estudiar la microestructura de las muestras del **conjunto II**. En la Figura V.19 se presentan las imágenes TEM, en sección transversal, para las muestras Al(11.8)Y(2.2) y Al(11.5)Y(5.0) del conjunto II, las características principales que se observan son las siguientes:

- Muestra Al(11.8)Y(2.2): se aprecia una capa doble, brillante, de unos 2 nm cada una, con una periodicidad de 15-18 nm. En algunas zonas brillantes se puede llegar a distinguir algún contraste esférico.
- Muestra Al(11.5)Y(5.0): las capas brillantes son ligeramente más gruesas, de unos 3-4 nm cada una, con la misma periodicidad que la muestra anterior.



a) muestra Al(11.8)Y(2.2).

b) muestra Al(11.5)Y(5.0).

Figura V.19: imágenes TEM en campo brillante de las muestras del conjunto II.

Un fenómeno similar se observó en las muestras del conjunto I al incrementarse la potencia aplicada al blanco de itrio, lo que parece indicar una relación directa entre esta doble capa brillante y la presencia de itrio, de tal forma que a mayor potencia mayor espesor de las capas brillantes.

V.3.2.2 Caracterización química

Para conocer la composición química, la distribución de los distintos elementos y las fases presentes en las muestras se utilizaron diversas técnicas de microscopía y espectroscopía electrónicas. En una primera parte vamos a estudiar la naturaleza de las fases presentes, para en una segunda etapa, localizarlas espacialmente a escala nanométrica a partir de mapas composicionales.

La Figura V.20 muestra los patrones de difracción de electrones (SAED) de todos los recubrimientos bajo estudio. El indexado de dichos patrones de difracción pone de relieve lo siguiente:

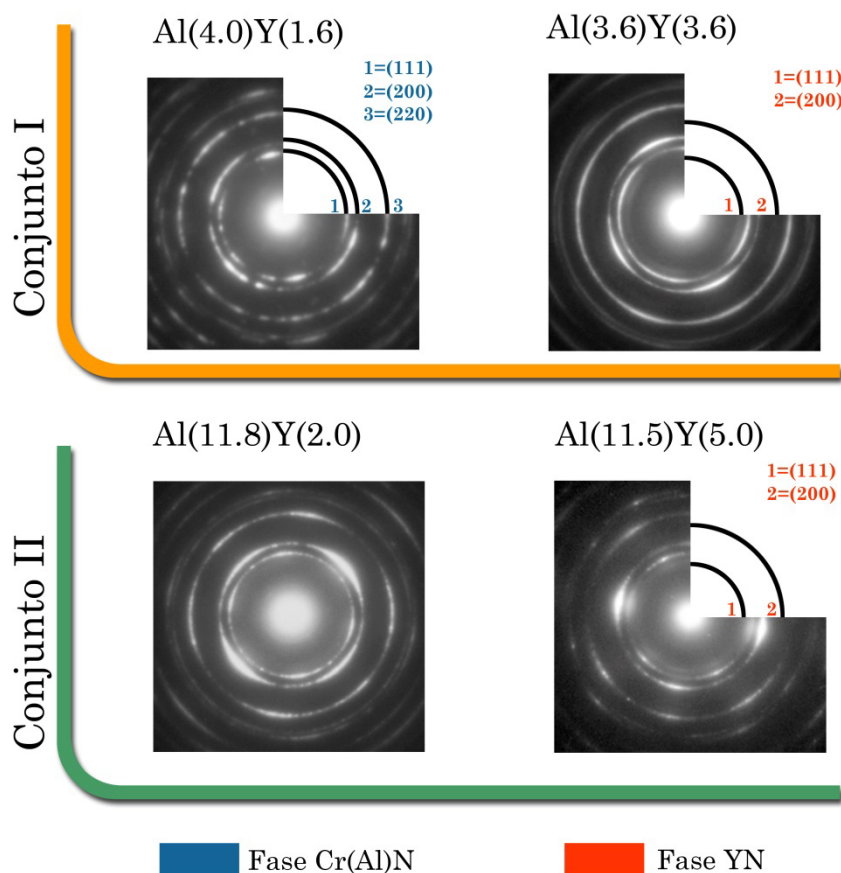


Figura V.20: patrones de difracción de electrones de área seleccionada para todas las muestras (■: fase Cr(Al)N y ■: fase YN).

- La existencia de anillos correspondientes a las familias de planos (111), (200) y (220) de una fase *fcc*-Cr(Al)N en todas las muestras.

- En el caso de las muestras Al(3.6)Y(3.6) y Al(11.5)Y(5.0), cuyo contenido de itrio es superior, aparecen de forma tenue unos anillos que pueden ser asignados a las familias de planos (111) y (220) de la fase *fcc*-YN. Esta fase presenta otro anillo correspondiente a los planos (200) que se superpone al (200) de la fase *fcc*-CrN. Este resultado apunta que superado un determinado valor umbral, el Y no se encuentra sustituyendo al Cr en la red del Cr(Al)N sino que forma una fase aislada de YN, también cúbica.

Como complemento al estudio por SAED se empleó la espectroscopía EELS que nos puede aportar información no solo de las fases cristalinas sino también de las amorfas. La Figura V.21 se muestra los espectros EELS, bordes N-K normalizados, medidos para todas las muestras.

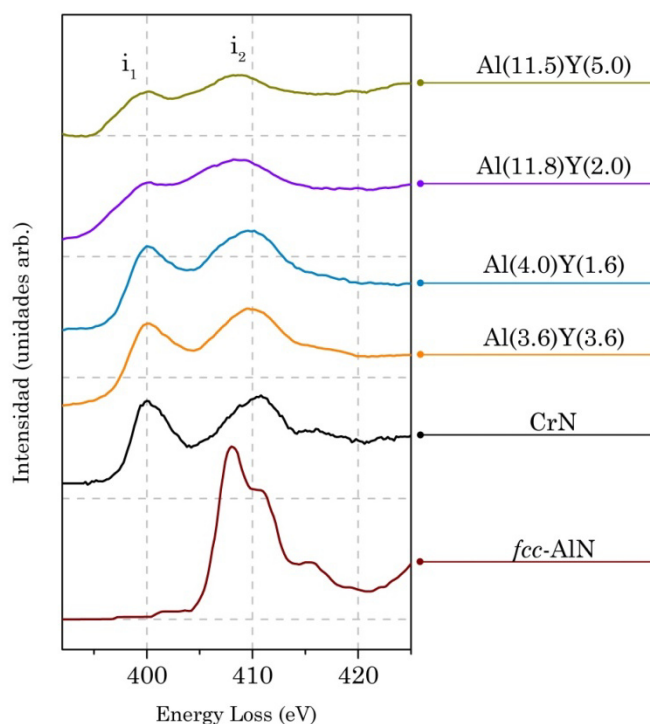


Figura V.21: borde N-K del espectro EELS medido en los recubrimientos estudiados.

Al igual que en la sección anterior, se han utilizado como patrones de referencia el espectro medido para una muestra de CrN preparada por magnetron sputtering, así como el de una la fase *fcc* AlN cúbico [Mackenzie et al. 2005].

En la Figura V.21 se observan cambios apreciables en las intensidades y posiciones del primer y segundo pico de los espectros (a ≈ 400 y ≈ 410 eV,

respectivamente). Un descenso en la intensidad del primer pico como ya vimos en las muestras iniciales se asocia a la presencia de enlaces N-Al, en cualquiera de las dos posibles fases cúbicas, AlN o dentro de la red del nitruro de cromo Cr(Al)N [Mackenzie et al. 2005, Holec et al. 2011, Ross et al. 2010]. Por otro lado, la posición relativa de los picos con respecto a la energía umbral del borde está relacionada con el parámetro de red [Craven 1995]. El desplazamiento hacia menores energías que se observa en el segundo pico se relaciona con un aumento del contenido de aluminio dentro de la celda de CrN que produce una reducción del parámetro de red.

Conjunto	Muestra	ΔI	ΔE	β
Referencia	CrN	0.94	10.8	
Conjunto I	Al(4.0)Y(1.6)	0.84	9.7	5.2
	Al(3.6)Y(3.6)	0.85	9.8	5.1
Conjunto II	Al(11.8)Y(2.2)	0.73	8.4	12.6
	Al(11.5)Y(5.0)	0.74	8.8	12.7

Tabla V.6: parámetros ΔI , ΔE y β obtenidos del borde N-K mediante EELS.

Para poder comparar de forma más analítica las modificaciones en los espectros se definieron una serie de parámetros numéricos que se enumeran a continuación:

- La ratio entre intensidades de picos, $\Delta I = i_1/i_2$ donde i_1 es la intensidad del primer pico (400 eV) e i_2 es la intensidad del segundo (410 eV).
- La diferencia de energía que presentan las posiciones de los picos, $\Delta E = E_2 - E_1$.
- El tanto por ciento (β) de enlaces Al-N presentes. Dicha componente se obtiene del estudio comparativo del espectro experimental con el obtenido mediante combinación lineal de los espectros normalizados de los patrones de CrN y AlN que más se ajusta.

Los valores obtenidos para las distintas muestras se presentan en la Tabla V.6 y su análisis comparativo nos indica lo siguiente:

- Se observa una variación en ΔI desde 0.94 para la muestra CrN de referencia hasta 0.73 para la muestra Al(11.8)Y(2.2), la de mayor contenido de aluminio.
- Las muestras del conjunto II muestran una fuerte reducción en la intensidad del pico i_1 comparadas con las del conjunto I, como es de esperar debido a la mayor incorporación de aluminio en los recubrimientos. Por otro lado, también se observa un ensanchamiento de los picos, el cual puede estar relacionado con un descenso del orden cristalino o una mayor presencia de fases amorfas de nitruros.

- Respecto a ΔE , los valores correspondientes al conjunto II (8.4-8.8) son inferiores a los del conjunto I (9.4-9.8), como hemos mencionado anteriormente debido a la mayor incorporación de aluminio³.
- Las muestras Al(11.8)Y(2.2) y Al(11.5)Y(5.0) presentan contenidos de aluminio similares (≈ 12 % at.) por lo que tienen valores prácticamente idénticos de ΔI (0.73 y 0.74, respectivamente). Para el parámetro ΔE , por el contrario, se observa un incremento desde 8.4 hasta 8.8. La principal diferencia entre ambas es el mayor contenido de itrio de la muestra Al(11.5)Y(5.0), por lo que este aumento en ΔE , debe estar asociado a un aumento en el parámetro de red, o/y a la presencia de YN, esta última confirmada por difracción de electrones (Figura V.20). El mayor radio iónico del Y (106 pm) frente al Cr (64 pm) y al Al (57 pm) conduce a una expansión de la red. Este mismo fenómeno se aprecia pero en menor medida al comparar la muestra Al(4.0)Y(1.6) con la Al(3.6)Y(3.6).

En este punto podemos concluir que los átomos de aluminio se encuentran sustituyendo átomos de cromo en la red cúbica de CrN (solución sólida) como ha sido propuesto en anteriores publicaciones [Hasegawa et al. 2005, Willmann et al. 2006, Lin et al. 2008, Mayrhofer et al. 2008, Rovere et al. 2008, Rojas et al. 2012]. Esta fase de CrAlN presenta un mayor desorden estructural a medida que se incrementa el contenido de Al. Por otro lado, los átomos de itrio se encuentran formando una solución sólida de CrYN, y en las muestras con más itrio [muestras Al(3.6)Y(3.6) y Al(11.5)Y(5.0)] aparece también en forma de una fase cristalina de *fcc*-YN.

