



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE $TiAlPtN$,
FABRICADAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE EROSIÓN CATÓDICA ASISTIDA
POR PLASMAS SOBRE SUSTRATOS DE $CoCrMo$ Y SU POSIBLE USO COMO
BIO-MATERIALES

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:
M. en C. CARLOS EDUARDO CANTO ESCAMILLA

TUTOR PRINCIPAL
Dr. EDUARDO ANDRADE IBARRA, IFUNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTORAL
Dr. GUILLERMO CIRANO ESPINOSA GARCÍA, IFUNAM
Dra. BEATRIZ ELIZABETH FUENTES MADARIAGA, Facultad de Ciencias UNAM

MÉXICO, CDMX. OCTUBRE 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Contenido

Contenido	i
Agradecimientos	iv
Capítulo 1	1
Resumen.....	1
Abstract	1
Síntesis del proyecto	2
Introducción	3
Hipótesis.....	7
Objetivos y metas. General y particulares	8
Objetivo general	8
Objetivos y metas particulares.....	8
Capítulo 2	10
Características de los recubrimientos desarrollados	10
Recubrimientos cerámicos de los nitruros. Propiedades del TiN	13
Conceptos básicos sobre multicapas y estructuras micro-laminadas.....	14
Superficies y desgaste	17
Fricción y desgaste	18
Desgaste abrasivo y deformación de asperezas	19
Desgaste erosivo	20
Desgaste adhesivo.....	20
Desgaste por fatiga de la superficie y deslaminación	21
Desgaste corrosivo	22
Tensiones y deformaciones en superficies sometidas a cargas.....	23
Mecanismos tribológicos en superficies recubiertas	26
Mecanismos de fricción macromecánicos	27
Dureza de los recubrimientos	28
Grosor del recubrimiento.....	28
Rugosidad de las superficies	29
Escombros en la interfaz	29
Mecanismos de desgaste macromecánicos.....	30

Mecanismos tribológicos micromecánicos	32
Mecanismos triboquímicos	32
Capítulo 3	34
Características básicas de la técnica sputtering.....	34
Técnicas de análisis con el uso de un acelerador de partículas	39
Concepto de dureza en los materiales y algunos métodos para su determinación	41
Principios básicos sobre las medidas de corrosión electroquímica	42
Conceptos teóricos asociados al método de medición de la adhesión denominado como "rayado"	47
Conceptos teóricos asociados a la técnica de haz rasante.	49
Capítulo 4	56
Preparación de los sustratos de CoCrMo.....	56
Preparación del Fluido Corporal Simulado SBF.....	58
Preparación de la cámara de sputtering y depósito de las películas	60
Parámetros de depósito de las películas desarrolladas	63
Condiciones de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos. Nombre clave: "0 nm"	64
Condiciones de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 5 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave "71 nm"	65
Condiciones de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 10 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave "145 nm"	67
Condiciones de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 15 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave "201 nm"	69
Condiciones de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 20 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave "271 nm"	71
Condiciones de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 25 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave "337 nm"	72
Condiciones de depósito para la multicapa de TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 30 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave "383 nm"	74

Condiciones de depósito para la unicapa de TiAlPtN / CoCrMo. Nombre clave “Single”	75
Procedimiento experimental para determinar la composición elemental mediante las técnicas de análisis de materiales con haces de iones.....	76
Procedimiento experimental para las mediciones de micro – dureza compuesta.....	77
Procedimiento experimental para las pruebas de adherencia con el método de rayado.....	78
Procedimiento experimental para las mediciones de rugosidad y de espesor	80
Procedimiento experimental para las pruebas de difracción de rayos X	80
Procedimiento experimental para las pruebas de tribocorrosión	81
Procedimiento experimental para las pruebas de corrosión potenciodinámica	84
Capítulo 5	86
Resultados de las pruebas de composición elemental	86
Resultados de las pruebas de micro-dureza	100
Resultados de las pruebas de adherencia.....	101
Resultados de las pruebas de rugosidad.....	105
Resultados de las pruebas XRD	106
Resultados de las pruebas de tribocorrosión.....	108
Resultados de las pruebas de corrosión	115
Capítulo 6	120
Discusión	120
Capítulo 7	141
Conclusiones finales	141
Referencias.....	144

Agradecimientos

Quiero aprovechar éste espacio para agradecer a los miembros de mi comité tutorial, los Doctores Eduardo Andrade Ibarra, Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga y Guillermo Cirano Espinoza García por haberme apoyado durante toda la maestría y doctorado con sus consejos y guías, así como su amistad constante.

Agradezco a los sinodales de éste trabajo por su tiempo y sus opiniones con respecto a la tesis, las cuales mejoraron el contenido y forma. De igual manera, se agradece la ayuda del laboratorio de Materiales del CUCEI en la U. de G. y en particular a la Dr. Beatriz Alemón y al Dr. Martín Flores por el apoyo técnico y la asesoría brindadas en todas las etapas del proyecto.

El presente trabajo fue llevado a cabo gracias al apoyo de la beca de doctorado del CONACyT y a los proyectos DGAPA PAPIIT IN103312 e IN102015, estímulos económicos que permitieron la formación profesional del alumno.

A mi amada esposa, María Isabel Rosas Hernández. Eres mi razón de ser y por quien quiero luchar por siempre. Tú haces que mi vida esté llena de amor, esperanza y alegría. Me haces el hombre más feliz que existe. Por siempre tuyo.

Capítulo 1

Resumen

El presente trabajo busca determinar las condiciones de depósito más eficientes que permitan la producción de películas delgadas de TiAlPtN sobre sustratos de CoCrMo, de grado quirúrgico, mediante la técnica de sputtering asistido por plasmas, de modo que se obtengan las mejores propiedades de resistencia a la corrosión y a la tribocorrosión. Se depositaron diferentes series de películas con distintas concentraciones de platino en sus estructuras y en forma de unicapa y multicapa, obteniéndose resultados para las pruebas de microdureza compuesta, cristalinidad, adherencia por rayado, corrosión potenciodinámica y tribocorrosión que fueron función del grosor promedio de las capas de TiAlPtN. De las películas desarrolladas fue una con un grosor promedio de 145 nm para la capa de TiAlPtN en su estructura la que obtuvo los mejores resultados en conjunto, con una micro dureza Vickers de $354.27 \pm 14.24 \text{ Kg/mm}^2$, una densidad de corriente de corrosión de 40.2 nA/cm^2 para la corrosión potenciodinámica, una constante de Tafel anódica de 1276 mV/década y una constante de Tafel catódica de 225.8 mV/década, un volumen desplazado de $1029800 \mu\text{m}^3$ y un coeficiente de fricción dinámico medio de 1.059 ± 0.032 en la prueba de tribocorrosión, dichos resultados fueron similares o mejores a aquellos obtenidos para el sustrato.

Abstract

This work is intended for finding out the best deposition parameters that allow the production of thin TiAlPtN films deposited over a CoCrMo substrate, by using plasma assisted sputtering, in order to get the best corrosion and tribocorrosion resistance. Different series of samples were created, with different amounts of Pt in their structures and in a multilayer and single layer design, getting results in microhardness, XRD, adherence, potentiodynamic corrosion and tribocorrosion tests as functions of the TiAlPtN layer average thickness. From the films deposited, the one with an average thickness of 145 nm of the TiAlPtN was the one which had the best results, with a Vickers microhardness of $354.27 \pm 14.24 \text{ Kg/mm}^2$, a corrosion current density of 40.2 nA/cm^2 , an anodic Tafel constant of 1276 mV/decade and a cathodic Tafel constant of 225.8 mV/decade for the Potentiodynamic test; a worn out volume of $1029800 \mu\text{m}^3$ and a Kinetic Coefficient of Friction of 1.059 ± 0.032 in the tribocorrosion test.

Síntesis del proyecto

El proyecto busca desarrollar películas de TiAlN (tanto en la forma de unicapas como de multicapas), en las que se agregará diferentes concentraciones de platino (caracterizadas por el grosor promedio de las capas de TiAlPtN formadas), que puedan aplicarse como recubrimientos para prótesis internas de rodilla, con la finalidad de que dichos materiales mejoren la vida útil de las piezas finales y eviten el desprendimiento de agentes tóxicos dentro del organismo de los pacientes. Para poder llevar esta meta a cabo, se parte de la hipótesis de que la inclusión de átomos de platino en una película de TiAlN mejora sus propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste en un medio húmedo, reduciendo ligeramente su dureza; con esto en mente, se buscan los parámetros experimentales de depósito (mediante la técnica de erosión catódica también conocida como *sputtering* en inglés) que determinen las mejores propiedades tribológicas del material y controlarlas para que puedan ser reproducidas, desarrollándose un recubrimiento óptimo.

Para probar la hipótesis, se realizaron depósitos por erosión catódica de películas de TiAlPtN/TiAlN sobre sustratos de CoCrMo, con 6 diferentes grosores para las capas de TiAlPtN, para su posterior estudio, mediante distintas pruebas de caracterización de los materiales formados. La producción y el estudio de distintas series de muestras en las que las corrientes aplicadas a los magnetrones durante el depósito, la calidad del vacío y otros factores fueron variados permitió obtener las características ideales para cada película en términos de morfología, adherencia (en el sentido de que se fijen al sustrato) y la ausencia de defectos.

La caracterización de las películas creadas se llevó a cabo mediante diferentes tipos de pruebas, como lo son los experimentos de bombardeo con iones producidos con aceleradores de partículas (Retrodispersión de Rutherford (RBS) y Análisis por Reacciones Nucleares (NRA)) hechos para determinar la composición elemental del recubrimiento; también se llevaron a cabo pruebas de tribocorrosión para determinar la resistencia de las muestras al desgaste en medios corrosivos. Se realizaron pruebas de micro indentación para determinar la micro-dureza compuesta de los sistemas sustrato-película y observar su relación con el grosor de las capas de TiAlPtN en la estructura de las películas; lo que a su vez, traerá cambios en los mecanismos de desgaste presentes.

Se llevaron a cabo pruebas de corrosión potenciodinámicas en medios similares al plasma sanguíneo humano, para determinar el comportamiento de las películas ante el fenómeno de la corrosión y los cambios que sufran a través de la picadura de las superficies. También se llevaron a cabo pruebas de adherencia por rayado; micrografías de las superficies y pruebas de difracción de rayos X para observar las distintas propiedades de las películas desarrolladas.

Introducción

El desarrollo de materiales que se adapten a las necesidades modernas se ha convertido en uno de los retos principales de la llamada *Ciencia de Materiales*, para ello se han implementado diversas líneas de investigación con el fin de crear objetos que cumplan con los requerimientos de dureza, resistencia a la temperatura, al desgaste o a la corrosión, o bien, que satisfagan cualidades estéticas como el color o el brillo. Sin embargo, existen ocasiones en las que un material determinado posee un conjunto de cualidades idóneas para la situación en la que se le desea implementar, pero tiene otras que lo vuelven poco eficiente, ya sea por la vida útil de la pieza que se crearía con él o por el mantenimiento que se le requeriría dar.

La ciencia de materiales en países desarrollados ha dado origen a muchas industrias de alta tecnología, siendo la más representativa la de la microelectrónica, responsable de la producción de los chips electrónicos, discos duros (en los que los bajos coeficientes de fricción y la alta resistencia al desgaste son factores fundamentales para su óptimo desempeño) y circuitos integrados, entre otros, que son los componentes básicos de todos los aparatos electrónicos usados actualmente.

Otro campo que ha impactado el desarrollo de nuevos materiales es la producción de catalizadores que se usan en diferentes procesos industriales; quizás los catalizadores más conocidos son los que usan los automóviles para controlar las emisiones nocivas liberadas al medio ambiente. Sin embargo, existen ocasiones en las que un material determinado posee un conjunto de cualidades idóneas para la situación en la que se le desea implementar, pero tiene otras que lo vuelven poco eficiente, ya sea por la vida útil de la pieza que se crearía con él o por el mantenimiento que se le requeriría dar.

Es por este hecho que se han investigado diversas maneras en las que un material puede ser mejorado preservando, en lo posible, sus cualidades benéficas y reduciendo aquellas que puedan resultar contraproducentes; un método para realizar esto es recubrir al material que se desea mejorar con una película delgada que posea la resistencia deseada al medio con el que se enfrentará la pieza final. Un ejemplo de propiedades que se contraponen en materiales en volumen son la dureza y la tenacidad (como en aceros y otras aleaciones metálicas); debido a que un aumento en la dureza se asocia con una mejor resistencia al desgaste, según la ecuación de Arshad, sin embargo, la pérdida en la ductilidad y la tenacidad vuelven al material frágil. Es por lo anterior que se han desarrollado los recubrimientos y los tratamientos superficiales que endurecen solamente la parte que estará expuesta al desgaste sin modificar el núcleo que mantiene su ductilidad.

Un ejemplo de lo anterior son las herramientas de corte, tales como las brocas de acero el cual posee la dureza requerida para el trabajo pesado pero no la resistencia al calor o al desgaste por fricción, por lo que se suele recubrir a este tipo de implementos con una

película delgada de TiN la cual le permite resistir más al ambiente de trabajo otorgándole al objeto final la resistencia al desgaste de un cerámico y la elasticidad, resistencia al impacto y resistencia a la fractura del acero. Existen recubrimientos duros formados por nitruros, tales como el TiN, el CrN y el TiAlN, los cuales poseen propiedades mecánicas y tribológicas (es decir, de fricción, lubricación y desgaste) que son superiores al acero, por lo que son empleados para mejorar el desempeño y la vida útil de diversas herramientas de trabajo intenso; (1) sin embargo, se ha llegado al límite de la capacidad de aumentar la resistencia al desgaste de las películas en forma de unicapa, debido a que el incremento de los grosores conlleva a un desprendimiento de los recubrimientos, por efectos de tensiones residuales entre la película y el sustrato.

En los años noventa se descubrió que los recubrimientos en forma de multicapa poseen mejores propiedades tribológicas que sus contrapartes en unicapas (como lo son la resistencia al desgaste y a la fractura), en diferentes sistemas como en sistemas metal - cerámicos y cerámicos - cerámicos; (2) empleando las multicapas se pueden mezclar las cualidades de diferentes recubrimientos y materiales, mejorando el comportamiento general de la película, debido a las interacciones entre los diferentes componentes en las interfaces. Dichas interfaces impiden el desplazamiento de las dislocaciones, las cuales son las causantes de las deformaciones en los materiales; otras razones son que se impiden la propagación de las micro - grietas (responsables de las fracturas) y que se presenta una continua re - nucleación lo que contribuye a la disminución de los poros durante el depósito.

Una importante aplicación de nuevos materiales es el referente a las prótesis que deben colocarse dentro de pacientes con fracturas en cadera o rodillas, en este caso se busca que la prótesis tenga resistencia, flexibilidad y una larga vida útil, con el fin de no tener que operar al paciente de nuevo; las prótesis son fabricadas con algunos tipos de acero inoxidable, titanio, aleaciones de titanio-aluminio-vanadio, etc. Existen casos de artículos elaborados con polímeros que resisten un trato duro dentro del cuerpo pero que, eventualmente, liberan contaminantes al torrente sanguíneo lo cual puede producir enfermedades en el usuario.

Es por este hecho que se ha investigado diversas maneras en las que un material puede ser mejorado preservando, en lo posible, sus cualidades benéficas y reduciendo aquellas que puedan resultar contraproducentes; un método para realizar esto es recubrir al material que se desea mejorar con una *película delgada* que posea la resistencia deseada al medio con el que se enfrentará la pieza final. Un ejemplo de esto es el de una broca de acero que posee la dureza requerida para trabajo pesado, pero no la resistencia al calor o al desgaste por fricción, es por ello que se suele recubrir a este tipo de implementos con una película delgada de TiN la cual le permite resistir más al ambiente de trabajo y le da su característico color dorado.

De este modo, las películas delgadas pueden funcionar como recubrimiento brindándole protección al sustrato sin alterar las propiedades de este; las propias películas pueden ser mejoradas con la inclusión de nuevos elementos al compuesto, ejemplos de ello pueden verse en la siguiente referencia (3). Con esto en mente se han creado y mejorado varias técnicas que permitan el desarrollo de películas que cumplan con las expectativas del uso final que se le dará a la pieza completa. Una de las familias de técnicas más comunes es el *Depósito Químico de Vapores* (o *CVD* por sus siglas en inglés) el cual consiste en fabricar una película delgada sobre un sustrato mediante las reacciones que se producen entre varios gases dentro de una cámara de depósito. (4)

Otro de los métodos por el que se pueden generar películas delgadas es el denominado *sputtering* (cuya traducción adoptada comúnmente suele ser *espurreo* pero que se mantendrá en inglés o bajo el término *erosión catódica*) que consiste en la eyección de átomos de un material sólido debido al bombardeo de dicho material por partículas; los átomos eventualmente se depositan en el sustrato (pudiendo reaccionar con algún otro elemento antes) formando así la película delgada. (5)

Las películas que han sido depositados por técnicas del tipo Depósito Físico de Vapores (PVD por sus siglas en inglés), entre las que se incluye la erosión catódica, presentan una estructura microscópica columnar (lo que puede reducir su resistencia al desgaste) así como problemas de corrosión cuando son aplicados a prótesis; dichos problemas son atribuidos a la existencia de huecos y otros defectos (6)

Por estos métodos se logra producir una película sobre un sustrato, pero no siempre resulta fácil determinar los parámetros característicos de la película solamente por las condiciones bajo las que fue creada, es por ello que se requiere de un conjunto de análisis que permitan conocerlos. Es en este punto donde surge el objetivo de este trabajo el cual busca conocer la composición de diversas películas compuestas de diferentes elementos como son Pt, Ti, N y Al sobre sustratos de CoCrMo; a su vez, se busca determinar la estructura cristalina, la dureza, la resistencia al desgaste, y la resistencia a la corrosión de las películas estudiadas mediante los métodos de difracción de rayos X, indentación, el uso de tribómetros y perfilómetros que permitan describir la resistencia al desgaste para fuerzas aplicadas conocidas y pruebas de corrosión potenciodinámica.

El análisis de composición elemental se realiza mediante el uso de aceleradores de partículas (un acelerador del tipo Van de Graaff en este caso) los cuales son capaces de producir haces de diferentes iones con energía conocida y que pueden ser enfocados para impactar a un material. El producto de las técnicas de análisis que utilizan aceleradores (para éste trabajo fueron: Retro-dispersión de Rutherford o RBS por sus siglas en inglés, Retro-dispersión Elástica o EBS y Análisis de Reacciones Nucleares o NRA) es una gráfica de número de cuentas detectadas por energía, conocida como *espectro de energías*, que

puede analizarse mediante programas de computadora como el SIMNRA y el WINDF para conocer los perfiles de concentración, el grosor de la muestra estudiada y su densidad.

Las muestras fueron bombardeadas en el Acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del IFUNAM con un haz de deuterio de 1.4 MeV y con otro de partículas alfa de 2.0 MeV y fueron estudiados principalmente mediante la técnica RBS, se utilizó también la técnica NRA para corregir concentraciones de los elementos presentes en la muestra que generan reacciones nucleares y así tener una interpretación más general de la composición interna de cada una de las películas; la técnica EBS se empleó en el caso en el que se llegaron a dar reacciones elásticas entre los átomos de la muestra y los iones que la bombardeaban.

Utilizando la erosión catódica con cátodos con magnetrones desbalanceados pueden alcanzarse tasas de depósito del orden de micrómetros por minuto, sin embargo, las tensiones dentro del material aumentan con el espesor, volviendo inviables las películas muy gruesas cuando se forma una sola capa. La aplicación de multicapas permite el apilamiento de diversas películas diferentes (normalmente en un ciclo definido) obteniéndose grosores mayores y aprovechándose las diferentes propiedades plásticas y elásticas (como el módulo elástico y la resistencia a la fractura) de los distintos componentes; este tipo de películas permite reducir (y en algunos casos, eliminar) la estructura columnar presente en las unicapas, por lo que presentan un menor grado de porosidad que atraviese la totalidad del recubrimiento (ya que los poros y los defectos son interrumpidos por la nucleación constante de las interfaces), evitándose así, la presencia de caminos que permitan llegar a los agentes corrosivos hasta el sustrato.

Una de las razones para preferir a los métodos PVD, en comparación con los procesos electroquímicos, radica en que estos últimos, utilizados para depositar recubrimientos basados en cromo, cadmio y níquel, producen graves contaminaciones, debido a la alta toxicidad del cadmio y otros elementos pesados; por ello se han desarrollado diferentes alternativas entre las que se encuentra nuestra técnica de erosión catódica, sin embargo, existe la desventaja ya mencionada de que se pueden presentar tensiones residuales que pueden llevar a la fractura o separación del recubrimiento. Es por lo anterior que el intercalado de capas metálicas dúctiles, al momento de elaborar multicapas, resulta fundamental en la elaboración de recubrimientos cerámicos, como los manejados en el presente trabajo; además, dichas tensiones pueden llegar a ser disminuidas si se logra tener un mejor control sobre el bombardeo iónico, principal promotor de dichas tensiones.

Aunque existe una enorme cantidad de investigación realizada sobre los recubrimientos de TiAlN y TiN aplicados a prótesis internas (especialmente en caderas y rodillas) y el efecto que la tribocorrosión y el desgaste tienen sobre estas (7), (8), (9), (10), (11), así como las consecuencias que estos fenómenos acarrearán a la salud de los pacientes, no mucho se ha hecho, hasta mi conocimiento, acerca de la inclusión de platino en la matriz de estas películas. Por esto, nuestro trabajo busca determinar los cambios en las propiedades

tribológicas y de resistencia a la corrosión que esta inclusión causa y promover el uso de las nuevas películas diseñadas con platino como recubrimientos para prótesis en los que se presente el contacto metal - metal para tratar con esto de aumentar la vida útil de estos instrumentos, así como mejorar la calidad de vida de los pacientes con ellos.

Hipótesis

La hipótesis fundamental del proyecto se centra en la idea de que la inclusión de átomos de platino en la matriz de una película de TiAlN, reduce los efectos corrosivos de soluciones similares al plasma sanguíneo que aparecen en un material al que se le ha aplicado como recubrimiento dicha película; para determinar dicha resistencia a la corrosión, se realizarán experimentos de corrosión potenciodinámica en fluido corporal simulado tanto para las superficies recubiertas como para los sustratos solos.

La alteración de las propiedades del recubrimiento original incluye también la reducción en la dureza de la película delgada formada, la cual se espera sea proporcional a la concentración y distribución del platino dentro de la muestra. Se presupone también, que los distintos parámetros de depósito presentes en la técnica de erosión catódica (así como otros agregados por nuestro equipo, como lo son la rotación de la muestra para lograr la homogeneidad de los recubrimientos) influyen en la concentración y distribución de platino en toda la muestra y, por ende, en las propiedades físicas de resistencia a la corrosión y a la tribocorrosión que el recubrimiento exhibe.

Otra de las hipótesis establece que la inclusión de distintas concentraciones de platino en películas en la forma de multicapas de TiAlN/TiAl, altera los mecanismos de fricción y de desgaste que se presentan durante un contacto tribológico controlado; para comprobar dicha hipótesis se depositarán diferentes películas con grados distintos de platino, tanto en unicapa como en multicapa, y serán sometidos a pruebas de tribocorrosión con fluido corporal simulado a temperatura corporal controlada.