Una vez determinadas las principales fases químicas presentes en las muestras nos interesaría conocer su *distribución* dentro de la estructura compleja formada por las multicapas. Mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión filtrada en energía (EFTEM, sección II.3.7) es posible obtener imágenes que muestran los mapas de distribución de los distintos elementos químicos en la muestra. En la Figura V.22 se muestran los mapas de distribución del cromo y del nitrógeno obtenidos para la muestra Al(3.6)Y(3.6) como ejemplo del **conjunto I**. La estructura en forma de multicapas se pone claramente de manifiesto, donde se alternan capas de contraste más brillante (indicativo de un mayor contenido de Cr y de N) con otras más oscuras, de menor espesor. Si nos centramos en la imagen relativa al cromo (Figura V.22a) se observa la presencia de dos tipos de franjas oscuras. La primera, más intensa y ancha se encuentra

³ 4-5 % at. de aluminio para el conjunto I comparado con aproximadamente el 12 % at. para el conjunto II.

presente también en la imagen del nitrógeno, y podemos relacionarla con las capas vistas en las imágenes de campo brillante que incluían los poros de mayor tamaño (Figura V.18). La segunda, más débil, no se aprecia claramente en la imagen del nitrógeno (Figura V.22b).

De forma complementaria se realizó un perfil composicional mediante XEDS-STEM⁴ (a lo largo de la línea discontinua naranja) para ver la distribución de los otros dos elementos (aluminio e itrio) a lo largo de la estructura multicapa.

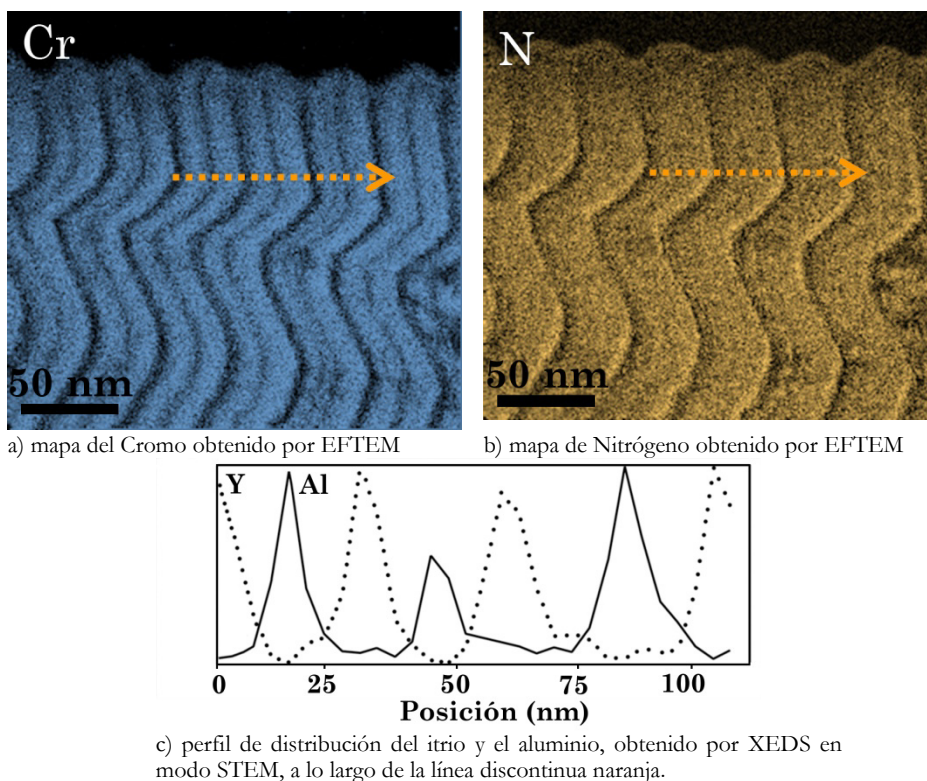
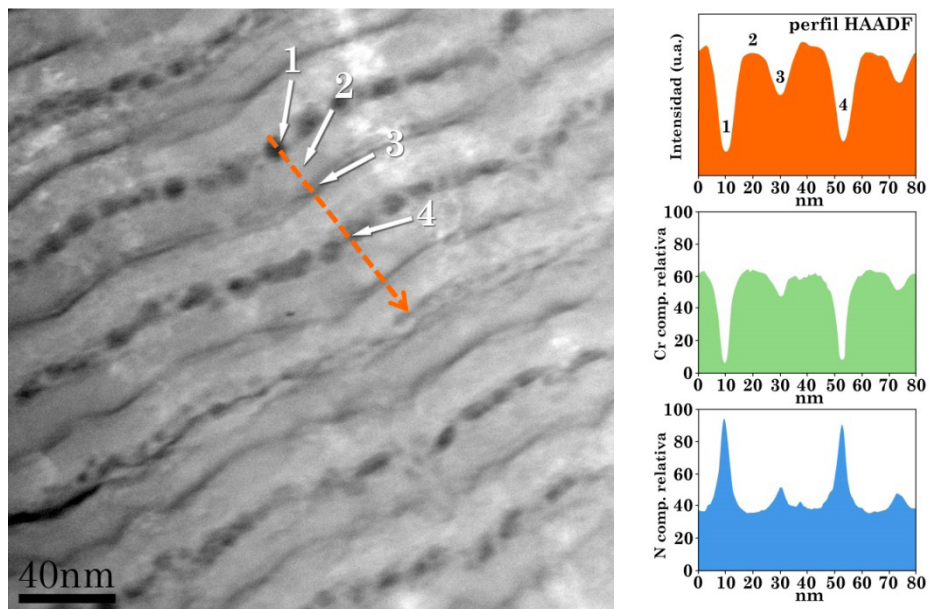


Figura V.22: distribución elemental a lo largo de la estructura en multicapas para la muestra $\text{Al}(3.6)\text{Y}(3.6)$ del Conjunto I.

En la Figura V.22c se muestra el resultado donde se pone de relieve la alternancia en la composición de los metales, aluminio e itrio. Así, cuando el aluminio presenta un máximo, el itrio presenta un mínimo y viceversa. El inicio del perfil se encuentra en una de las franjas anchas oscuras de la Figura V.22a por lo que podemos concluir que en dichas zonas (recordemos que son coincidentes con las regiones con los poros de mayor tamaño) se localiza la mayor cantidad de itrio mientras que en las franjas más finas y menos intensas se

⁴ Tamaño de sonda 2 nm.

concentra preferentemente el aluminio. Como complemento a esta caracterización química se han medido los espectros EELS (borde N-K y Cr-L_{2,3}) con un tamaño de sonda nanométrico a lo largo de la línea marcada en la Figura V.18. En la Figura V.23 (c, d y e) se han representado los espectros extraídos de las zonas marcadas con 1, 2 y 3 respectivamente de la Figura V.18 :



a) imagen HAADF de la muestra Al(3.6)Y(3.6).

b) variación de la señal HAADF y composición relativa de Cr y N a lo largo del perfil realizado.

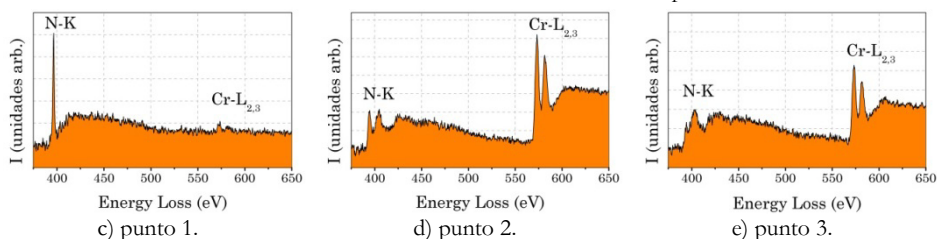


Figura V.23: espectros EELS (borde N-K y Cr L_{2,3}) medidos en los puntos marcados en la Figura V.18.

- Figura V.23c: en el punto 1, la señal EELS para el borde N-K presenta la forma característica del nitrógeno molecular. Además, se detecta una componente muy débil del borde Cr-L_{2,3} entorno a los 570 eV. Este resultado pone de manifiesto la presencia de nitrógeno molecular en el interior de las nanoporos, lo que explica el contraste oscuro y el descenso de intensidad de la señal HAADF. En consecuencia, podríamos afirmar que las bandas oscuras

(en la Figura V.22a) están constituidas por una fase de nitruro de cromo con itrio (CrYN) que tiene embebidos nanoporos rellenos con nitrógeno molecular.

- Figura V.23d: en el punto 2, el espectro muestra la forma característica de una fase *fcc*-CrN.
- Figura V.23e: en el punto 3, el espectro es también el característico de una fase *fcc*-CrN, aunque con diferencias significativas con respecto al anterior. Si medimos el parámetro ΔI , éste pasa de un valor de 0.96 en el punto 2, a 0.61 en el punto 3. Por otro lado, el parámetro ΔE pasa de 10.41 eV en el punto 2 a 8.95 eV en el punto 3. Estos cambios en ΔI y ΔE revelan la presencia de enlaces tipo N-Al en la región del punto 3. De hecho, esta región corresponde a las zonas de máxima concentración de aluminio en la Figura V.22c (fase *fcc*-CrAlN).

En consecuencia, la suma de evidencias experimentales nos permite proponer que la estructura compleja de los recubrimientos del conjunto I está formada por una secuencia de capas de nitruro de cromo cúbico (*fcc*-CrN) entre las que se alternan capas ricas en *fcc*-CrAlN y *fcc*-CrYN (Figura V.24), en las que se encuentran embebidos nanoporos rellenos de nitrógeno molecular.

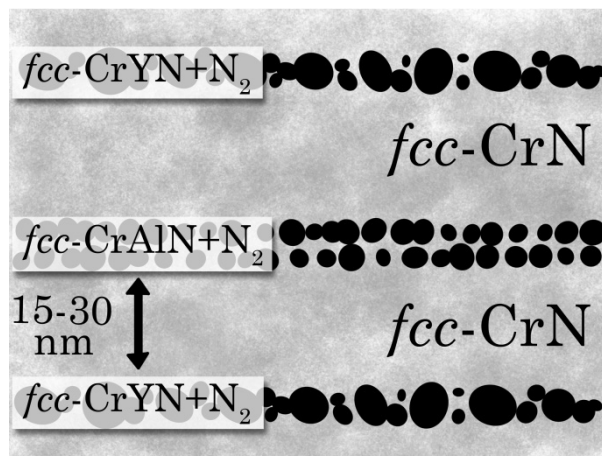


Figura V.24: modelo de la estructura multicapa del conjunto I.

En el caso del **conjunto II** [muestras Al(11.8)Y(2.2) y Al(11.5)Y(5.0)], como ya hemos explicado, se modificó el número y posición de los blancos de aluminio con el objetivo de aumentar el contenido del mismo (Figura V.15). Estos cambios pueden afectar a la distribución de elementos y la nanoestructura de los recubrimientos con respecto a los del conjunto I.

Para confirmar dicha suposición se obtuvieron los mapas de distribución elemental del Cr, Al, e Y, mediante XEDS en modo STEM⁵, de una zona delgada de la muestra Al(11.8)Y(2.2) (Figura V.25a, b y c respectivamente). En dichas figuras puede verse que los tres metales están mayoritariamente localizados en capas distintas que van alternándose.