En especial, se busca determinar si el cambio en la corriente eléctrica entregada a los magnetrones y que produce el plasma dentro de la cámara de depósito, determina la adherencia de la película al sustrato (al menos en el caso de sustratos metálicos); para probar ésta idea se buscarán trabajar con diferentes corrientes hasta hallar una que produzca películas que no se desprendan y que permitan mantener el plasma encendido, estable y brillante.

Otra de nuestras hipótesis postula que los recubrimientos de TiAlN (tanto en unicapa como multicapa) mejoran la bio-compatibilidad de los recubrimientos y buscamos determinar si la inclusión del platino en la aleación altera dicha propiedad, en términos de la modificación de la densidad de corriente de corrosión y en la ausencia o modificación de las zonas de picadura que aparecen en los diagramas potenciodinámicos.

Una última hipótesis establece que el aumento del grosor de la capa de TiAlPtN altera la cristalinidad de los recubrimientos formados, disminuyéndola conforme el grosor aumenta, Para comprobar esto se llevarán a cabo pruebas de difracción con rayos X (*XRD* por sus siglas en inglés) a todas las muestras fabricadas y al sustrato de CoCrMo.

Objetivos y metas. General y particulares

Objetivo general

Nuestra investigación busca analizar el efecto de la influencia de la adición de platino en las películas de TiAlN usadas como recubrimientos de sustratos CoCrMo de grado quirúrgico, para observar si los nuevos recubrimientos formados mejoran el desempeño de prótesis de rodilla en medio similares y condiciones similares a las internas del cuerpo humano (utilizando fluido corporal simulado, SBF), sobre todo en situaciones de corrosión estática y durante el fenómeno de tribocorrosión. Para cumplir con este objetivo se desarrollarán series de muestras que cumplan con diferentes características con las que comparar. Primero se trabajará con muestras del sustrato sin recubrimientos, para luego crear diferentes series de muestras que constarán de recubrimientos (depositados por erosión catódica con magnetrones desbalanceados) de TiAlPtN/TiAlN sobre CoCrMo, tanto en unicapa como en multicapa, variando el grosor promedio de las capas de TiAlPtN presentes en cada una de ellas al modificar el tiempo de depósito para cada caso.

Objetivos y metas particulares

La investigación persigue diferentes metas y objetivos particulares, entre los que se encuentran la producción de películas de TiAlPtN/TiAlN sobre sustratos de CoCrMo de grado quirúrgico, con distintos grosores promedio de las capas de TiAlPtN y con los parámetros de depósito que permitan las mejores condiciones de adherencia y de acabado (es decir, la ausencia de ralladuras, contaminantes y porosidades)

Buscamos analizar las superficies de las muestras mediante las técnicas de origen nuclear (tales como RBS y NRA) haciendo uso de la infraestructura presente en el acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del Instituto de Física de la UNAM, con la finalidad de determinar la composición elemental de los recubrimientos desarrollados. Otro objetivo es el de realizar experimentos tribológicos para observar los cambios en la adherencia que el platino pueda añadir a las películas y la modificación de los mecanismos de desgaste presentes en un contacto tribológico controlado.

Por experiencia de lo que hemos observado en nuestros experimentos previos y lo reportado en diferentes referencias, sabemos que la inclusión del platino altera la dureza del material, para comprobar esto con nuestros recubrimientos, realizaremos pruebas de micro indentación para cuantificar la microdureza de los recubrimientos y del sustrato. Para

comparar los cambios en la dureza con cambios en la estructura cristalina de los recubrimientos, realizaremos pruebas de XRD.

Una vez que se hayan desarrollado las pruebas de corrosión estática y de tribocorrosión analizaremos las huellas del desgaste y los daños causados a las superficies mediante fotografías tomadas con el microscopio de barrido electrónico del IFUNAM y el uso de un perfilómetro.

Capítulo 2

Características de los recubrimientos desarrollados

Las propiedades de las películas depositadas dependen de diferentes factores, entre ellos:

- Química de la superficie del sustrato y su morfología
- Ambiente del depósito
- Técnica y parámetros del depósito
- Nucleación y crecimiento de la película
- Procesos posteriores al depósito

Par poder utilizar a las películas de manera sistemática estas deben de ser *caracterizadas*, se le denomina caracterización al conjunto de procesos mediante los cuales se determinan características o propiedades de un material en un modo definido y reproducible; los objetivos de caracterizar una película durante su desarrollo y producción son:

- Determinar el efecto que las variables del proceso tienen en las propiedades del material
- Establecer criterios de desempeño óptimos
- Monitorear la reproducibilidad del proceso y de los resultados
- Determinar la estabilidad y funcionalidad de la película

La caracterización, tanto de la película como del sustrato, puede consistir en diferentes tipos de pruebas, entre las que se encuentran:

- Composición elemental (en la superficie, en bulto, en trazas, la distribución y su variación respecto a la posición)
- Estado químico
- Estequiometría de los compuestos
- Estructura y micro – estructura (fase cristalográfica, orientación, tamaño de granos y defectos en la red cristalina)
- Morfología
- Propiedades físicas (densidad, grosor y área)
- Propiedades mecánicas (módulo de Young, resistencia a la fractura y al desgaste, dureza)
- Propiedades eléctricas (resistividad y constante dieléctrica)
- Propiedades ópticas
- Propiedades químicas (resistencia a la corrosión)

- Propiedades como barrera
- Comportamiento

Existen diferentes tipos de caracterización, entre ellos la *caracterización absoluta*, que implica obtener valores precisos como la composición elemental de la muestra, la *caracterización relativa* en la que se compara una propiedad con un valor de referencia, la *caracterización funcional* en la que se determinan los parámetros en términos del uso posterior que se le dará al objeto y, finalmente, la *caracterización del comportamiento* en donde se evalúa el desempeño del material producido.

Uno de los objetivos de este trabajo radica en determinar cómo las propiedades mecánicas, tribológicas y de resistencia a la corrosión son determinadas por los parámetros de producción de las películas que forman los recubrimientos, los cuales determinan las propiedades intrínsecas de los materiales y la microestructura de la película. Con la combinación sustrato - recubrimiento elegida, se puede controlar en cierta medida las propiedades deseadas al vigilar la formación de la microestructura y su morfología; estos factores se ven influidos por la dinámica del crecimiento de la película, principalmente, por la movilidad de los átomos huéspedes sobre el sustrato y por la tasa de depósito. Por ejemplo, una baja movilidad y una alta tasa conllevan a una película poco densa pues no se permite que los átomos llenen los huecos presentes por el efecto de sombreado.

En la técnica de depósito que manejada, el crecimiento de la película también se ve influenciado por las características del plasma y por la rugosidad del sustrato, así como su temperatura; si se obtiene un alto flujo de partículas energéticas hacia el sustrato, la movilidad de los átomos sobre la superficie se ve incrementada, lo que conlleva a recubrimientos densos, pero si dichas partículas son muy energéticas generarán imperfecciones, lo que conlleva a altos grados de tensión en la película final. Por otro lado, las condiciones del plasma son determinadas por las del depósito, es decir, la presión dentro de la cámara, la potencia de descarga, la polarización del sustrato y el campo magnético aplicado, ya que estos determinan la proporción de iones y las partículas que llegan hasta la superficie del sustrato; por ejemplo, un aumento en la presión obliga a que la energía con la que llegan las partículas se vea disminuida y un incremento en el voltaje aplicado al sustrato conlleva al aumento de la energía de los iones.

Los *parámetros de depósito* ya mencionados conllevan a las *características del plasma* determinando el confinamiento del mismo, su potencial, el número, la energía y las especies de los iones y el potencial del sustrato; todo lo anterior, acompañado con el tipo y espesor de las multicapas marcan la *dinámica del crecimiento de la película*, caracterizada por los fenómenos de nucleación, la movilidad de los átomos, el crecimiento de los granos, la tasa de depósito, la re nucleación y la reacción gas - metal. La dinámica del crecimiento de la película marca la pauta de la *microestructura* final del recubrimiento, determinada por

el tamaño de grano, la textura, la porosidad y la morfología; finalmente la microestructura es quien define las *propiedades del recubrimiento* tales como su dureza, su resistencia al desgaste y a la corrosión y su tenacidad.

Cuando se deposita mediante erosión catódica se arranca material de un blanco (que cumple las funciones de cátodo) mediante el intercambio de momento entre las partículas incidentes y los átomos de la superficie del blanco; la forma más fácil de producir este fenómeno es mediante una descarga gaseosa producida entre dos electrodos planos colocados dentro de una cámara evacuada de aire y llena con algún gas a una presión adecuada, de modo que al incrementarse la diferencia de potencial entre los electrodos se ioniza el gas y se produce un plasma. Se coloca un magnetrón de modo que el campo magnético sea producido frente al blanco, para hacer que los electrones sigan trayectorias helicoidales, pues esto incrementa la distancia recorrida y aumenta el número de partículas ionizadas, haciendo más eficiente el proceso.

Pese a lo anterior, la erosión catódica no produce un alto bombardeo de iones en la región cercana al sustrato, por lo que no puede producir recubrimientos de alta adherencia en la zona cercana a la superficie a menos que se incremente la temperatura; lo anterior se debe a que el plasma en esa zona es muy denso pero muy confinado, por lo que solo llega una ligera corriente iónica a la superficie. Este problema se resolvió mediante la implementación del llamado *magnetron desbalanceado*, con el que se fortalece al magnetron presente, desviando algunas líneas de campo hacia la superficie; esto obliga a que el plasma se modifique a través de las nuevas líneas de campo y se arrastren más iones hacia la superficie, modificando así el confinamiento del plasma, el cual se extiende hasta alcanzar el sustrato.

En general, en los recubrimientos depositados mediante PVD utilizando partículas de baja energía y con una temperatura del sustrato pequeña, presentan una baja difusión atómica, tanto superficial como volumétrica, por lo que se requiere de más energía para que las películas formadas obtengan una densidad óptima y se mejoren las propiedades mecánicas; dicha energía adicional debe de ser subministrada mediante un nuevo bombardeo al sustrato, aplicando un voltaje negativo. En el caso de la erosión catódica la energía subministrada puede provenir del flujo de iones incidentes sobre el sustrato una vez polarizado, también puede venir de la energía de los átomos que se están depositando o bien, por el flujo de partículas neutras energéticas que se generan cuando el blanco es un material pesado.

Cabe notar que el bombardeo densifica a la película, pero también causa tensiones compresivas, contrario a lo que podría creerse, dichas tensiones tienen un efecto positivo pues incrementan la dureza efectiva del material, pero también aumentan la posibilidad de que se desprenda el recubrimiento a medida que su grosor aumenta.

Recubrimientos cerámicos de los nitruros. Propiedades del TiN

De las películas utilizadas como recubrimientos, los nitruros son de los que tienen características a las que más ventajas se les saca en la industria, entre ellas está el hecho de que poseen el mayor punto de fusión después de los carburos, por ejemplo, los mono-nitruros de boro, titanio, circonio, hafnio y tantalio son en su mayoría refractarios y térmicamente estables, con un punto de fusión de alrededor de 3000 °C; el resto de nitruros se caracterizan, en su mayoría, por tener poca estabilidad a altas temperaturas. Los nitruros de tantalio y de hafnio tienen teóricamente la más alta densidad, mientras que los nitruros de tungsteno tienen la densidad más baja.

Las películas hechas de c-BN (nitruro de boro cúbico), Si₃N₄, AlN y CrN tienen muy alto calor específico comparado con los otros nitruros, también se ha observado que la conductividad térmica de los nitruros de metales de transición, se incrementa con la temperatura; por otro lado, el coeficiente de expansión térmica lineal es de moderado a bajo, excepto por el del nitruro de silicio y el de cromo que lo tienen muy bajo.

La mayoría de los nitruros poseen una microdureza moderada que varía entre 1000 y 2500 kgf/mm², el nitruro de boro es la excepción al poseer una dureza relativamente baja, aproximadamente de 200 kg/mm² para la estructura hexagonal, mientras que para la estructura cúbica tiene la segunda dureza más alta que existe, superado sólo por el diamante.

Los nitruros de Ti, Zr, Cr, Hf y Ta tienen moderada resistencia a la oxidación, mientras que los nitruros de V y Nb tienen una resistencia mecánica relativamente pobre. Los nitruros con mayor dureza tales como el nitruro de boro cúbico, Si₃N₄, TiN, ZrN, y HfN son los recubrimientos resistentes al desgaste más usados entre ese grupo.

De todos los nitruros mencionados, uno de los que son más usados como recubrimiento de herramientas es el TiN, el cual suele ser depositado como película por diversas técnicas entre las que se encuentran el sputtering y el CVD. Los recubrimientos hechos por CVD sobre herramientas como brocas les ha dado un color dorado característico, así como la habilidad de reducir el coeficiente de fricción al cortar metales; este tipo de recubrimientos logran también disminuir el mellado sobre las superficies en comparación con los recubrimientos de TiC.

Los recubrimientos de mono – nitruro de titanio proveen a las piezas (normalmente de acero suave) una gran resistencia al daño por deslizamiento entre superficies, lo que los hace una elección ideal cuando se maneja herramientas de corte de baja velocidad. Sin embargo, el uso principal de este tipo de películas es como componentes de multicapas, en donde se colocan en la parte superior y, en algunos casos, en capas intermedias; la función que desempeña la capa de TiN en la superficie es, por un lado estética, pues provee un

color dorado a la herramienta y, por otro lado, mecánica, al reducir la adherencia del recubrimiento con otros metales (12) (13) y (14), el mono – nitruro de titanio también puede ser usado como barrera de difusión, obsérvese la referencia (15).

El TiN posee una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, lo que posee una estabilidad química alta, tiene una densidad de 5.4 Kg/cm^3 , un módulo de Young de 600 GPa, un coeficiente de expansión térmica de $9.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y una temperatura de fusión de $2950 \text{ }^\circ\text{C}$; también es altamente resistente a la corrosión en ácidos fuertes y presenta un coeficiente de fricción, de 0.18 a 0.14 para una aleación de aluminio 6061 y 0.65 para el acero, consúltese la referencia (16). Otro uso importante para los recubrimientos de TiN se debe a su bio-compatibilidad por lo que se aplica para disminuir el rechazo de prótesis de aleaciones de cobalto.

El cambio en la orientación preferencial (111) hacia una mezcla de (111) y (311) vuelve más amarillo el color de recubrimientos de TiN depositados por chapeado iónico, refiérase a (17). La dureza y el color de los recubrimientos de TiN son fuertemente dependientes de su composición y las fases presentes, por lo que su color puede ser usado como un parámetro de control de calidad en los procesos de depósito.

En el sputtering el titanio es expulsado de su estado sólido usando una descarga de una mezcla de argón y nitrógeno sobre un sustrato calentado; las características físicas dependen del método empleado para la formación de la película. Para recubrimientos donde la proporción N/Ti sea menor que 1, se pueden observar dos casos, ya sea que la dureza aumente por arriba del valor típico de 2200 kg/mm^2 y llegue hasta $3500 \pm 500 \text{ kg/mm}^2$ o baje hasta un valor de $1500 \pm 500 \text{ kg/mm}^2$; cuando la proporción N/Ti es mayor que 1, todos los resultados presentan un decremento en los valores de la dureza que pueden ser tan bajos como 340 kg/mm^2 , la dureza máxima es obtenida cuando la proporción N/Ti se acerca a 1, pero pueden obtener una dureza por arriba de 1500 HV cuando son depositados a temperaturas del sustrato relativamente bajas de $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Conceptos básicos sobre multicapas y estructuras micro-laminadas

Un tipo de multicapas con las que se suele trabajar, es en el que las multicapas se forman una estructura micro - laminada, la cual se define como aquella formada por películas cuyo espesor mínimo es de un valor en el que una capa individual de átomos produce una diferencia en la resistencia o dureza de la estructura; esta clase de multicapas es la que se buscan producir para otorgarle a las prótesis, mejores cualidades de resistencia a menores costos.

Cuando se manejan unicapas a bajas temperaturas, ocurren deformaciones debidas al movimiento de las dislocaciones, en las que el flujo es determinado por la fricción de red (es decir, esfuerzos que superen la llamada *barrera de Peierls*, que se define como la

diferencia de energía entre una excitación centrada en un nodo y una centrada en un enlace) y la presencia de obstáculos como dislocaciones, impurezas y fronteras de grano; como las películas en forma de unicapa se caracterizan por su alta concentración de vacantes y dislocaciones, así como por sus pequeños tamaños de grano, todos estos factores impiden la producción de películas en forma de unicapa muy gruesas que puedan ser aplicadas como recubrimientos, de ahí nuestra elección por las multicapas. Existe un modelo para explicar la dependencia de la resistencia al desgaste con respecto al espesor de la película, dicho modelo involucra la curvación de las dislocaciones ancladas cerca de la superficie, tanto en la interfaz sustrato - película, como en la capa de óxido que se forma en la superficie; en este modelo, la dificultad para que se dé el movimiento de una dislocación es inversamente proporcional al espesor de la película y directamente proporcional al módulo elástico y al vector de Burgers (vector que representa la magnitud y la dirección de una distorsión en la red cristalina debida a una dislocación)

Cuando las temperaturas se incrementan, la difusión y el deslizamiento de las fronteras de grano se vuelven factores importantes, sin embargo, la morfología de dichos granos (ya sea columnar o equiaxial) afecta la forma en que la película responde bajo el sometimiento a un esfuerzo. En el caso de los recubrimientos depositados mediante la erosión catódica, se presentan fracturas en las películas de forma columnar, las cuales siguen trayectorias intergranulares pues las fronteras de grano son bastante débiles.

Existen diferentes mecanismos que describen la dureza y la tenacidad en los materiales micro - laminados, que están basados en los procesos de deformación de las multicapas; (18) en el llamado *Refuerzo de Orowan* el esfuerzo crítico para que se propague la dislocación es proporcional a la máxima curvatura de la dislocación. Dicho modelo indica que el esfuerzo de cedencia y el espesor de la película son inversamente proporcionales, agregando además el hecho de que la película se encuentra entre otro material, lo que produce una resistencia de las interfaces para el movimiento de las dislocaciones encerradas en el interior de la película.

Si la estructura micro - laminada es policristalina, existe otra resistencia al movimiento de las dislocaciones que se presenta por las fronteras de grano que producen un apilamiento de las dislocaciones, fenómeno conocido como refuerzo *Hall - Petch*, en el que el esfuerzo de cedencia es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del diámetro del grano.

La consecuencia del añadir titanio a un sustrato, mediante una película micro - laminada, consiste en que la presencia de este elemento ayuda a resistir la resistencia a la corrosión localizada debido a la formación de capas de óxido de titanio (de estructura cristalina FCC); (19) por esta razón, se suelen intercalar capas de titanio entre las de TiN, aunque no se ha logrado eliminar los efectos de corrosión por picadura, en parte porque el TiN aún presenta morfología columnar en sus granos y porque los líquidos ambientales (que forman electrolitos) pueden encontrar caminos para llegar al sustrato. Se han propuesto diferentes

métodos para evitar estos efectos del TiN, uno de ellos consiste en agregar aluminio a la aleación, así como controlar el bombardeo y la temperatura de la película para así modificar su morfología.

Pese a la amplia aplicación de los recubrimientos cerámicos en muchas partes de la industria, la resistencia al desgaste que pueden presentar se encuentra llegando a su límite y, al requerirse herramientas que corten más rápido y con más precisión, o discos duros que giren a mayor velocidad y permitan una mayor cantidad de almacenamiento de información, es necesario desarrollar métodos alternos de recubrimiento. Una respuesta a este problema es la aplicación de *multicapas*, las cuales consisten en series de capas colocadas una sobre la otra, en donde cada capa se compone de un compuesto determinado, se logra la adherencia necesaria entre cada una de las multicapas (de lo contrario, en las aplicaciones la pieza perdería efectividad) y se preservan las características de cada una de las capas constituyentes, brindándole al sustrato cualidades que no podría adquirir con un solo tipo de recubrimiento.

Este tipo de recubrimientos fueron propuestos por primera vez por J. Koehler, quien estableció una estructura laminar compuesta por dos metales en donde el primero poseía una línea de dislocación de alta energía, mientras que el segundo metal posee una línea de dislocación de baja energía; dicho arreglo resiste mejor a las dislocaciones y posee mayor plasticidad que los metales por separado.

La interacción de la interface entre cada componente de las multicapas es un factor determinante en el comportamiento del recubrimiento y que posee características diferentes a las de una de las capas que tenga el mismo espesor; estas interfaces impiden el desplazamiento de las dislocaciones (que permiten la deformación de los materiales) y bloquean la propagación de micro - grietas (responsables de la fractura de los cerámicos).

Las películas que contienen TiN, TiC y, a veces, carbonitruro de titanio, constituyen uno de los grupos más reconocidos para la creación de multicapas que funjan como recubrimientos de herramientas de corte; comúnmente, las multicapas constan de una capa superior de TiN que le proporciona un color dorado muy vistoso y que ayuda a reducir la adherencia en el proceso de corte y la interacción con otros metales. El TiC agrega al recubrimiento una alta resistencia al desgaste, mientras que la capa de TiCN provee una buena transición entre las dos ya mencionadas, por lo que se le suele utilizar como interfaz; las capas que componen a la multicapa son alternadas para reducir el tamaño de grano en la estructura y obtener una superficie más suave, con un aumento en la resistencia total del recubrimiento.

Otro grupo de recubrimientos en forma de multicapas son los que tienen aluminio como uno de sus componentes, en donde la secuencia más simple involucra una capa superior de este material seguida de una de TiC; las estructuras más complicadas requieren de multicapas en donde se les incluye capas de transición de alúmina. Existen recubrimientos

en lo que se presenta la alúmina en dos fases diferentes, en la parte superior en su fase kappa y en la parte inferior una alfa, separadas por capas de TiN y TiC; como la fase kappa es más suave que la alfa, tienen una estructura de grano más fina y menos micro – poros, la capa kappa tienen una mayor resistencia, mientras que la alfa soporta mejor el desgaste, así que estas características deben de tomarse en cuenta al momento de planificar el cómo se depositará la película.

El problema de las películas gruesas depositadas mediante las técnicas de *depósito físico de vapores* (o PVD por sus siglas en inglés) es que los esfuerzos residuales del recubrimiento crecen al aumentar el espesor, por lo que la adhesión al sustrato resulta ser muy baja; un modo de solucionar dicho problema es depositando multicapas en donde las componentes posean características físicas que funcionen como barreras en la propagación de grietas a través de todo el recubrimiento, un ejemplo de un esfuerzo de este tipo es el que se da en la referencia (20).

Todos los recubrimientos que han sido depositados mediante técnicas PVD poseen una micro - estructura de morfología columnar y exhiben casos de corrosión durante la aplicación, normalmente atribuidos a los huecos entre las columnas, los poros y otros defectos; estas características hacen que se presenten ataques por abrasión y corrosión cuando los recubrimientos entran en contacto con fibras duras y elementos corrosivos presentes, por ejemplo, en los plásticos. Es por lo anterior que se ha propuesto el uso de multicapas que eviten la presencia de la estructura columnar, ya que estos tienen un menor grado de porosidad en el recubrimiento entero, por lo que se evita la presencia de caminos por los que los agentes corrosivos puedan llegar al sustrato; esto es debido a que los poros y los defectos en las estructuras cristalinas son interrumpidos por la nucleación repetida de las interfaces entre sub – capas.