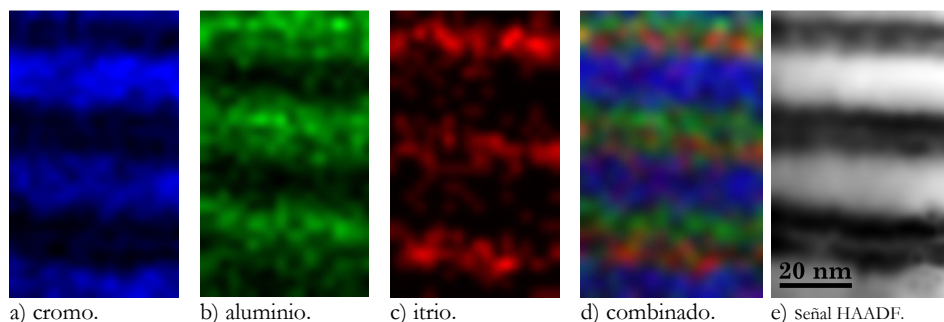
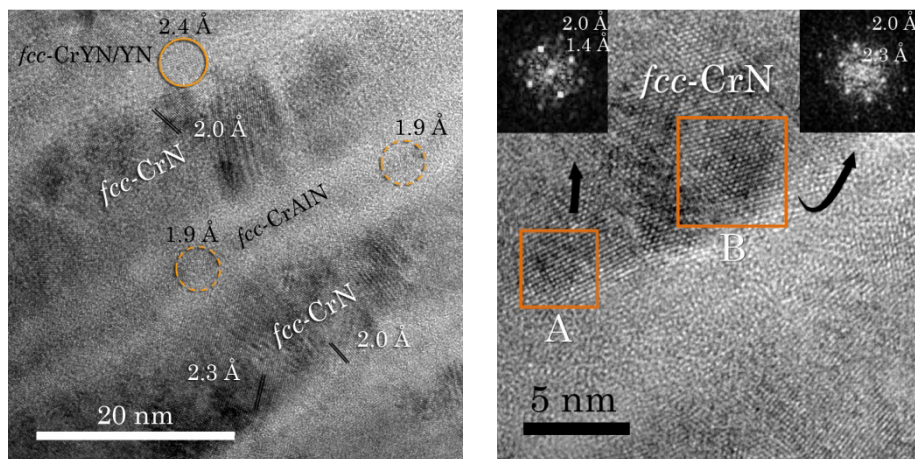


Figura V.25: mapas de distribución química obtenidos mediante XEDS para la muestra Al(11.8)Y(2.2).

En el mapa químico de la Figura V.25d queda claramente de manifiesto la estructura de multicapas donde capas ricas en Cr se van alternando con capas ricas en Al e Y, estos dos metales se encuentran en mayor o menor medida mezclados.



a) imagen de HRTEM que muestra la estructura de multicapas y las fases cristalinas encontradas en base a las distancias interplanares medidas en las distintas zonas.

b) detalle en alta magnificación de la interfase entre dos capas.

Figura V.26: análisis HRTEM de la muestra Al(11.8)Y(2.2).

⁵ Tamaño de sonda 0.5 nm.

Comparando los mapas químicos con la imagen de HAADF (Figura V.25e) vemos que las zonas brillantes en ésta se corresponden con las regiones ricas en Cr, y las zonas oscuras, donde se encuentran los poros, es donde se localizan mayoritariamente el itrio y el aluminio.

Asimismo, mediante microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) podemos completar la información obtenida con los mapas composicionales anteriores identificando las fases cristalinas presentes. En la Figura V.26a se muestra una imagen representativa donde se observan dos capas de mayor contraste con nanocristales embebidos cuyos espaciados de red, de 2.3 y 2.0 Å, concuerdan con las familias de planos (111) y (200) de la fase *fcc*-CrN respectivamente. Cabe destacar que la mayoría de los espaciados medidos corresponden a planos (200), de acuerdo con la orientación preferencial observada mediante difracción de electrones (Figura V.20). Entre las capas nanocristalinas oscuras, se encuentra una región amorfa brillante con una fina capa oscura en su centro de unos 2 nm de espesor. Es dentro de esta fina capa donde se observan pequeños nanocristales de 1-2 nm de tamaño con espaciados menores (1.9 Å) que considerando el mayor contenido en aluminio de dichas zonas podríamos asignar a la familia de planos (200) del *fcc*-CrAlN. Por otro lado, en la región superior izquierda de la Figura V.26a se observan nanocristales con un espaciado de unos 2.4 Å. De nuevo, si nos apoyamos en los mapas XEDS medidos previamente podemos asignar dichos espaciados a fases cúbicas de mayor espaciado de red, bien *fcc*-CrYN o bien *fcc*-YN.

La Figura V.26b muestra un detalle a mayor magnificación de la interfase entre capa oscura y brillante donde se observan dos zonas muy cristalina. Los patrones de difracción digitales (DDP) obtenidos de las zonas marcadas se muestran en el interior. Los espaciados medidos de 2.3, 2.0 y 1.4 Å pueden ser asignados a las familias de planos (111), (200) y (220) respectivamente del CrN cúbico. Estos cristales se encuentran orientados a lo largo de los ejes de zona [001] (zona A) y [011] (zona B).

Aunque no se presenta en esta memoria, es importante comentar que tanto las imágenes HAADF-STEM obtenidas en las muestras del conjunto II como los espectros EELS (bordes N-K y Cr L_{2,3}) medidos en las regiones de menor contraste evidenciaron también la presencia de poros con nitrógeno molecular en dichas muestras.

Combinando toda la información obtenida mediante HAADF-STEM, alta resolución (HRTEM), mapas XEDS y espectros EELS puntuales, podemos concluir que las muestras del conjunto II presentan también una estructura compleja de multicapas: capas formadas por nanocristales de CrN separadas por

capas heterogéneas (predominantemente amorfas) donde se entremezclan el aluminio y el itrio. Dentro de éstas últimas se han detectado varias fases nanocrystalinas cúbicas (*fcc*-CrAlN, *fcc*-YN/CrYN) y nanoporos rellenos de nitrógeno molecular. En la Figura V.27 se presenta un modelo descriptivo con la nanoestructura de los recubrimientos del conjunto II. La complejidad heteroestructural y química de las capas estrechas se ha simplificado usando una fórmula general (Cr+Al+Y+N) donde todas las fases descritas caben dentro.

La presencia de N₂ ocluido en capas de carácter amorfo ya ha sido reportado anteriormente [Romero et al. 2010, Godinho et al. 2012], aunque no con el orden y con la periodicidad mostrada en el presente trabajo⁶. Una hipótesis posible a la génesis de estos poros rellenos de nitrógeno molecular puede ser la difusión de átomos de nitrógeno, liberados de defectos puntuales y dislocaciones generadas durante el crecimiento de las multicapas [Kucheyev et al. 2000, Ruck et al. 2004]. Los átomos de nitrógeno migrarían a lo largo de estos caminos y nuclearían en los puntos donde son interceptados por barreras cristalinas o amorfas de nitruros.

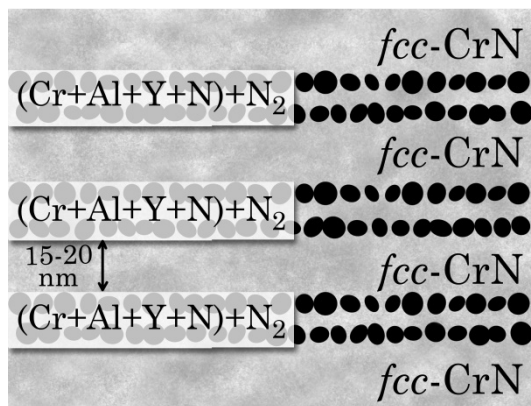


Figura V.27: modelo descriptivo de los recubrimientos pertenecientes al conjunto II.

V.3.2.3 Estudio de la resistencia a la oxidación: influencia del sustrato

Una vez hemos visto la influencia de los parámetros y condiciones de síntesis sobre la composición química y la nanoestructura de los recubrimientos es primordial estudiar la resistencia a la oxidación que presentan las muestras de los conjuntos I y II. La localización de los elementos metálicos dentro de los nitruros así como su contenido pueden jugar un papel importante en el mecanismo de oxidación y su comportamiento protector. Al principio del

⁶ En los trabajos previos el nitrógeno molecular se hallaba repartido de manera isotrópica.

capítulo se demostró que la capacidad protectora de los recubrimientos de CrAl(Y,Zr)N depositados sobre silicio era superior en el caso de que el dopante fuese itrio (1.7 % at.) para contenidos de aluminio inferiores al 8 % at. En este punto, cabe preguntarse si el comportamiento protector de los recubrimientos sigue apareciendo a mayores contenidos de aluminio e itrio, y sobre los sustratos (típicamente aceros) usados para las aplicaciones finales. El tipo de sustrato utilizado puede jugar un papel determinante en la resistencia a la oxidación de los recubrimientos preparados ya que a altas temperaturas los procesos de difusión de átomos procedentes del sustrato van a influir en las fases formadas tras el calentamiento. Por estos motivos, en este punto, se va a estudiar el comportamiento protector de los recubrimientos depositados sobre silicio y sobre el acero M2, sustrato comercialmente empleado para herramientas, cuyo rendimiento se pretende optimizar para usos a altas temperaturas.

En la Figura V.28 se muestran los difractogramas de rayos X medidos en configuración Bragg-Brentano para las muestras de ambos conjuntos y una referencia de CrAlN depositadas sobre sustratos de acero M2.

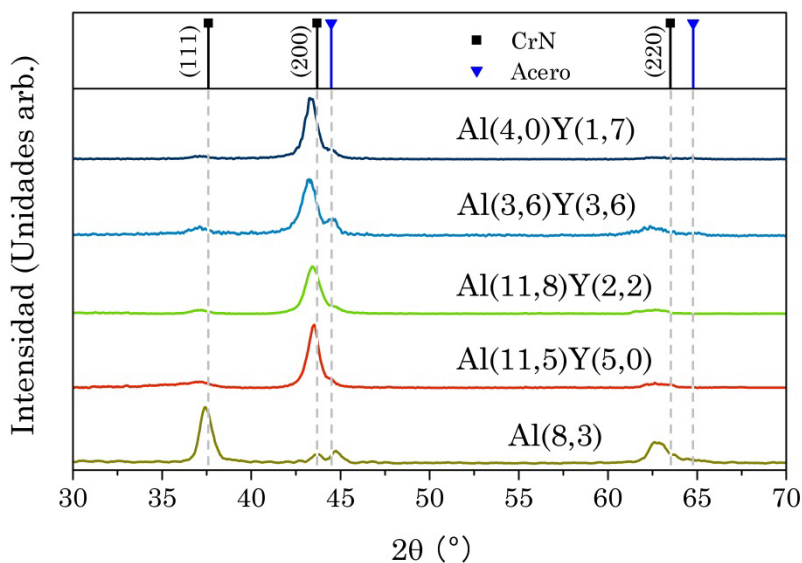


Figura V.28: difractogramas de las muestras de los conjuntos I y II mostrando familias de planos pertenecientes a la fase f_{cc} -CrN (JCPDS 01-076-2494) y el sustrato de acero.