Superficies y desgaste

El comportamiento de un material depende, en gran medida, de la superficie del mismo, del área de contacto y del ambiente en el que el material va a desempeñarse (21), (22); en el caso de los materiales metálicos, cerámicos y cerámico – metálicos, las superficies se encuentran formadas por matrices de granos, los cuales varían en tamaño y fuerza de enlace dependiendo del método por el cual el material fue creado y los tratamientos que la superficie haya recibido (23), (24), (25). A las superficies se les suele aplicar tratamientos para mejorar sus propiedades, existen diversos métodos que cambian la estructura del material en general, como lo son el calentado, el templado o tratamientos mecánicos; de igual manera, existen tratamientos que alteran la química de la superficie como la carburación (26) o la nitruración (27), entre otros.

El recubrimiento de la superficie es otro tratamiento en el cual se coloca una película de otro material, que posea propiedades superiores a aquellas que se quieren mejorar en el

material original; sin embargo, algunos de los efectos físicos y químicos que llegan a darse pueden ser en detrimento de la calidad y desempeño del material, por ejemplo, la creación de tensiones en la interface entre el sustrato y la película depositada. Una investigación correcta debe de buscar disminuir los efectos perjudiciales y tratar de aumentar los benéficos cuando se diseña el recubrimiento que va a depositarse, teniendo en cuenta las condiciones en las que el material en conjunto se va a desempeñar.

Como se muestra en la Figura 1, toda superficie de un material se encuentra formada de diferentes capas que son causadas por factores externos como el maquinado, la formación de óxidos o el efecto de la temperatura; dependiendo del proceso por el cual se haya fabricado el material, puede existir una *capa trabajada* endurecida por trabajo y que forma la base del resto de las capas superficiales. Sobre la capa anterior se encuentra la conocida como *Capa de Beilby*, que consiste en una capa amorfa formada en la superficie de los metales debido al trabajo mecánico, al desgaste o al pulido mecánico. Encima de esta capa se encuentra una capa de óxido que se forma por mecanismo oxidativos que requieren del oxígeno del ambiente que rodea al material; finalmente, en la parte externa de la superficie, se encuentra una capa de elementos adsorbidos formada por los gases del ambiente que fueron condensados y adsorbidos en la superficie.

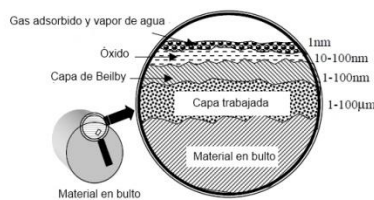


Figura 1 Grosos de las distintas superficies en un material

A la forma microscópica de la superficie se le denomina como su *topología*, la cual depende del proceso por el cual se formó la superficie, como la fundición, el forjado, el templeado, corte, abrasión o sputtering, entre otros; dicha superficie puede presentar diferentes asperezas y porosidades. La rugosidad de la superficie puede ser caracterizada por el perfil de la superficie, el cual es resultado de tres características: su rugosidad, su ondulación y los errores de forma.

Fricción y desgaste

La fricción y el desgaste (28) ocurren cuando dos superficies experimentan deslizamiento o rodamiento ante una carga; debido a que la fricción es uno de los principales mecanismos de disipación de energía y que el desgaste es la causa principal del desprendimiento de materiales, resulta importante estudiar ambos conceptos y diseñar a los materiales teniendo en cuenta a ambos.

La fricción es la resistencia al movimiento entre dos cuerpos en contacto; el grado de fricción es expresado como un coeficiente (CoF) el cual es la tasa entre la fuerza requerida para iniciar y mantener el movimiento relativo entre los cuerpos y la fuerza normal que presiona a los cuerpos entre sí. Se pueden considerar dos tipos de fricción: por *rodamiento* y por *deslizamiento*; en el caso del deslizamiento, la fricción entre las dos superficies que se deslizan se debe a los efectos combinados de la adhesión entre las partes planas de las superficies, el arado por las partículas desgastadas y las asperezas duras, y la deformación por aspereza. La fricción por rodamiento es un fenómeno depende de diversos factores, entre ellos el deslizamiento inconsistente durante el rodamiento y las pérdidas de energía por las deformaciones plástico – elásticas; este tipo de fenómeno causante de fricción suele clasificarse en dos tipos: uno en el que fuerzas tangenciales grandes son transmitidas y otro en el que dichas fuerzas transmitidas son pequeñas.

El desgaste es un proceso de remoción de material de una o las dos superficies sólidas que se encuentran en contacto sólido, esto ocurre cuando al menos dos superficies sólidas se encuentran en movimiento de desplazamiento o rodamiento entre sí. Aunque la tasa de desprendimiento de material suele ser lenta, dicho desprendimiento es continuo e ininterrumpido; dicho desprendimiento suele darse por diferentes mecanismos como se indica en la Figura 2.

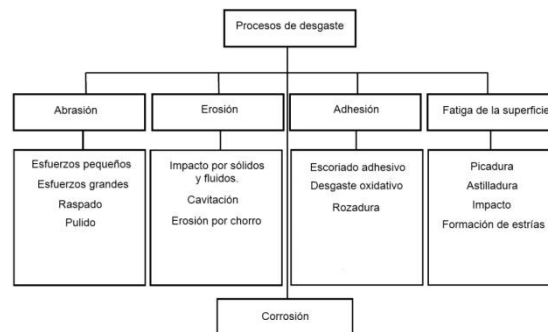


Figura 2 Procesos de desgaste y los fenómenos que los causan

Desgaste abrasivo y deformación de asperezas

El desgaste abrasivo sucede cuando el material es removido de una superficie por otro material más duro, dejando partículas duras de escoria entre las dos superficies; esto sucede bajo dos condiciones:

- 1.- Abrasión entre dos cuerpos: En este caso, una de las dos superficies que se deslizan es más dura que la otra.
- 2.- Abrasión entre tres cuerpos: En este caso, un tercer cuerpo, normalmente una partícula pequeña y más dura que las superficies, se desplaza entre dos superficies deslizantes suaves, desprendiendo material de ambas.

En el proceso de desgaste abrasivo las asperezas de una superficie dura presionan contra una superficie suave, presentándose un flujo plástico de la superficie suave alrededor de las asperezas; este fenómeno conlleva a la aparición de lo que se conoce como micro cortes y micro fracturas en el material cuando un movimiento tangencial es impuesto. Este tipo de desgaste puede ser reducido si se agregan lubricantes hidrodinámicos que permitan separar a las superficies y permitir la expulsión de cualquier partícula contaminante. Dependiendo de la geometría de la superficie dura y del grado de penetración, la remoción del material puede tomar diferentes formas como el arado, a la formación de cuñas o el corte.

El efecto de la deformación de asperezas se debe a la rugosidad y a la característica ondulatoria de las superficies en contacto; una colisión entre dos asperezas da como resultado la deformación plástica de una o las dos asperezas, llevando a la remoción de material en la zona donde las asperezas están formadas.

Desgaste erosivo

El desgaste erosivo se presenta a través del impacto de partículas sólidas, líquidas o gaseosas lo cual causa el desprendimiento de partículas de la superficie del material en cuestión; en el caso de la erosión por partículas sólidas ésta se da cuando una partícula sólida A impacta a una superficie B causando el desprendimiento en parte de la superficie B. Los efectos de este tipo de desgaste dependen de la composición y de la forma de las partículas incidentes, además de su velocidad y el ángulo de impacto, obsérvese la Figura 3. La erosión por cavitación ocurre cuando un sólido y un líquido se encuentran en movimiento relativo, ya que esto causa que el líquido se vuelva inestable y las burbujas que se forman impacten la superficie del sólido

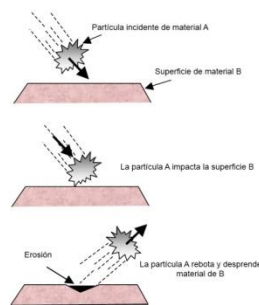


Figura 3 Proceso básico del desgaste por erosión

Desgaste adhesivo

En el desgaste adhesivo dos superficies se deslizan entre sí mientras se encuentran sometidas bajo presión y las uniones adhesivas de cada superficie encajan entre sí, véase la Figura 4; a medida de que se aplica la presión normal a las superficies, la presión local en

las asperezas se vuelve extremadamente alta. Cuando se supera un umbral de tensiones las asperezas se deforman plásticamente hasta que el área de contacto real aumenta lo suficiente como para soportar la carga aplicada; en la ausencia de lubricantes, las asperezas pueden soldarse en frío entre ellas o las uniones desgarrarse y formar nuevas uniones.

Este mecanismo de desgaste no sólo destruye las superficies que se están deslizando, sino que genera partículas de desgaste que pueden causar cavitación y llevar esto a la falla del material. El movimiento tangencial relativo de las superficies causa separación de las asperezas suaves, causándose la remoción del material.

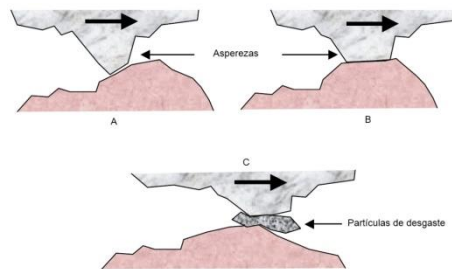


Figura 4 Producción de partículas desgastadas por medio de la erosión por adhesión

Desgaste por fatiga de la superficie y deslaminación

Si un metal es sometido a un movimiento periódico pueden presentarse tensiones en su superficie lo que llevará a la creación de fracturas debidas a la fatiga del material; todo esfuerzo repetitivo en superficies en contacto por rodamiento o deslizamiento pueden dar origen a la falla por fatiga. Estos efectos se basan principalmente en la acción de los esfuerzos sobre o por debajo de las superficies, sin necesidad de un contacto físico directo entre las superficies en consideración. La aparición de las fracturas se da debido a la presencia de cargas y descargas en la superficie del material, en un nivel de esfuerzos que puede soportar una vez, pero no si es repetido continuamente; la fatiga puede originar fracturas a gran escala o la liberación de material de la superficie.

En las zonas que se encuentran sometidas a una presión Hertziana y donde el área de contacto se ve muy reducida se crea un campo de tensiones por debajo del área de contacto; la máxima tensión cortante ocurre alrededor de un tercio de la longitud de contacto por debajo de la superficie, para el caso de contacto únicamente por rodamiento, y se mueve hacia la superficie a medida que se va presentando tracción.

Cuando dos superficies se deslizan una con otra la mayor cantidad de tensión se distribuye a una cierta distancia por debajo de la superficie causando micro fracturas; estas fracturas inician en los puntos en donde la tensión es mayor, como se muestra en la Figura 5. Debido a las imperfecciones dentro de los materiales, la posición exacta de la falla definitiva se ve influenciada por inclusiones, la presencia de poros, micro fracturas y otros factores. Para

que se presente el daño por fatiga se deben de dar un cierto número de ciclos de esfuerzos, por lo que es un tipo de daño que se espera para materiales que han estado en uso durante mucho tiempo.

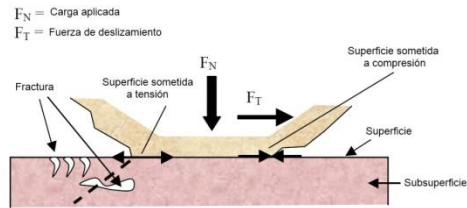


Figura 5 Mecanismos que conllevan al desgaste por fatiga

El desgaste por deslaminación es un tipo de desgaste por fatiga que se presenta en una escala microscópica durante el deslizamiento entre superficies cuando las asperezas de dichas superficies se deslizan, repetidamente, una sobre la otra; en estos casos se crean pequeñas fracturas por debajo de la superficie y no muy cerca de ella, debido al estado triaxial de la carga compresiva que existe en la zona cercana debajo del área de contacto. Las cargas y deformaciones posteriores causan que las fracturas se expandan, propaguen y unan con las fracturas cercanas; estas fracturas tienden a propagarse paralelamente a la superficie, lo que causa la deslaminación de capas delgadas desgastadas.

Desgaste corrosivo

En el caso del desgaste corrosivo, la interacción dinámica entre el ambiente y la superficie del material juega un papel significativo, mientras que, en el caso de la abrasión, la fatiga y la adhesión el mecanismo del desgaste puede ser explicado a través de tensiones sobre el material. En este tipo de desgaste las superficies primero reaccionan químicamente con el entorno y luego los productos de las reacciones se forman en las asperezas; después de esto, comienza una reducción de los productos de la corrosión debido a la formación de fracturas y a la abrasión en las zonas de contacto de los materiales.

El proceso anterior da como resultado un incremento en la reactividad de las asperezas debido a un aumento en la temperatura y a cambios en las propiedades mecánicas de las mismas. Por este tipo de fenómenos es por lo que se busca recubrir a los sustratos con un material que inhiba, en la medida de lo posible, tanto los efectos corrosivos como la liberación de material debida al desgaste. El rozamiento resulta en el incremento de la temperatura de la superficie y en la producción de fracturas superficiales las cuales favorecen la aparición de nuevas reacciones químicas; por su parte, las reacciones químicas vuelven al material más suave y débil por lo que se reduce su resistencia a la formación de nuevas fracturas y a la liberación de material desgastado.

En algunos casos el desgaste puede deberse a la inestabilidad química de los materiales, ejemplo de esto es lo que se presenta en las herramientas de corte de alta velocidad en las que se liberan partículas y aumenta la temperatura de la superficie. En ésta situación se pueden presentar dos tipos de desgaste, uno de ellos es el desgaste en solución debido a la disolución del material que conforma a la herramienta hacia las partículas desgastadas, el otro es la difusión de los componentes del material hacia las partículas, lo que lleva al debilitamiento del material y a su posterior falla

Tensiones y deformaciones en superficies sometidas a cargas

Durante los contactos tribológicos existen al menos dos superficies en movimiento relativo y en contacto entre sí, los fenómenos que surgen en el contacto se ven influenciados por la fuerza que mantiene unidas a las superficies; la fuerza normal y la forma de las superficies determina la presión de contacto que produce la carga en ambas superficies. La presión de contacto genera tensiones y deformaciones en el material en la zona cercana al contacto; en función de cómo los materiales responden a la carga se les clasifica como elásticos, plásticos o viscosos; aunque también existen materiales que combinan las características de varios tipos.

La deformación elástica se caracteriza por una relación lineal simple entre las tensiones y las deformaciones, además de ser reversible. En la deformación plástica, la relación entre tensión y esfuerzo es más compleja y la deformación persiste aún después de retirada la carga. En el caso de la deformación viscosa la fuerza viscosa es proporcional al gradiente de velocidad entre las superficies y es dependiente del tiempo al contrario de las otras dos deformaciones.

Cuando los niveles de tensión en el material exceden un valor crítico se produce una fractura, la cual puede estar causada por esfuerzos tensiles o de corte; la propagación de dicha fractura resulta en la creación y liberación de partículas de desgaste. Para entender mejor lo anterior véase la Figura 6.

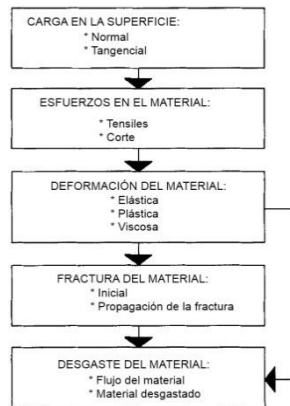


Figura 6 Esquema que muestra el proceso que sufre una superficie durante la carga.

Todas las superficies son rugosas y dicha rugosidad influye el contacto y las tensiones debajo de la superficie durante la carga en un material; dicha influencia depende de si las asperezas se deforman plástica o elásticamente. El modo en el que se deforman las asperezas también influye el área de contacto real y, con ello, a la fricción y al desgaste. Cuando las asperezas se deforman plásticamente la carga se relaciona de forma lineal con el área de contacto para cualquier distribución en la altura de las asperezas.

La influencia de la rugosidad de la superficie en los parámetros de contacto es pequeña si las asperezas se deforman plásticamente, lo que es el caso para la mayoría de superficies suaves. El promedio de la presión de contacto sobre todas las uniones de contacto aumenta como función de la rugosidad de la superficie hasta que, para superficies muy rugosas, alcanza un valor cercano al umbral de la tensión de las asperezas y la carga es soportada únicamente por unos cuantos puntos de contacto deformados plásticamente. Por su parte, la influencia de la rugosidad de la superficie en las tensiones del contacto es considerable cuando las superficies se comportan elásticamente.

Las tensiones térmicas se presentan en la superficie cuando un sustrato recubierto se encuentra en una temperatura diferente que la que tenía cuando se realizó el depósito. Las tensiones térmicas son resultado de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmicos del recubrimiento y del sustrato. El cambio en la temperatura puede ser originado por el medio ambiente o por el calor generado durante el rozamiento durante el contacto.

Las consecuencias térmicas y mecánicas del deslizamiento incluyen al calentamiento, la fricción, la deformación y el desgaste y se originan en el área real de contacto. Los efectos térmicos en el campo de tensiones resultan considerables y pueden ser reducidos al disminuir la difusividad térmica incrementando el módulo elástico de la capa superficial o diseñando el grosor de la película de modo que la interface se encuentre lejos del pozo del gradiente de temperatura máximo. También pueden reducirse al disminuir la carga aplicada o la velocidad de deslizamiento, disminuyéndose así el coeficiente de fricción y el

calentamiento por fricción. Por otro lado, el calentamiento durante el deslizamiento puede disminuir las tensiones térmicas si el depósito se realizó a temperaturas altas.

La disminución en las tensiones del recubrimiento puede lograrse al usar un recubrimiento más grueso o uno que tenga un módulo de elasticidad más bajo y una conductividad térmica más alta. El aumento del coeficiente de expansión térmica del recubrimiento produce esfuerzos tensiles menores, pero aumenta su deformación plástica. Por su parte, las propiedades del sustrato son de igual importancia, por lo que la reducción en las tensiones puede lograrse tanto en el recubrimiento como en el sustrato al reducir el coeficiente de expansión térmica y el módulo de elasticidad mientras que se incrementa la conductividad térmica del sustrato.

Por su parte, las tensiones intrínsecas son tensiones internas que se originan por el modo en el que se dio el crecimiento de la película. Para los recubrimientos depositados al vacío, dichas tensiones se deben al efecto acumulado de los defectos cristalográficos que se generan durante el depósito de la película. Para materiales suaves y con un bajo punto de fusión (como el aluminio) la difusión volumétrica tiende a relajar las tensiones internas y a prevenir su acumulación, aunque dicha difusión también puede promover la aparición de defectos. Para los materiales duros y con un alto punto de fusión (como el cromo) depositados a bajas temperaturas, las tensiones intrínsecas se acumulan y dominan a las tensiones térmicas

Este tipo de tensiones presentan esfuerzos asociados con diferentes defectos de la red cristalina creados por la deformación. Las tensiones intrínsecas en los recubrimientos duros depositados por técnicas del tipo PVD suelen ser compresivas y fuertemente dependientes de los parámetros del proceso de depósito, especialmente la energía de los iones que bombardean a la película en crecimiento. La creación de estos esfuerzos depende de la interacción de los iones incidentes del plasma y los del recubrimiento, cuya movilidad se encuentra restringida por su posición en el sustrato o en las capas anteriormente depositadas. Los iones o átomos del material erosionado ocupan sitios que normalmente serían muy pequeños para ellos, debido a su gran energía cinética.

Dichas tensiones están relacionadas con la microestructura por lo que son sensibles a las condiciones de depósito. Como se observa en la Figura 7, la temperatura absoluta con la que se deposita un material y la presión puede modificar la superficie del recubrimiento creado por sputtering. Los recubrimientos en la zona de transición (Zona T) tienen una estructura fibrosa con una superficie suave y altamente reflejante: en ésta región se forman una gran cantidad de tensiones intrínsecas.

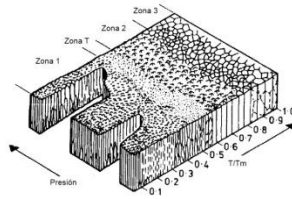


Figura 7 Esquema con las diferentes microestructuras de una superficie depositada por sputtering

En la zona 1 los recubrimientos se caracterizan por poseer una estructura que consiste en cristales afilados separados por fronteras abiertas y huecas; debido a lo anterior, la estructura no soporta tensiones y presenta una superficie rugosa y poco reflejante. Los recubrimientos en la zona 2 consisten en granos columnares separados por fronteras intercristalinas distintas y la capacidad de recuperación limita a los esfuerzos intrínsecos. La zona 3 se caracteriza por un rango de condiciones en donde la difusión volumétrica tiene un papel dominante en la estructura final del recubrimiento; en éstos casos se presenta la recrystalización si se acumulan suficientes esfuerzos en el recubrimiento durante el depósito. La recuperación y la recrystalización son los factores limitantes de las tensiones en éste caso.

En la Figura 8 se muestra una representación idealizada de la tensión total generada en una película delgada como función del parámetro de temperaturas T/T_m en la que se considera que la temperatura de depósito es más grande que la temperatura final medida y en la que el coeficiente de expansión térmico de la película es más grande que el del sustrato, de modo que se forman esfuerzos tensiles cuando el sustrato se enfría. A valores bajos del parámetro de temperaturas las tensiones intrínsecas dominan a las térmicas, mientras que sucede lo contrario para valores altos del parámetro. Cuando el parámetro excede el valor 0.25 (la zona 2) los procesos de recuperación entran en acción de modo que la componente intrínseca de la tensión se reduce.

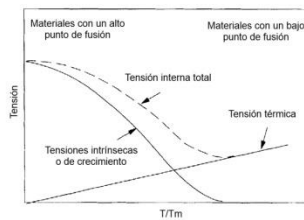


Figura 8 Contribuciones de las tensiones intrínsecas y térmicas dentro de un recubrimiento como función de T/T_m

Mecanismos tribológicos en superficies recubiertas

La tribología de un proceso que involucra el contacto entre dos superficies en movimiento relativo puede verse como un proceso de entrada y salida de información; la información de entrada conlleva la geometría del contacto, las propiedades del material basados en su

composición química y en la estructura de las diferentes partes involucradas así como del ambiente; de igual manera influyen los parámetros de entrada del tipo del tipo energéticos, tales como lo son la carga aplicada, la velocidad, la fuerza tangencial y la temperatura.

Los procesos tribológicos toman lugar cuando dos superficies en contacto se desplazan en un movimiento relativo entre ellas y ocurren cambios físicos o químicos en términos de la información de entrada. Los cambios causados por los procesos tribológicos involucran modificaciones en la geometría del contacto, así como en la composición de los materiales involucrados y resultan en efectos relacionados con la energía tales como la fricción, el desgaste, la velocidad, la temperatura y el comportamiento dinámico.

Los mecanismos tribológicos macromecánicos están relacionados con las distribuciones de tensiones y esfuerzos del contacto, las deformaciones plásticas y elásticas totales producidas y el proceso de formación de partículas desgastadas. Dichos procesos suelen estar en la escala desde un micrómetro hasta un milímetro.

Los mecanismos tribológicos micromecánicos se relacionan con las tensiones y esfuerzos al nivel de las asperezas, la generación de fracturas y su propagación, la liberación de material y la formación de una única partícula de desgaste. Estos fenómenos se encuentran en la escala de un nanómetro a un micrómetro.