De forma global, podemos decir que los difractogramas de las distintas muestras dopadas con itrio sobre M2 son muy similares al obtenido para la muestra Al(5.1)Y(1.7) depositada sobre silicio (Figura V.7) cuyo pico principal correspondía a la familia de planos (200) de la fase cúbica del CrN. En el caso de la muestra Al(8.3) existe un cambio de orientación preferencial siendo la familia

de planos (111) la predominante. Se puede observar que todas las capas presentan un ligero desplazamiento de picos hacia valores menores que los de la referencia de *fcc*-CrN. Los desplazamientos de los picos de difracción pueden deberse a tensiones residuales del recubrimiento y a la modificación de las distancias interplanares por la incorporación de dopantes dentro de la red cristalina. Como ya comentamos anteriormente, el mayor radio atómico del itrio (106 pm) comparado con el del cromo (64 pm) produce una expansión de la red cristalina del CrN, mientras que la incorporación de aluminio (57 pm) produce el efecto contrario.

En las medidas de tensiones internas realizadas sobre estas muestras (tablas V.2 y V.4) se constató que todas ellas manifestaban cierto estrés compresivo (desde -0.1 a -1.7 GPa). Este efecto se traduce en un aumento de los espaciados de los planos paralelos a la superficie (que son los que medimos por XRD) y por lo tanto los picos se desplazan hacia ángulos menores, como realmente observamos en la figura. La incorporación de itrio en la estructura contribuye a un mayor desplazamiento hacia la izquierda como así resulta de la comparativa entre la muestra Al(8.3) y las restantes con itrio. Por el contrario, la incorporación del aluminio tiende a contrarrestar este desplazamiento como puede apreciarse en las muestras del conjunto II, donde el aumento de la concentración de aluminio hasta valores cercanos al 12 % at. aproximó los máximos de los picos de difracción (200) a los valores del CrN, con respecto a las del conjunto I [~ 4 % at.].

Para estudiar la resistencia a la oxidación de estas nuevas series se llevó a cabo el mismo procedimiento realizado que con las muestras iniciales (1000°C/2h/aire) usando probetas depositadas sobre silicio y acero M2. En la Figura V.29 se muestran los cortes transversales de unas muestras representativas de los conjuntos I y II depositados sobre silicio, así como el análisis por XEDS que nos evidencia el grado de degradación-oxidación de los recubrimientos.

Como se puede apreciar, la estructura interna de la muestra del conjunto I [Al(4.0)Y(1.6)] permanece inalterada, apreciándose solamente una capa muy delgada de óxidos superficiales. Un análisis XEDS del recubrimiento confirma la existencia de una capa de óxido mixto de Al y Cr, más enriquecida en el primero, debido a la difusión preferente hacia la superficie de este elemento como ya hemos visto en la serie inicial y en trabajos descritos en la bibliografía. Por otro lado, la presencia en el recubrimiento de nitrógeno y cromo nos pone de manifiesto una buena estabilidad térmica. Contrariamente, en la muestra del conjunto II [Al(11.8)Y(2.2)], el calentamiento a 1000 °C ofrece un resultado completamente distinto. Comparando con la micrografía del estado inicial (Figura V.16), la Figura V.29c revela una elevada degradación del recubrimiento

tras el calentamiento, pasando de una estructura columnar a otra completamente granular. Esta degradación se ve confirmada por el análisis XEDS comparativo de la capa inicial y tras el calentamiento (Figura V.29d). Es patente el incremento significativo de las señales de oxígeno y aluminio así como la práctica desaparición de la señal del nitrógeno, lo que se traduce en una completa oxidación del recubrimiento. Por otro lado, se observa un incremento de la señal del silicio, evidenciando la difusión de este elemento desde el sustrato hacia el recubrimiento durante este proceso.

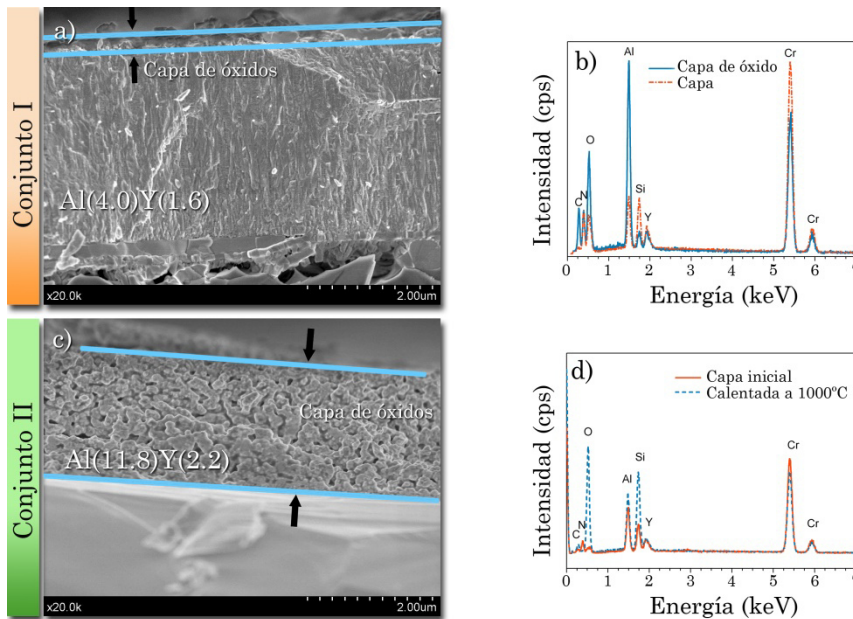


Figura V.29: micrografías SEM en visión transversal mostrando el estado de los recubrimientos depositados sobre silicio tras un calentamiento en aire a 1000 °C durante 2 horas y la variación de la composición química mediante XEDS.

En un principio esta diferencia en la resistencia a la oxidación podría relacionarse con las diferencias existentes en la nanoestructura y composición química de las muestras procedentes del conjunto I y II. No obstante, antes de sacar conclusiones, es necesario probar su comportamiento en los aceros usados para la aplicación final. Como apuntamos en la introducción de esta sección la variedad de elementos metálicos que forman parte de los aceros, su particular reactividad y velocidad de difusión, determinan que el comportamiento frente a la oxidación puede llegar a ser muy diferente al del silicio y de mayor complejidad.

A continuación, se llevó a cabo el estudio por XRD⁷ de las mismas muestras crecidas sobre acero M2 tras idéntico calentamiento (Figura V.30). Para investigar la influencia del itrio se midieron también los espectros XRD de la muestra sin itrio (Al(8.3), tabla V.2) depositada sobre M2.

La primera conclusión importante que se obtiene tras estudiar los difractogramas es que únicamente en el caso de las muestras del conjunto I [Al(4.0)Y(1.6) y Al(3.6)Y(3.6)] los picos iniciales de la fase cúbica del CrN (etiqueta ■) se mantienen aunque con una intensidad menor que en el estado inicial. Este descenso viene acompañado por la aparición de picos procedentes de la fase nitruro de cromo hexagonal (*b*-Cr₂N) (etiqueta ●), particularmente la reflexión dominante (111) a 42.6 °. Este fenómeno de descomposición térmica de la fase *fcc*-CrN, transformándose en *b*-Cr₂N viene acompañado por la liberación de nitrógeno molecular (como vimos en el apartado V.3.1.2) y ha sido previamente reportado [Rovere et al. 2008a y b]. Todo ello viene a demostrar la importancia del sustrato sobre el proceso de oxidación ya que en los ensayos sobre silicio no se pusieron nunca de manifiesto. Como en el caso de la Figura V.28, estos picos se encuentran desplazados hacia ángulos inferiores como consecuencia del estrés interno y/o la adición del itrio.

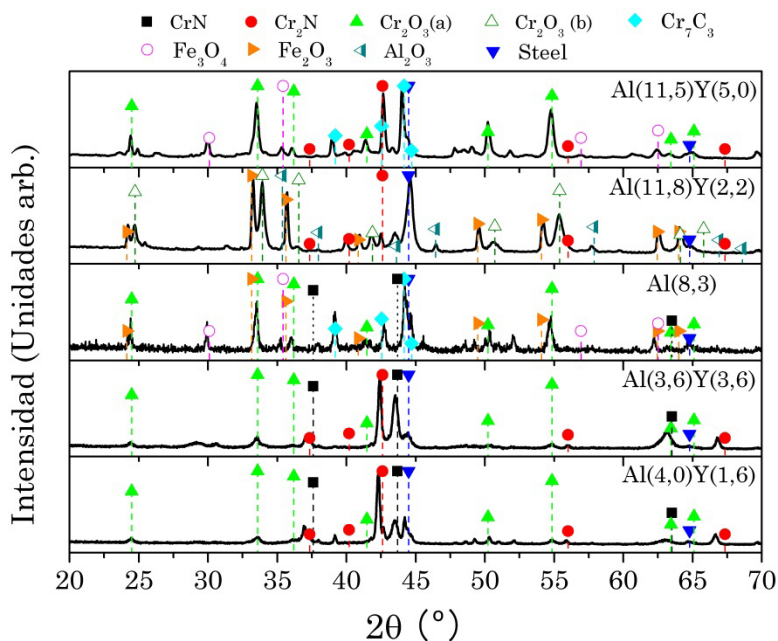


Figura V.30: espectros de difracción de rayos X de las muestras de los conjuntos I y II así como de una referencia no dopada (Al(8.3)). Referencias JCPDS: CrN(01-076-2494);

⁷ Configuración Bragg-Brentano.

Cr_2N (35-0803); Cr_2O_3 -a(38-1479); Cr_2O_3 -b(1-84-0315); Cr_7C_3 (36-1482); Al_2O_3 (1-75-0785); Fe_3O_4 (19-0629); Fe_2O_3 (33-0664); y Fe (1-87-721).

En el caso de las muestras con mayor contenido en aluminio (conjunto II), además de la presencia de la fase h - Cr_2N , se detectan numerosos picos debidos a diferentes fases de óxidos de aluminio, cromo y hierro. Particularmente, en la menor contenido en itrio, $\text{Al}(11.8)\text{Y}(2.2)$, la difusión del hierro del sustrato a través de la capa y posterior oxidación superficial es muy patente. Estos resultados nos confirman que los recubrimientos con un mayor contenido de aluminio (conjunto II) presentan una peor resistencia a la oxidación, que puede ser debido a las diferentes fases y tipo de nanoestructura observadas en los mismos.

El peor resultado se obtiene con la muestra no dopada $\text{Al}(8.3)$ donde no se observan ninguna de las dos fases de nitruros de cromo (CrN y Cr_2N) y en cambio, se han encontrado múltiples picos correspondientes a óxidos de cromo y aluminio, así como óxidos de hierro y carburo de cromo.

Las fases Cr_2O_3 y Al_2O_3 se producen como consecuencia de la reacción del oxígeno con los elementos metálicos (Cr y Al) resultantes de la descomposición de la fase nitruro. En el caso de los óxidos de hierro y carburo de cromo, éstos se producen debido al bombeo del Fe y C desde el sustrato y posterior difusión en el interior del recubrimiento donde reaccionan con el oxígeno y cromo respectivamente.

En el caso de las muestras $\text{Al}(4.0)\text{Y}(1.6)$ y $\text{Al}(3.6)\text{Y}(3.6)$ (conjunto I), la incorporación de itrio ha supuesto una mejora de la resistencia a la oxidación respecto a la muestra no dopada $\text{Al}(8.3)$, ya que los difractogramas tras el calentamiento todavía presentan picos correspondientes a nitruro de cromo (CrN y Cr_2N). Con el objetivo de obtener más información sobre las fases formadas y el mecanismo de oxidación, se llevaron a cabo nuevas medidas de difracción de rayos X aunque en este caso en incidencia rasante ya que en estas condiciones de medida es posible incrementar la señal obtenida de las zonas más superficiales del recubrimiento. El resultado de dichas medidas de XRD en ángulo rasante (1 y 5°) y acoplado se muestra en la Figura V.31 para las capas del conjunto I y la referencia $\text{Al}(8.3)$:

- Muestra $\text{Al}(8.3)$ (Figura V.30a): como se puede observar, los picos iniciales asociados a las fases CrN y Cr_2N desaparecen tras el calentamiento, confirmando que el recubrimiento se ha degradado completamente. Por otro lado, se observa la formación de óxidos de hierro y cromo, especialmente en la superficie (difractograma 1°), que evidencian de nuevo la rápida y fácil difusión de los átomos de hierro provenientes del sustrato a través del recubrimiento.

Otro producto resultante del tratamiento térmico al aire es la formación de carburo de cromo (Cr_7C_3) localizado mayoritariamente en el interior del recubrimiento. La aparición de esta fase se debe a la difusión de átomos de carbono procedentes del sustrato que reaccionan con los átomos de cromo del recubrimiento.

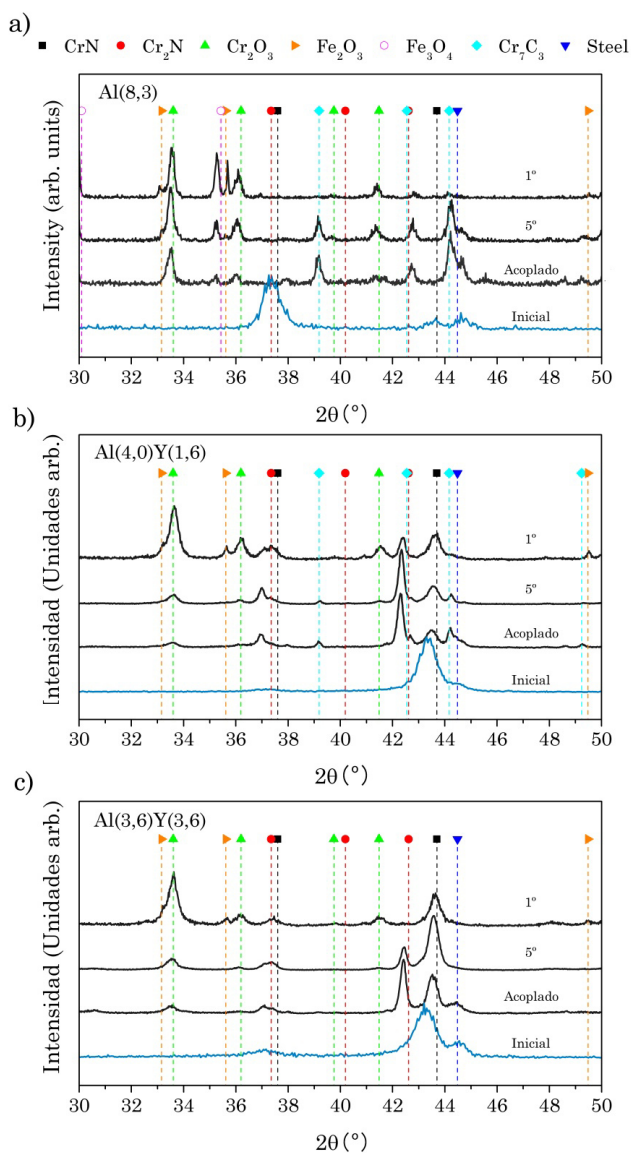


Figura V.31: difractogramas de rayos X comparativos entre estado inicial y tras el calentamiento de una muestra sin itrio (a) frente a dos muestras dopadas del conjunto I con distinta concentración de itrio (b y c).

- Muestra Al(4.0)Y(1.6) (Figura V.30b): en este caso los óxidos principales detectados en superficie son los de cromo, acompañados de una pequeña cantidad de Fe_2O_3 , mientras que en el interior del recubrimiento se sigue detectando la presencia de CrN y Cr_2N . La posición de estos picos se encuentra desplazada hacia ángulos inferiores y dicho desplazamiento puede ser atribuido a estrés residual compresivo y/o incorporación de itrio en la red cristalina dado su mayor radio iónico. Asimismo, se observa la presencia tanto en la interfase con el sustrato como en la zona intermedia la formación de Cr_7C_3 , aunque en menor cantidad que en la muestra Al(8.3). Por otro lado, no se aprecia en estos espectros la formación de óxidos de aluminio cristalinos, lo que no descarta la posible formación de alguna fase amorfa o de alguna fase mezclada con óxido de cromo ya que el sistema cuasi-binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ presenta una miscibilidad completa [Qi et al. 2014, Kim et al. 2001].
- Muestra Al(3.6)Y(3.6) (Figura V.30c): en líneas generales, los resultados obtenidos son muy similares a los de la muestra Al(4.0)Y(1.6). No obstante si nos fijamos en el difractograma obtenido a 5° (el cual nos proporciona a la par información superficial y de la zona intermedia del recubrimiento) se observa una mayor intensidad del pico de CrN y una menor intensidad del Cr_2N respecto a la muestra Al(4.0)Y(1.7) lo que nos permite concluir que un mayor contenido de itrio (3.6 % at.) conduce a una mayor ratio $\text{CrN}/\text{Cr}_2\text{N}$, indicativo de una mejor resistencia a la oxidación.

Lamentablemente, no hemos obtenido información alguna acerca del estado químico del itrio. La baja concentración inicial sumado al carácter nanocristalino o amorfo de las fases formadas dificulta en gran medida su identificación. Con respecto a la concentración óptima de itrio para obtener un efecto sinérgico con el aluminio en el retardo de la oxidación, según la literatura existen diferentes opiniones. Así, Qi et al. (2014) encontraron que el mejor rendimiento se obtenía para contenidos de itrio por debajo del 1 % at. mientras que Rovere et al. (2008a, 2008b) reportaron que los recubrimientos con contenidos de $\approx 1\text{-}2$ % at. de itrio son los que experimentaron un menor aumento de peso tras el proceso de oxidación. No obstante, es importante reseñar en este punto que todos los recubrimientos utilizados en dichos estudios presentaban altos contenidos de aluminio (del orden del 25 % at.) por lo que con toda probabilidad presentan nanoestructuras y fases distintas a las de este trabajo, sin olvidar la influencia del sustrato y el tipo de tratamiento térmico realizado. Por último, no hemos de olvidar la particular estructura multicapa de nuestros recubrimientos, con una alternancia de fases en la composición química, puede condicionar que los procesos de oxidación sean diferentes [Fukumoto et al. 2009].

Para obtener mayor información sobre la influencia del contenido de itrio sobre el mecanismo de oxidación se llevaron a cabo medidas de GD-OES sobre las muestras ya calentadas [Al(8.3), Al(4.0)Y(1.6) y Al(3.6)Y(3.6)]. En la Figura V.32 se presentan los perfiles composicionales obtenidos para las muestras sobre acero M2 y oxidadas a 1000 °C durante 2 h (en aire). De su análisis comparativo podemos deducir lo siguiente:

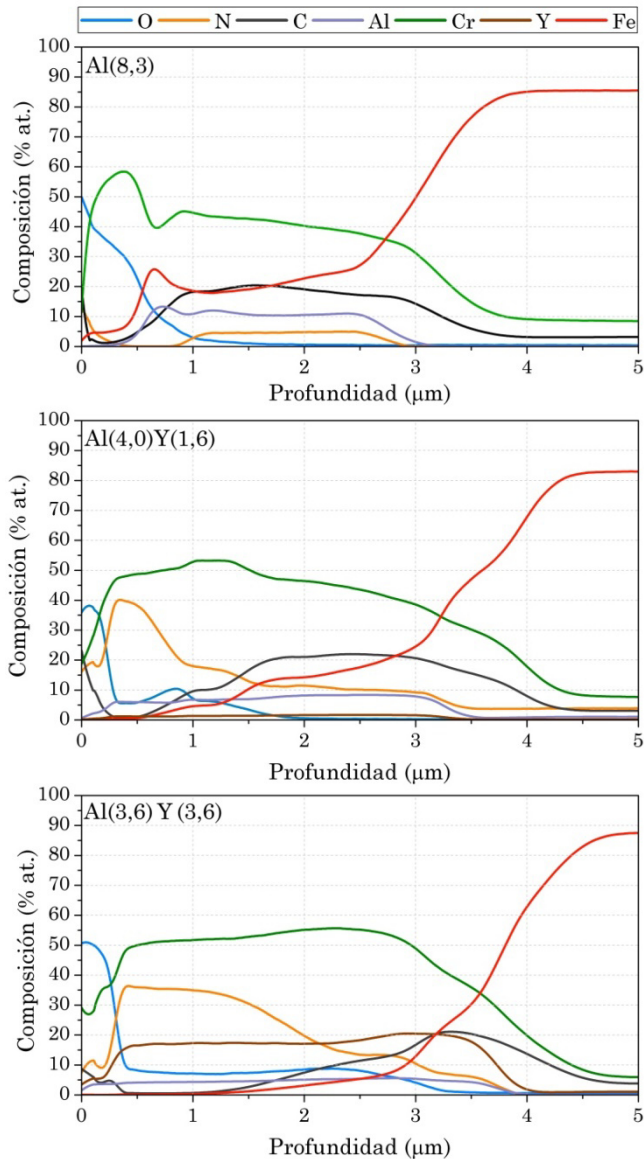


Figura V.32: medidas GD-OES de las muestras del conjunto I y una referencia no dopada [Al(8.3)] tras un calentamiento en aire a 1000 °C durante 2 horas.

- Muestra Al(8.3) (Figura V.32a): el perfil de nitrógeno muestra una reducción casi total, consecuencia de la descomposición de la fase CrN inducida por el tratamiento térmico y la oxidación que hemos señalado anteriormente. En la región superficial se observa un enriquecimiento notable en cromo, hierro y oxígeno, en concordancia con las medidas XRD. La señal de oxígeno se encuentra básicamente localizada en la zona superior del recubrimiento, profundizando hasta un máximo de 1 μm . Por otro lado, el perfil del aluminio permanece prácticamente constante con un ligero aumento en la región donde comienza la capa de óxidos superficiales. En el caso del hierro y el carbono, los perfiles muestran una importante difusión a lo largo de todo el recubrimiento. Debido a la mayor afinidad de los átomos de cromo por el carbono, la fase Cr_7C_3 se forma en el interior del recubrimiento, mientras que los átomos de hierro se combinan con el oxígeno formando Fe_3O_4 y Fe_2O_3 en la superficie.
- Muestras dopadas con itrio: en ambas muestras se observa la formación de una fina capa de óxidos (de unos 250 nm) y una menor degradación de la capa de CrAlYN. En dicha zona de óxidos superficiales se observa un descenso de la señal del cromo porque la presencia de óxido de aluminio es superior respecto al caso de la muestra Al(8.3) en la que la capa de pasivación era mayoritariamente Cr_2O_3 . Asimismo, la señal del itrio se reduce en la zona superficial aunque permanece prácticamente constante hasta la intercara con el sustrato. Sin embargo, respecto a las señales del oxígeno, carbono y hierro existen diferencias entre ambas muestras:
 - Muestra Al(4.0)Y(1.6) (Figura V.32b): la señal de oxígeno sufre una importante caída tras atravesar la capa de óxidos pero continúa presente hasta alcanzar una profundidad aproximada de 1.5 micras, del mismo orden de magnitud que en el caso de la muestra Al(8.3). El avance del frente formado por Fe y C procedentes del sustrato se detiene en torno a ese valor. Existe una zona intermedia donde se alcanza la mayor concentración de nitrógeno procedente de la capa original.
 - Muestra Al(3.6)Y(3.6) (Figura V.32c): la señal de oxígeno decrece rápidamente tras atravesar la capa de óxidos para estabilizarse en torno al 6-7 % at., valor en el que se mantiene constante hasta llegar a la intercara con el sustrato.