Los efectos químicos suceden en la escala microscópica y se les refiere como mecanismos triboquímicos. La transferencia de material toma lugar tanto en la escala microscópica como macroscópica, pero es ésta última la que influencia a la fricción y al desgaste.

Mecanismos de fricción macromecánicos

Los mecanismos tribológicos macromecánicos describen los fenómenos de la fricción y el desgaste al considerar las distribuciones de tensiones y esfuerzos en todo el contacto, las deformaciones totales plásticas y elásticas que resultan, el proceso de formación de partículas desgastadas y su dinámica. En los contactos con una o dos superficies recubiertas, existen 4 parámetros que controlan el proceso de contacto tribológico y son:

- a) La relación de la dureza entre el recubrimiento y el sustrato
- b) El grosor del recubrimiento
- c) La rugosidad de la superficie
- d) El tamaño y la dureza de las partículas desgastadas.

La relación entre estos parámetros da origen a diversas condiciones de contacto caracterizadas por contactos tribológicos específicos. La Figura 9 muestra 12 contactos posibles cuando una esfera dura se desliza sobre una superficie recubierta.

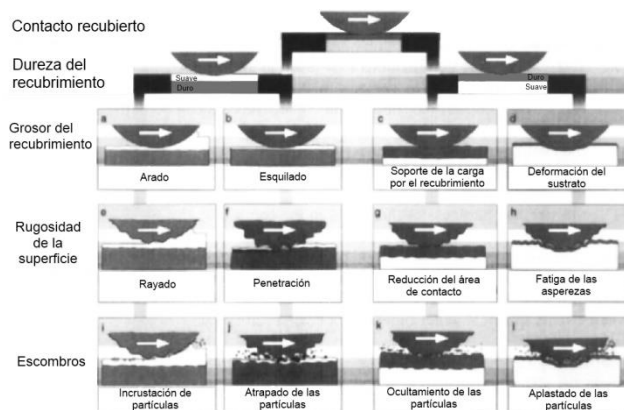


Figura 9 Mecanismos macromecánicos tribológicos en una superficie recubierta

Dureza de los recubrimientos

La dureza del recubrimiento y su relación con la del sustrato influyen en el comportamiento tribológico de la superficie. Cuando una esfera se desliza sobre una superficie plana la fuerza de fricción es, idealmente, el producto de la fuerza de corte y el área de contacto; a medida que el material de la superficie es más duro el área de contacto se reduce, pero se incrementa la fuerza de corte, por lo que el efecto sobre la fricción es muy pequeño. Un método para disminuir la fricción es depositar una película delgada y suave de modo que se reduzcan el área de contacto y la fuerza de corte interfacial.

Por su parte, un recubrimiento duro sobre un sustrato suave puede reducir la fricción al disminuir el efecto de arado, tanto en la macro escala como en la micro escala.

Grosor del recubrimiento

Esquilado. En este caso se considera una película delgada y suave depositada en un sustrato duro, con superficies poco rugosas y sin escombros presentes. El grosor del recubrimiento permite la reducción del efecto del arado, por lo que la fuerza de fricción se debe a la fuerza de corte y al área de contacto, los cuales son parámetros que se relacionan con las propiedades de deformación del sustrato.

Arado. El incremento de la fricción, para películas gruesas y suaves, con el aumento del grosor de la película por arriba de un umbral se debe por la disminución en la capacidad de carga de la superficie y el incremento debido al arado. El coeficiente de fricción aumenta tanto por las deformaciones plásticas como elásticas del recubrimiento y por el aumento en el área de contacto en la interfaz entre la esfera y la película, donde sucede el esquilado.

Deformación del sustrato. En este caso una esfera dura y pulida se desliza sobre un sustrato suave y pulido, cubierto por una película dura y cuya superficie no presenta escombros. La

mayor fuerza de corte en la interfaz de contacto que otorga la superficie dura, aumenta la fricción si no se forma una micro película entre la esfera y la superficie plana.

Soporte de la carga por parte del recubrimiento. Cuando el recubrimiento duro es grueso puede soportar parte de la carga, lo que reduce la deformación del sustrato y los efectos del arado y la histéresis de la fricción debidas al sustrato.

Rugosidad de las superficies

Rayado. Para recubrimientos suaves y gruesos la rugosidad del sustrato puede ignorarse si es mucho menor que el grosor de la película y ésta es lo suficientemente rígida para soportar la carga.

Penetración. Para películas suaves y delgadas en sustratos duros, la influencia de la rugosidad es considerable. La penetración de las asperezas a través de la película causará un incremento en la resistencia al corte y al arado del sustrato y de la esfera, aumentando la fricción.

Reducción del área de contacto y bloqueo entre las asperezas. Cuando una superficie rugosa se cubre por una película dura, la rugosidad de la superficie puede mantenerse o alterarse según el método de depósito. Cuando una esfera dura y rugosa se desliza sobre la superficie sólo se apoyará encima de unas pocas asperezas debido a la ausencia de grandes deformaciones plásticas o elásticas; por lo que el área de adhesión efectiva se ve altamente reducida.

Fatiga de las asperezas. Si una esfera dura se desliza sobre un recubrimiento duro y delgado que cubre a un sustrato suave aparecerán deformaciones plásticas y elásticas del sustrato.

Escombros en la interfaz

Incrustación de las partículas. Se trata del caso de partículas duras con diámetros mucho menores que el grosor de la película suave depositada en un sustrato duro. Las partículas no tienen mayor efecto sobre la fricción que está dominada por el efecto del arado.

Atrapado de las partículas. Se presenta para recubrimientos suaves en los que el diámetro de las partículas es similar o mayor que el grosor del recubrimiento y la rugosidad de la superficie, siendo el efecto en la fricción muy considerable. Si las partículas son más duras que el recubrimiento, pero más suaves que el sustrato es muy fácil que sean atrapadas por la rugosidad de la esfera o que se hundan en el recubrimiento y lo rayen.

Ocultamiento de las partículas. La introducción de partículas pequeñas en el contacto sobre superficies duras y rugosas no hace necesariamente más severo al mecanismo tribológico ya que las partículas pueden ocultarse en los valles de las superficies formados por las

asperezas, mientras que el fenómeno de fricción ocurre en la parte superior de las asperezas.

Aplastado de las partículas. Partículas más grandes que la rugosidad de las superficies que aparecen en la zona del contacto de dos superficies que tienen menos dureza que las superficies, por lo que son aplastadas y se producen escombros más pequeños y un incremento en la fricción.

Mecanismos de desgaste macromecánicos

Los mecanismos de desgaste macromecánicos pueden ser estudiados utilizando una representación esquemática similar a la empleada para los contactos tribológicos en la sección anterior. Los doce tipos de contactos diferentes pueden ser agrupados en ocho mecanismos de desgaste característicos, como se muestra en la Figura 10.

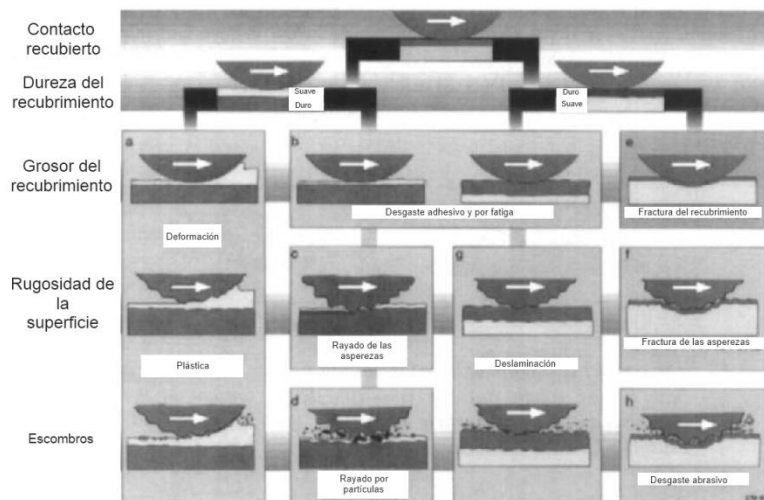


Figura 10 Mecanismos macromecánicos del desgaste para los contactos con superficies cubiertas

Deformación plástica. Cuando una esfera dura se desliza sobre un recubrimiento grueso y delgado, el cual es suficientemente duro para soportar la carga, aparece una ondulación en el recubrimiento. Si la superficie de la esfera es rugosa o si se introducen pequeños escombros en el contacto, las asperezas y los escombros atrapados ocasionarán la aparición de micro arado y micro ondulaciones en la ondulación principal.

Desgaste adhesivo y por fatiga. El desgaste adhesivo es típico de una esfera dura deslizando sobre un recubrimiento duro y grueso o en el caso de un recubrimiento delgado y suave sobre un sustrato grueso. La capacidad de carga de las películas suaves aumenta con la disminución de su grosor y los recubrimientos delgados son más resistentes al desgaste adhesivo debido a la reducción del área de contacto efectiva.

Rayado de las esperezas. En los contactos entre superficies rugosas y películas delgadas y suaves, el mecanismo de penetración de asperezas y el del arado son los dominantes. Las asperezas de la esfera cuando se mueve sobre un sustrato duro con una película suave, penetran el recubrimiento y se deslizan directamente sobre el sustrato. Si las asperezas son más duras que el sustrato, penetrarán también dentro de él produciendo ondulaciones por arado tanto en el sustrato como en el recubrimiento.

Rayado por partículas. Partículas duras de un grosor similar al del recubrimiento, así como la rugosidad de las superficies son incluidas en el contacto entre una esfera rugosa y un sustrato rugoso cubierto por una película suave y delgada. Las partículas son atrapadas entre las asperezas y causan micro arados tanto en el recubrimiento como en el sustrato, de forma similar a la penetración de las asperezas, con la diferencia de que las partículas pueden rodar en el contacto y tienen, en general, ángulos más agudos que los de las asperezas.

Fractura del recubrimiento. El aumento de las tensiones en el sustrato o en la interfaz a medida que el recubrimiento se deforma junto con la superficie del sustrato, puede ser mayor que la fuerza tensil o de corte del material, resultando en la nucleación de fracturas y su propagación. Si el sustrato es más duro puede resistir más carga antes de que se presente la fractura en el recubrimiento, debido al incremento en la capacidad de deflexión. -

Fractura de las asperezas. En el contacto entre una esfera dura y un recubrimiento duro, ambos con altos grados de rugosidad, existe una tendencia importante al trabado entre asperezas, con una alta fricción, al inicio del deslizamiento. Una gran cantidad de desgaste inicial sucederá con el rompimiento de los picos de las asperezas y la consecuente reducción de la rugosidad.

Deslaminación. Deslizamiento de una esfera dura y rugosa contra un recubrimiento duro y rugoso con una topografía de ángulos pequeños de las asperezas. El deslizamiento se da en las partes superiores de las asperezas en contacto, las cuales se deforman plásticamente. Estas tensiones causan dislocaciones, acumulación de dislocaciones y nucleación de fracturas en la zona cercana a la superficie.

Desgaste abrasivo. Este tipo de desgaste sucede con una esfera dura y rugosa que se desliza sobre un recubrimiento duro y rugoso, con partículas duras más grandes que la rugosidad de la superficie. Las partículas rayan ambas superficies y, como soportan parte de la carga, causan picos de presión concentrados en ambas superficies a medida que tratan de penetrarlas.

Mecanismos tribológicos micromecánicos

Los mecanismos micromecánicos consideran a las tensiones y esfuerzos al nivel de las asperezas, la generación y propagación de fracturas, liberación de material y la generación de una única partícula desgastada. Los mecanismos básicos para la formación y propagación de una fractura son el corte y la fractura.