Las señales del carbono y el hierro se difunden en mucha menor medida, incrementándose el espesor de la capa de nitruro inalterada. La incorporación de itrio en las muestras parece retardar la difusión de los elementos componentes del acero. En la bibliografía, se ha descrito que el itrio juega un papel limitante en la difusión de cationes a lo largo de las fronteras de grano [Prescott et al. 1992] por lo que podría actuar bloqueando la difusión de los elementos provenientes del sustrato.

Los resultados obtenidos permiten aclarar el papel del *itrio* como dopante de capas de nitruros metálicos en el mecanismo de protección contra la oxidación. Los efectos observados son los siguientes:

- Menor degradación de la fase CrN, que disminuye a mayor contenido de itrio.
- La formación de una capa de pasivación superficial compuesta por óxidos mixtos de Al y Cr, con un ratio Al/Cr superior en el caso de mayor cantidad de itrio.
- Disminución del espesor de la capa de óxidos.
- Disminución de la difusión de los elementos provenientes del sustrato, tanto del Fe como del C.

En resumen, la introducción de itrio retarda la descomposición del CrN en Cr₂N. El papel del itrio en el mecanismo de oxidación parece estar conectado con el transporte iónico a través del recubrimiento. Durante el proceso de oxidación la formación de óxidos de itrio y aluminio podría afectar la difusión iónica bloqueando tanto el avance del oxígeno como la segregación de hierro y carbono desde el sustrato aunque estos óxidos no han podido ser confirmados de forma experimental por su baja cristalinidad y/o concentración.

En cuanto a la influencia del *contenido de aluminio* y la *nanoestructura* hemos comprobado que las muestras pertenecientes al conjunto II muestran un peor comportamiento que el conjunto I, con un mecanismo y productos de oxidación diferentes. Recordemos que en las muestras pertenecientes al conjunto I, las zonas ricas en aluminio e itrio se encuentran intercaladas entre capas de *fcc*-CrN (Figura V.24). Los átomos de itrio o aluminio se incorporan a la red cúbica del CrN sustituyendo al Cr, permitiendo un crecimiento epitaxial de una capa de CrAlN o CrYN. En el caso del conjunto II, el aluminio y el itrio se encuentran mezclados en capas de carácter predominantemente amorfo intercaladas por capas de CrN cúbico (Figura V.27). Es decir, la configuración de blancos condiciona la generación de diferentes nanoestructuras y distribución de fases de los conjuntos I y II que, a la postre, conducen a un diferente comportamiento funcional. En el caso del conjunto I, existe un crecimiento cuasi-epitaxial dentro de la estructura multicapa por lo que las tensiones internas que se generan durante el calentamiento entre las capas con diferentes coeficientes de expansión térmica deben ser mucho menores. Del mismo modo, la estructura en mosaico que presentan las muestras del conjunto II [Al(11.8)Y(2.2) y Al(11.5)Y(5.0)] incrementa el número de caminos posibles para la difusión iónica (hierro y carbono del sustrato hacia afuera y el oxígeno del ambiente hacia el interior).

Ambos efectos combinados justifican el inferior comportamiento protector de las muestras del conjunto II.

En un futuro, sería interesante continuar las investigaciones sobre el modo de actuación de los iones Al y Cr dentro del CrAlYN haciendo un estudio microscópico y espectroscópico con resolución nanométrica en las capas crecidas sobre los aceros y sometidas al tratamiento térmico para identificar el tipo de estado químico y su evolución durante el proceso de oxidación.

V.4 Conclusiones

Las muestras basadas en CrAlN preparadas mediante magnetron sputtering están crecen según una densa estructura columnar y están principalmente constituidas por una fase cúbica Cr(Al)N.

Tanto el recubrimiento de CrAlN como los dopados con Y o Zr depositados sobre silicio son capaces de resistir la oxidación a temperaturas de 1000 °C aunque con un mejor comportamiento para las dopadas con itrio. En el caso del dopado con circonio la capa de óxidos es menos protectora, de mayor espesor y se halla mayoritariamente formada por óxido de cromo. El dopado con itrio proporciona un efecto beneficioso sobre la resistencia a la oxidación que se suma al producido por la incorporación de aluminio dentro del CrN.

La caracterización de los recubrimientos mediante técnicas de microscopía TEM/STEM ha mostrado que las muestras dentro de la estructura columnar desarrollan una estructura en multicapas consecuencia de la configuración de los blancos y la rotación del portamuestras dentro de la cámara de síntesis. La composición y estructura de dichas multicapas depende de la composición, posicionamiento de los blancos en la cámara y de las potencias aplicadas a los mismos. En el caso de los recubrimientos de CrAlYN se han sintetizado dos conjuntos de recubrimientos:

- Conjunto I (con un contenido promedio de Al ~4 % at. y de Y, entre el 2 y el 4 % at.). Estos recubrimientos están formado principalmente por capas de *fcc*-CrN en las que se alternan capas de *fcc*-CrAlN o (*fcc*-CrYN/YN).
- Conjunto II (con un contenido promedio de Al ~11 % at. y de Y, entre el 2 y el 5 % at.). Estos recubrimientos están constituidos por capas de *fcc*-CrN que se alternan con zonas predominante amorfas donde se localizan las fases ricas en aluminio e itrio (*fcc*-CrAlN, *fcc*-CrYN/YN).

Los dos conjuntos de muestras tienen en su interior nanoporos rellenos de nitrógeno molecular que se localizan en las zonas más ricas en aluminio e itrio.

El análisis mediante difracción de rayos X puso en evidencia la influencia del sustrato en el mecanismo de oxidación, y en las fases formadas tras el calentamiento. El avance del proceso de oxidación es muy superior en el caso del acero comparado con el silicio monocristalino. Durante el calentamiento, el acero M2 bombea hierro y carbono hacia los recubrimientos que reaccionan con los elementos componentes del nitruro metálico, contribuyendo a su degradación.

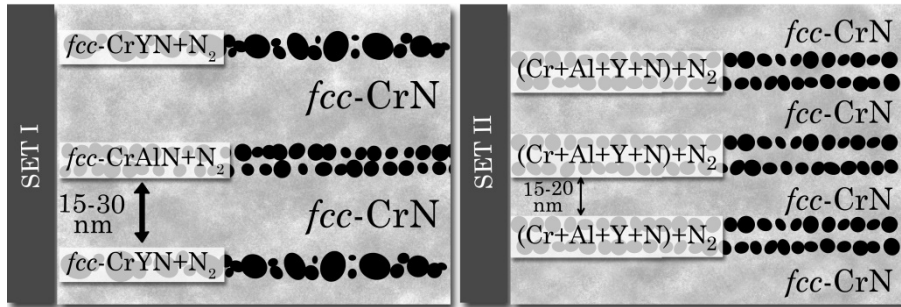


Figura V.33: esquema de la nanoestructura y la composición química de los recubrimientos de los conjuntos I y II.

Por otro lado, las muestras de CrAlYN del conjunto I muestran una resistencia a la oxidación muy superior a las del conjunto II, así como a una referencia de CrAlN, tanto en sustratos de silicio como en acero M2, tras someterlas a calentamientos a 1000 °C durante 2 horas en aire. Esta diferencia en la resistencia a la oxidación se atribuye a las diferencias existentes tanto en la estructura de los recubrimientos como de composición química generadas por el cambio en las condiciones de síntesis. Dentro del conjunto I es la muestra de mayor contenido de Y (~4 % at.) la que presenta una mejor resistencia a la oxidación.

La caracterización exhaustiva de los recubrimientos de CrAlYN ha permitido obtener más información acerca del rol del itrio: El itrio favorece la difusión del aluminio hacia la superficie dando origen a una capa de pasivación formada por óxidos mixtos de cromo y aluminio que evita la difusión del oxígeno hacia el interior del recubrimiento. Otros efectos positivos del itrio son el retardo de la descomposición de la fase CrN a Cr₂N, la eliminación del nitrógeno y la difusión de los elementos constituyentes del acero M2.

Como consecuencia de todo lo expuesto anteriormente los recubrimientos obtenidos con bajo contenido de aluminio (<10 % at.) y dopados con itrio (< 5 % at.) (conjunto I) con la particular nanoestructura en multicapas han demostrado ser efectivos para prevenir la oxidación de piezas de acero de herramientas.

Como líneas de continuación de este estudio sería interesante estudiar cual es el comportamiento frente a la oxidación de capas con contenidos mayores de aluminio (20-25 % at.) y determinar el mecanismo de oxidación demostrado, las fases resultantes, y en particular investigar el rol del itrio y de la estructura en multicapas.

V.5 Bibliografía

B

- Banakh, O., P. E. Schmid, R. Sanjines and E. Levy (2003). High-temperature oxidation resistance of $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology* 163: 57-61.
- Barshilia H. C., M. S. Prakash, A. Poojari, K. S. Rajam (2004). Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process. *Thin Solid Films* 460:133-142.
- Barshilia, H. C., N. Selvakumar, B. Deepthi and K. S. Rajam (2006). A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings. *Surface & Coatings Technology* 201(6): 2193-2201.
- Barshilia, H. C., B. Deepthi, N. Selvakumar, A. Jain and K. S. Rajam (2007). Nanolayered multilayer coatings of CrN/CrAlN prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Applied Surface Science* 253(11): 5076-5083.
- Barshilia, H. C., B. Deepthi, K. S. Rajam, K. P. Bhatti and S. Chaudhary (2009). Growth and characterization of TiAlN/CrAlN superlattices prepared by reactive direct current magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 27(1): 29-36.
- Barshilia, H. C., S. Acharya, M. Ghosh, T. N. Suresh, K. S. Rajam, M. S. Konchady, D. M. Pai, J. Sankar (2010). Performance evaluation of TiAlCrYN nanocomposite coatings deposited using four-cathode reactive unbalanced pulsed direct current magnetron sputtering system. *Vacuum* 85:411-420.
- Bouzakis, K. D., N. Michailidis, S. Gerardis, G. Katirtzoglou, E. Lili, M. Pappa, M. Brizuela, A. Garcia-Luis and R. Cremer (2008). Correlation of the impact resistance of variously doped CrAlN PVD coatings with their cutting performance in milling aerospace alloys. *Surface & Coatings Technology* 203(5-7): 781-785.
- Braun, R., F. Rovere, P. H. Mayrhofer and C. Leyens (2010). Environmental protection of gamma-TiAl based alloy Ti-45Al-8Nb by CrAlYN thin films and thermal barrier coatings. *Intermetallics* 18(4): 479-486.
- Brizuela, M., A. Garcia-Luis, I. Braceras, J. I. Onate, J. C. Sanchez-Lopez, D. Martinez-Martinez, C. Lopez-Cartes and A. Fernandez (2005). Magnetron sputtering of Cr(Al)N coatings: Mechanical and tribological study. *Surface & Coatings Technology* 200(1-4): 192-197.
- Brizuela, M., A. Garcia-Luis, P. Corengia, D. Gonzalez-Santamaria, R. Munoz and J.-J. Gonzalez (2009). Microstructural, Mechanical and Tribological Properties of CrAlYN Coatings Deposited by Magnetron Sputtering. *Plasma Processes and Polymers* 6: S162-S167.

C

Cabrera, G., J. C. Caicedo, C. Amaya, L. Yate, J. Munoz Saldana and P. Prieto (2011). Enhancement of mechanical and tribological properties in AISI D3 steel substrates by using a non-isostructural CrN/AlN multilayer coating. *Materials Chemistry and Physics* 125(3): 576-586.

Craven, A. J. (1995). The electron energy-loss near-edge structure (ELNES) on the N K-edges from the transition metal mononitrides with the rock-salt structure and its comparison with that on the C K-edges from the corresponding transition metal monocarbides. *Journal of Microscopy-Oxford* 180: 250-262.

Chen Li, Zi Q. Liu, Yu X. Xu, Yong Du, (2015). Influence of Zr on the structure, mechanical and thermal properties of Cr-Al-N coatings, *Surface & Coatings Technology* 275: 289-295.

Chim Y. C., X. Z. Ding, X. T. Zeng, S. Zhang (2009). Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films* 517:4845-4849.

E

Endrino, J. L., G. S. Fox-Rabinovich, A. Reiter, S. V. Veldhuis, R. E. Galindo, J. M. Albella and J. F. Marco (2007). Oxidation tuning in AlCrN coatings. *Surface & Coatings Technology* 201(8): 4505-4511.

Escobar Galindo, R., J. L. Endrino, R. Martinez and J. M. Albella (2010). Improving the oxidation resistance of AlCrN coatings by tailoring

chromium out-diffusion. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 65(11): 950-958.

F

Franz, R., J. Schnöller, H. Hutter, C. Mitterer (2011). Oxidation and diffusion study on AlCrVN hard coatings using oxygen isotopes ^{16}O and ^{18}O . *Thin Solid Films* 519: 3974-3981.

Fukumoto, N., H. Ezura and T. Suzuki (2009). Synthesis and oxidation resistance of TiAlSiN and multilayer TiAlSiN/CrAlN coating. *Surface & Coatings Technology* 204(6-7): 902-906.

G

Godinho, V., T. C. Rojas and A. Fernandez (2012). Magnetron sputtered a-SiO_xN_y thin films: A closed porous nanostructure with controlled optical and mechanical properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 149(1): 142-146.

H

Hasegawa, H., M. Kawate and T. Suzuki (2005). Effects of Al contents on microstructures of Cr_{1-x}Al_xN and Zr_{1-x}Al_xN films synthesized by cathodic arc method. *Surface & Coatings Technology* 200(7): 2409-2413.

Holec, D., R. Rachbauer, D. Kiener, P. D. Cherns, P. M. F. J. Costa, C. McAleese, P. H. Mayrhofer and C. J. Humphreys (2011). Towards predictive modeling of near-edge structures in electron energy-loss spectra of AlN-based ternary alloys. *Physical Review B* 83(16).

Hovsepian, P. E., D. B. Lewis and W. D. Munz (2000). Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings. *Surface & Coatings Technology* 133: 166-175.

Hovsepian, P. E., C. Reinhard and A. P. Ehiasarian (2006). CrAlYN/CrN superlattice coatings deposited by the combined high power impulse magnetron sputtering/unbalanced magnetron sputtering technique. *Surface & Coatings Technology* 201(7): 4105-4110.

K

Kaindl, R, Soldan, J, Reiter, R, Polcik, P, Mitterer, C, Sartory, B, Tessadri, R & Sullivan, (2006). Structural investigation of aluminium-chromium-nitride hard coatings by Raman micro-spectroscopy. *Thin Solid Films* 515: 2197-2202.

Kawate, M., A. K. Hashimoto and T. Suzuki (2003). Oxidation resistance of Cr_{1-x}Al_xN and Ti_{1-x}Al_xN films. *Surface & Coatings Technology* 165(2): 163-167.

Kim S. S., T. H. Sanders (2001). *Journal of American Ceramic Society* 84:1881-1884.

Kucheyev, S. O., J. S. Williams, J. Zou, C. Jagadish and G. Li (2000). Ion-beam-induced dissociation and bubble formation in GaN. *Applied Physics Letters* 77(22): 3577-3579.

L

Lee, H. Y., J. G. Han, S. H. Baeg and S. H. Yang (2002). Structure and properties of WC-CrAlN superlattice films by cathodic arc ion plating process. *Thin Solid Films* 420: 414-420.

Li, W.Z., T. Polcar, M. Evaristo, A. Cavaleiro (2013). High temperatura properties of the Cr-Nb-Al-N coatings with increasing Al contents. *Surface & Coatings Technology* 228: 187-194.

Li, W.Z., Q.Z. Chen, T. Polcar, R. Serra, A. Cavaleiro (2014). Influence of Zr alloying on the mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance of Cr-Al-N coatings. *Applied Surface Science* 317: 269-277.

Lin, J., B. Mishra, J. J. Moore and W. D. Sproul (2006). Microstructure, mechanical and tribological properties of Cr_{1-x}Al_xN films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS). *Surface & Coatings Technology* 201(7): 4329-4334.

Lin, J., B. Mishra, J. J. Moore and W. D. Sproul (2008). A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses. *Surface & Coatings Technology* 202(14): 3272-3283.

Liu, Chang B., Wang Pei, Feng Huang, Li Chen (2016). Improved mechanical and thermal properties of CrAlN coatings by Si solid solution. *Vacuum* 125: 180-184.

M

MacKenzie, M., G. C. Weatherly, D. W. McComb and A. J. Craven (2005). Electron energy loss spectroscopy of a TiAlN coating on stainless steel. *Scripta Materialia* 53(8): 983-987.

Martinez-Martinez, D., C. Lopez-Cartes, A. Justo, A. Fernandez, J. C. Sanchez-Lopez, A. Garcia-Luis, M. Brizuela and J. I. Onate (2005). Tailored synthesis of TiC/a-C nanocomposite tribological coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 23(6): 1732-1736.

Mayrhofer, P. H., D. Music, T. Reeswinkel, H. G. Fuss and J. M. Schneider (2008). Structure, elastic properties and phase stability of Cr_{1-x}Al_xN. *Acta Materialia* 56(11): 2469-2475.

Mege-Revil, A., P. Steyer, J. Fontaine, J. F. Pierson and C. Esnouf (2009). Oxidation and tribo-oxidation of nanocomposite Cr-Si-N coatings deposited by a hybrid arc/magnetron process. *Surface & Coatings Technology* 204(6-7): 973-977.

Mitterbauer, C., C. Hebert, G. Kothleitner, F. Hofer, P. Schattschneider and H. W. Zandbergen (2004). Electron energy loss-near edge structure as a fingerprint for identifying chromium nitrides. *Solid State Communications* 130(3-4): 209-213.

Musil, J., J. Vlcek and P. Zeman (2008). Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000 degrees C. *Advances in Applied Ceramics* 107(3): 148-154.

N

Nesladek P, S. Veprek (2000). Superhard nanocrystalline composites with hardness of diamond. *Physica Status Solidi* 177:53-62.

P

Panjan, M., S. Sturm, P. Panjan and M. Cekada (2008). The influence of rotation during sputtering on the stoichiometry of TiAlN/CrN_x multilayer coating. *Surface & Coatings Technology* 203(5-7): 554-557.

Panjan, M., T. Peterman, M. Cekada and P. Panjan (2009). Simulation of a multilayer structure in coatings prepared by magnetron

sputtering. *Surface & Coatings Technology* 204(6-7): 850-853.

Prescott, R. and M. J. Graham (1992). The formation of aluminium-oxide scales on high-temperature alloys. *Oxidation of Metals* 38(3-4): 233-254.

Purandare Y. P., A. P. Ehasarian, P. E. Hovsepian (2008). Deposition of nanoscale multilayer CrN/NbN physical vapor deposition coatings by high power impulse magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 26:288.

Q

Qi, Z. T., Z. C. Wu, Z. C. Wang (2014). Improved hardness and oxidation resistance for CrAlN hard coatings with Y addition by magnetron co-sputtering. *Surface & Coatings Technology* 259:146-151.

R

Reiter, A. E., V. H. Derflinger, B. Hanselmann, T. Bachmann and B. Sartory (2005). Investigation of the properties of Al_{1-x}Cr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation. *Surface & Coatings Technology* 200(7): 2114-2122.

Romero-Gomez, P., A. Palmero, T. Ben, J. G. Lozano, S. I. Molina and A. R. Gonzalez-Elipe (2010). Surface nanostructuring of TiO₂ thin films by high energy ion irradiation. *Physical Review B* 82(11).

Rovere, F., P. H. Mayrhofer, A. Reinholdt, J. Mayer and J. M. Schneider (2008). The effect of yttrium incorporation on the oxidation resistance of Cr-Al-N coatings. *Surface & Coatings Technology* 202(24): 5870-5875.(a)

Rovere, F. and P. H. Mayrhofer (2008). Impact of yttrium on structure and mechanical properties of Cr-Al-N thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 25(5): 1336-1340.(b)

Rovere, F. and P. H. Mayrhofer (2008). Thermal stability and thermo-mechanical properties of magnetron sputtered Cr-Al-Y-N coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 26(1): 29-35.(c)

Rovere, F., D. Music, J. M. Schneider and P. H. Mayrhofer (2010). Experimental and

computational study on the effect of yttrium on the phase stability of sputtered Cr-Al-Y-N hard coatings. *Acta Materialia* 58(7): 2708-2715.

Ross, I. M., W. M. Rainforth, C. R. Seabourne, A. J. Scott, P. Wang, B. G. Mendis, A. L. Bleloch, C. Reinhard and P. E. Hovsepian (2010). Electron energy loss spectroscopy of nano-scale CrAlYN/CrN-CrAlY(O)N/Cr(O)N multilayer coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 518(18): 5121-5127.

S

Saito, Y., T. Maruyama and T. Amano (1987). Adherence of oxide scale formed on Ni-20Cr-1Si alloys with small additions of rare-earth elements. *Materials Science and Engineering* 87(1-2): 275-280.

Sakamoto Y., M. Nose, T. Mae, E. Honbo, M. Zhou, K. Nogi (2003). Structure and properties of Cr-B, Cr-B-N and multilayer Cr-B/Cr-B-N thin films prepared by r.f.-sputtering. *Surface and Coating Technology* 174-175:444-449.

Sanchez-Lopez, J. C., D. Martinez-Martinez, C. Lopez-Cartes, A. Fernandez, M. Brizuela, A. Garcia-Luis and J. I. Onate (2005). Mechanical behavior and oxidation resistance of Cr(Al)N coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 23(4): 681-686.

Sanchez-Lopez, J. C., D. Martinez-Martinez, C. Lopez-Cartes, C. Fernandez-Ramos and A. Fernandez (2005). A nanoscale approach for the characterization of amorphous carbon-based lubricant coatings. *Surface & Coatings Technology* 200(1-4): 40-45.

Sanchez, J. E., O. M. Sanchez, L. Ipaz, W. Aperador, J. C. Caicedo, C. Amaya, M. A. Hernandez Landaverde, F. Espinoza Beltran, J. Munoz-Saldana and G. Zambrano (2010). Mechanical, tribological, and electrochemical behavior of Cr_{1-x}Al_xN coatings deposited by r.f. reactive magnetron co-sputtering method. *Applied Surface Science* 256(8): 2380-2387.

Schiotz J., E. D. Di Tolla, K. W. Jacobsen (1998). Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes. *Nature* 391:561-563.

Steyer, P., A. Mege, D. Pech, C. Mendibide, J. Fontaine, J. F. Pierson, C. Esnouf and R. Goudeau (2008). Influence of the nanostructuring of PVD hard TiN-based films on the durability of coated steel. *Surface & Coatings Technology* 202(11): 2268-2277.

T

Tien, S.-K., C.-H. Lin, Y.-Z. Tsai and J.-G. Duh (2010). Oxidation behavior, microstructure evolution and thermal stability in nanostructured CrN/AlN multilayer hard coatings. *Journal of Alloys and Compounds* 489(1): 237-241.

V

Veprek, S. and M. J. G. Veprek-Heijman (2008). Industrial applications of superhard nanocomposite coatings. *Surface & Coatings Technology* 202(21): 5063-5073.

W

Wang, L., X. Nie, J. Housden, E. Spain, J. C. Jiang, E. I. Meletis, A. Leyland and A. Matthews (2008). Material transfer phenomena and failure mechanisms of a nanostructured Cr-Al-N coating in laboratory wear tests and an industrial punch tool application. *Surface & Coatings Technology* 203(5-7): 816-821.

Whittle, D. P. and J. Stringer (1980). Improvements in high-temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 295(1413): 309.

Willmann, H., P. H. Mayrhofer, P. O. A. Persson, A. E. Reiter, L. Hultman and C. Mitterer (2006). Thermal stability of Al-Cr-N hard coatings. *Scripta Materialia* 54(11): 1847-1851.

VI. Conclusiones generales

El objetivo de esta tesis ha sido el desarrollo de recubrimientos protectores preparados por la técnica de magnetron sputtering (o pulverización catódica) con distintas aplicaciones: lubricantes, biológicas y resistentes a la oxidación a altas temperaturas. La manipulación controlada del tamaño, distribución y naturaleza de las fases constituyentes en el rango nanométrico ha hecho posible adaptar sus propiedades a las funcionalidades previstas. A continuación pasaremos a exponer de forma breve las conclusiones generales obtenidas en la presente tesis para los tres sistemas estudiados.

VI.1 Recubrimientos protectores lubricantes basados en WSe_x

- En este trabajo se ha conseguido obtener un recubrimiento basado en WSe_x con buenas propiedades lubricantes sin necesidad de contar con una fase cristalina y estequiométrica de WSe_2 aunque se debe alcanzar un valor umbral promedio de $x \geq 0.6$.
- Los mejores resultados de comportamiento tribológico, se obtuvieron para un recubrimiento preparado mediante la aplicación de un bias variable decreciente durante la síntesis. Gracias a ello se obtiene una zona inferior rica en W que proporciona un excelente soporte mecánico y buena adhesión al sustrato, y una zona superior rica en selenio que proporciona excelentes propiedades lubricantes.
- Dicho recubrimiento demostró una baja sensibilidad a la humedad del entorno obteniendo valores de fricción por debajo de 0.1 en ensayos desde presión ambiental hasta ultra-alto vacío.

- En atmósfera de N₂ seco, el recubrimiento mostró valores tan bajos de fricción como 0.05 (en el estado estacionario) y una tasa de desgaste de $2 \cdot 10^{-8}$ mm³/Nm.
- La caracterización por técnicas de microscopía electrónica de transmisión con alta resolución lateral ha permitido determinar la nanoestructura del recubrimiento, así como explicar su comportamiento tras el ensayo de fricción. El recubrimiento está formado por dominios nanocristalinos de WSe_x [nc-WSe_x] rodeados de regiones de carácter amorfo más ricas en wolframio [a-W(Se)]. Tras el test de fricción se produce un incremento de los dominios nanocristalinos y un ordenamiento de los planos en la dirección paralela a la superficie en la región de contacto, facilitando el deslizamiento entre las láminas de Se-W-Se. Asimismo, se ha visto que este auto-ordenamiento es más efectivo en vacío, en ausencia de oxígeno y vapor de agua.
- El origen de la baja sensibilidad del recubrimiento a la humedad ambiental proviene de la oxidación en superficie de los átomos de W, liberados de la fase a-W(Se), que tiene lugar durante el ensayo de fricción, previniendo a la fase lubricante WSe₂ de la oxidación.

VI.2 Recubrimientos protectores basados en a-C(Ag)

- Los recubrimientos obtenidos presentaron una estructura columnar con partículas de plata embebidas en su interior con gran heterogeneidad de tamaños (desde 1 a 150 nm). Dichas partículas tienden a segregarse de forma espontánea en la superficie pudiendo llegar a formar grandes agregados.
- El carbono de los recubrimientos presenta una hibridación predominante sp² que no se ve alterada por la introducción de la plata.
- Las propiedades tribológicas en seco no presentaron cambios significativos en función del contenido de plata, aunque existe un cierto descenso del coeficiente de fricción con respecto a la referencia no dopada (0.16 vs. 0.22), y por otro lado, un ligero incremento de la tasa de desgaste, desde $1.5 \cdot 10^{-7}$ a $3 \cdot 10^{-7}$ mm³/Nm.
- En el caso de los ensayos en medio biológico (FBS), nuevamente no se observó una dependencia de las propiedades tribológicas con la concentración de plata. Sin embargo, cabe mencionar que la presencia del suero rico en proteínas produjo una reducción en el desgaste (con valores incluso en el rango de 10^{-8} mm³/Nm) atribuible a la formación de una capa superficial protectora por adsorción de moléculas de proteínas.

- En los experimentos realizados con cultivos bacterianos de *E. Coli* se constató un efecto bactericida de las capas que contenían Ag en su composición y ésta se hallaba dispersa en forma de nanopartículas. El mecanismo bactericida de los recubrimientos es ocasionado por la liberación de iones Ag^+ que afecta a componentes y procesos biológicos vitales para las bacterias. El proceso de lixiviación de la plata depende de múltiples factores tales como estructura de los recubrimientos, concentración de plata, segregación y coalescencia de las partículas de plata.
- El hecho de que las propiedades tribológicas no presenten apenas dependencia con el contenido de plata es prometedor ya que nos permite optimizar la cantidad de la misma para lograr la máxima acción bactericida y menor citotoxicidad sin perjuicio de las propiedades tribológicas.

VI.3 Recubrimientos protectores basados en CrAl(Y,Zr)N

- La incorporación de Y o Zr en recubrimientos de CrAlN en cantidades $<2\%$ at. permite que aguanten tratamientos de oxidación de hasta temperaturas de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ siendo el recubrimiento dopado con itrio el que presenta un mejor comportamiento.
- Se han preparado recubrimientos de CrAlYN con dos contenidos de Al ($\sim 5\%$ at. y $\sim 11\%$ at.) y distinto contenido de itrio ($\sim 2\%$ y $4-5\%$ at.) variando las condiciones de síntesis empleadas en la cámara de magnetron sputtering.
- Las capas presentan generalmente una estructura columnar y una nanoestructura en forma de multicapas causada por la rotación de los sustratos y la disposición de los blancos en la cámara de deposición. La composición y estructura de dichas multicapas depende de la naturaleza de los blancos, su posición dentro de la cámara y de las potencias aplicadas a los mismos.
- Se ha comprobado que la distinta nanoestructura, composición química y naturaleza de los sustratos determina la resistencia a la oxidación de dichos recubrimientos. Así, se ha constatado que a pesar de que el incremento del contenido de aluminio suponía una mejora del comportamiento, las capas con menor porcentaje (siempre que tuvieran itrio en su composición) resultaron mejores. La causa de este comportamiento se debe al tipo de fases cristalinas presentes y a su distribución en el sistema de multicapas; los recubrimientos de bajo contenido de Al, presentan capas de *fcc*-CrN que se alternan con capas formadas por *fcc*-CrAlN o *fcc*-CrYN/YN con crecimiento cuasi-epitaxial, mientras que los de alto contenido de Al presentan capas de

β -CrN que se alternan con otras formadas por nitruros mixtos de Cr, Al e Y predominantemente amorfos.

- La caracterización exhaustiva de los recubrimientos de CrAlYN ha permitido conocer más sobre los mecanismos de prevención de la oxidación. El factor principal consiste en la formación de una capa de pasivación de óxidos mixtos de cromo y aluminio que evita la difusión del oxígeno hacia el interior del recubrimiento. El itrio ayuda a bloquear la difusión de los elementos del acero, favorece la presencia de aluminio respecto al cromo en la capa de óxidos, retarda la descomposición de la fase CrN a Cr₂N y la eliminación del nitrógeno. Se ha demostrado que estos efectos se ven favorecidos a mayor contenido de itrio aunque inferior al 5 % at.

VII. Relación de publicaciones obtenidas de esta tesis

1. Rojas, T. C., S. El Mrabet, S. Domínguez-Meister, M. Brizuela, A. Garcia-Luis and J. C. Sanchez-Lopez (2012). Chemical and microstructural characterization of (Y or Zr)-doped CrAlN coatings. *Surface & Coatings Technology* 211: 104-110. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.07.071.
2. Domínguez-Meister, S., A. Justo and J. C. Sanchez-Lopez (2013). Synthesis and tribological properties of WSe_x films prepared by magnetron sputtering. *Materials Chemistry and Physics* 142(1): 186-194. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.07.004.
3. Rojas, T. C., S. Domínguez-Meister, M. Brizuela, A. Garcia-Luis, A. Fernandez and J. C. Sanchez-Lopez (2014). A Nanoscale Characterization with Electron Microscopy of Multilayered CrAlYN Coatings: A Singular Functional Nanostructure. *Microscopy and Microanalysis* 20(1): 14-24. DOI: 10.1017/s1431927613013962.
4. Sanchez-Lopez, J. C., A. Contreras, S. Domínguez-Meister, A. Garcia-Luis and M. Brizuela (2014). Tribological behaviour at high temperature of hard CrAlN coatings doped with Y or Zr. *Thin Solid Films* 550: 413-420. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.10.041.
5. Domínguez-Meister, S., M. Conte, A. Igartúa, T.C. Rojas, and J.C. Sánchez-López (2015). Self-Lubricity of WSe_x Nanocomposite Coatings. *ACS Applied Material and Interfaces* 7(5): 7979-7986. DOI: 10.1021/am508939s.
6. Domínguez-Meister, S., S. El Mrabet, R. Escobar-Galindo, A. Mariscal, M.C. Jiménez de Haro, A. Justo, M. Brizuela, T.C. Rojas, J.C. Sánchez-López (2015). Role of Y in the oxidation resistance of CrAlYN coatings. *Applied Surface Science* 353:504-511. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.06.099.

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de nuevos materiales en forma de recubrimientos con fines protectores mediante la técnica de magnetron sputtering. El desarrollo de estos recubrimientos contempla desde su diseño, síntesis, caracterización microestructural y química así como su validación para las aplicaciones previstas: lubricación, biomedicina y resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Este estudio profundiza en los mecanismos que ocurren a escala nanométrica y su relación con los efectos que producen a escala macroscópica, así como en las propiedades tribológicas y los procesos físico-químicos implicados en el desgaste y fricción.