Una forma de estudiar los mecanismos de desgaste micromecánicos es utilizar el concepto del acomodo de la velocidad, el cual se define como la manera en la cual la diferencia de velocidad de dos superficies en movimiento relativo se acomoda a través de la interfaz de contacto. El lugar para el acomodo de la velocidad puede ser en alguno de los sólidos, en el material intermedio o en la interfaz entre ellos, en donde el material entre ellos puede ser algún líquido, gas o escombros. Los mecanismos por los cuales la velocidad es acomodada son la elasticidad, la fractura, el corte o el rodamiento.

En el contacto con una superficie recubierta la situación se vuelve más complicada debido a que el número de sitios para el acomodo de la velocidad aumenta. Dicho acomodo también puede darse en la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento, dentro del recubrimiento y dentro de una película formada encima del recubrimiento.

La velocidad entre las dos superficies puede ser acomodada por la elasticidad de las superficies en contacto, cuando las superficies se adhieren fuertemente una a la otra y la carga tangencial aplicada es más pequeña que la necesaria para que se resbalen. En este caso las uniones no se rompen, pero la elasticidad permite pequeños movimientos. Con el incremento de las cargas tangenciales, aparecen grandes esfuerzos tensiles en la superficie que generan fracturas perpendiculares a la superficie. Dichas fracturas permiten el movimiento de fragmentos superficiales en una dirección tangencial sin cortar las uniones adheridas, obteniéndose una superficie en forma de sierra.

El corte en las uniones adheridas es la forma más común en la que las diferencias de velocidades entre las superficies se acomodan. Esto se presenta cuando la tensión de corte generada por la carga tangencial excede la fuerza de corte en la parte más débil de las uniones. En la deformación plástica de los sólidos, se presenta el corte continuo en el material produciéndose una forma nueva y permanente de la superficie.

Cuando existen partículas sueltas entre las superficies la diferencia de velocidad puede ser acomodada por el rodamiento de las partículas.

Mecanismos triboquímicos

Las reacciones químicas que se presentan en las superficies durante los contactos cambian la composición y las propiedades mecánicas de las capas externas de las superficies. Estos cambios tienen un gran efecto en la fricción y desgaste ya que dependen, en su mayoría, de

las propiedades superficiales en donde los fenómenos como el esquilado, la fractura, el bloqueo entre asperezas y el arado por escombros se presenta. Las reacciones químicas en las superficies dependen de las presiones locales y las temperaturas instantáneas, donde ambos factores pueden tomar valores muy altos.

Los mecanismos triboquímicos que han sido observados pueden ser divididos en dos tipos principales de fenómenos superficiales los cuales son:

- a) Formación de micropelículas delgadas sobre recubrimientos duros
- b) Oxidación de recubrimientos suaves

Formación de micropelículas delgadas sobre recubrimientos duros. Una consecuencia de la reducción del área de contacto efectiva y de la fuerza de corte en los casos de las películas suaves y delgadas depositadas sobre sustratos duros podría ser las poco favorables condiciones tribológicas cuando un recubrimiento duro se aplica sobre un sustrato suave.

Oxidación de recubrimientos suaves. En los ambientes con oxígeno se forman rápidamente capas delgadas de óxidos sobre las superficies; los óxidos formados pueden influir de diferentes maneras en las propiedades tribológicas.

Capítulo 3

Características básicas de la técnica sputtering

El sputtering es un proceso en donde átomos son eyectados de un material sólido debido al bombardeo de dicho blanco por iones incidentes; dicho fenómeno se lleva a cabo por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material, mediante colisiones.

El conjunto de iones incidentes genera una cascada de colisiones (un conjunto de colisiones, de energías muy cercanas entre ellas, inducidas por una partícula energética en un sólido) dentro del material, cuando una de estas cascadas recula y llega a la superficie del material con una energía mayor a la de amarre de la superficie se liberan átomos; si el material es suficientemente delgado, la cascada puede llegar hasta la parte final de dicho material haciendo que algunos átomos salgan por la parte trasera en vez de la superficie. A la tasa de átomos eyectados entre el número total de iones incidentes se le denomina *tasa de sputtering* y es determinada por la energía de amarre de la superficie del material, el ángulo de incidencia de los iones respecto a la superficie, la energía de incidencia y la orientación de las direcciones cristalinas presentes respecto a la superficie del material.

Las partículas que generan la colisión primaria pueden producirse de varias maneras, entre ellas están una fuente de iones, un plasma, un acelerador de partículas y una fuente radiactiva que emita partículas. Un modelo útil para describir el fenómeno del sputtering mediante el régimen de cascada, para materiales planos y amorfos es el llamado *Modelo analítico de Thompson*, basado en este modelo se desarrolló un algoritmo que simula el sputtering utilizando un tratamiento mecánico – cuántico, incluyendo la pérdida de los electrones para altas energías.

El gas para el sputtering puede ser uno inerte con un peso atómico similar al de las partículas que serán expelidas, sin embargo, si se desea que dichas partículas reaccionen con él, se coloca el gas necesario permitiendo la formación del compuesto ya sea en el sustrato, en el blanco o en la parte intermedia, cambiando los parámetros del sputtering.

Una ventaja importante del uso de este método de depósito es que inclusive los materiales que poseen un alto punto de fusión pueden ser depositados, y que las películas formadas mantienen una composición muy similar a la del material de donde proceden; las películas creadas mediante sputtering poseen una mejor adhesión al sustrato que las fabricadas por otras técnicas. Una de las desventajas principales del método consiste en que no se puede determinar con precisión a dónde van los átomos, lo que puede conllevar a la contaminación de la muestra y la aparición de impurezas.

Las fuentes para sputtering son normalmente magnetrones que emplean campos electromagnéticos muy grandes para atrapar los electrones cerca de la superficie del magnetrón, comúnmente llamada blanco; en este caso los electrones siguen un camino helicoidal alrededor de las líneas de campo magnético, generando más eventos de ionización con los átomos del gas, estas colisiones crean iones del gas que aumentan la tasa de depósito. Lo anterior implica que el plasma formado puede mantenerse a presiones más bajas y que, cómo los átomos expelidos son neutros, no son afectados por la trampa magnética y viajan sin ser afectados hasta el sustrato.

Existen varios tipos de sputtering, entre ellos están: a) el sputtering por haz de iones, el cual es un método en el que el blanco es externo a la fuente de iones, en este método se producen iones que son acelerados mediante una diferencia de potencial eléctrico al blanco, en el camino estos iones son neutralizados por los electrones provenientes de un filamento externo; b) sputtering reactivo, en el cual la película depositada se forma mediante una reacción química entre los átomos expelidos del blanco y un gas que se introduce a la cámara; c) depósito asistido por iones, donde el sustrato se expone a una segunda fuente de iones; d) sputtering de plasma de alta densidad; donde se crea un plasma de alta densidad afuera de la cámara que contienen al blanco y al sustrato y luego es introducido a ella (en vez de generarse mediante el blanco); e) sputtering por flujo de gas, el cual es un método que utiliza el principio del cátodo caliente para funcionar.

Las películas fabricadas por sputtering pueden presentar un crecimiento columnar encontrado, principalmente, en depósitos gruesos hechos en vacío, esto es dependiente del ángulo de incidencia del flujo de partículas que está depositándose, de la rugosidad de la superficie, de la temperatura de depósito y de la cantidad y energía de las partículas incidentes.

Históricamente, la teoría de transferencia de momento para explicar el sputtering físico fue la primera en postularse y, aunque trató de ser reemplazada por otras, prevalece debido a que es la que mejor explica ciertos efectos que incluyen: la dependencia de la *tasa de sputtering* (la proporción entre las partículas expelidas y el número de iones energéticos incidentes) con la masa, la energía y el ángulo de incidencia de las partículas bombardeantes, la presencia de un umbral de energía debajo del cual no sucede la erosión catódica sin importar el flujo de partículas incidentes; otro de los efectos reconocidos es que la mayoría de las partículas expulsadas poseen energías mucho mayores a las de los átomos evaporados térmicamente.

Otro fenómeno que se presenta es que los átomos eyectados de superficies mono cristalinas lo hacen en las direcciones predeterminadas por el cristal, otro fenómeno característico de la erosión catódica es que los átomos expulsados de una aleación no se depositan respecto a sus presiones relativas de vapor, como es el caso de la vaporización térmica; también se observa que no hay sputtering por electrones sin importar la temperatura. Todos estos

efectos son muy importantes para el crecimiento de las películas depositadas por esta técnica, particularmente en el régimen de bajas presiones en el que ninguna partícula es termalizada en su camino entre el blanco y el sustrato.

Debido al bombardeo a las superficies existen diferentes fenómenos que se presentan que conllevan a la modificación del blanco, dichos eventos incluyen la incorporación de las partículas incidentes en la película, la difusión preferencial y la generación de defectos en la red cristalina hasta llegar al punto de la amorfización de la superficie del blanco. La siguiente figura muestra los fenómenos que ocurren en la superficie y en la región cercana a la superficie del material, en este caso las partículas incidentes penetran físicamente en la superficie y los efectos de las colisiones se sienten en la zona cercana a la superficie; las partículas bombardeantes producen una cascada de colisiones generando una transferencia de una parte del momento a los átomos superficiales los cuales pueden ser expulsados. La mayor parte de la energía transmitida se manifiesta como calor en la superficie del blanco.

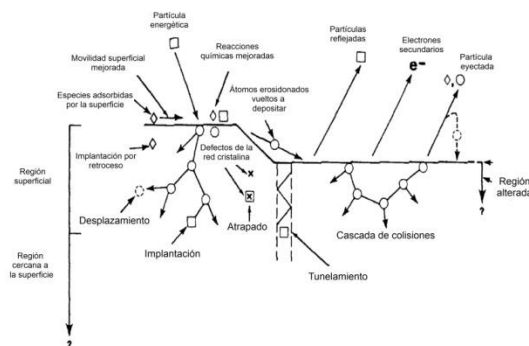


Figura 11 Fenómenos presentes cuando partículas incidentes energéticas impactan una superficie

Cuando el sputtering se realiza en una zona de baja presión ciertas partículas, altamente energéticas provenientes del medio gaseoso, así como las expelidas por el blanco, colisionan con la película en crecimiento, causando cambios en su desarrollo; a su vez, el bombardeo con partículas altamente energéticas puede causar la expulsión de partículas del blanco y un posterior depósito nuevamente en el blanco, lo que causa una disminución aparente de la tasa de sputtering. Cuando se realiza erosión catódica el blanco es, generalmente, enfriado para reducir la cantidad de calor radiante emitida y así poder depositar materiales con superficies térmicamente sensibles; de igual modo, dicho enfriamiento permite reducir la difusión dentro de la superficie del blanco, lo que afectaría a la composición de aleaciones.

La masa de las partículas incidentes es muy importante para los fenómenos de transferencia de ímpetu y de energía, por ejemplo, de las leyes de conservación, puede obtenerse que la energía transferida a las partículas del blanco E_T (considerando colisiones elásticas con esferas duras) está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{E_T}{E_I} = \frac{4M_T M_I \cos^2 \alpha}{(M_T + M_I)^2} \quad (1)$$

En donde M es la masa de las partículas, E su energía, α el ángulo de incidencia medido desde la línea que une a las partículas, el subíndice i es para la partícula incidente, mientras que el índice t es para el blanco. De esta expresión se observa que la mayor transferencia de energía se logra cuando la colisión es frontal y las masas son iguales, de ahí que se suelen usar elementos pesados para depositar átomos masivos; comúnmente se utiliza argón como gas inerte para el sputtering, debido a su bajo costo, sin embargo, se suele emplear mezclas de este gas con nitrógeno cuando se desea realizar depósito reactivo por erosión catódica.

Un factor muy importante durante el proceso de depósito por sputtering es la ya mencionada tasa de sputtering, la cual depende del enlace químico del átomo del blanco, así como de la energía transferida mediante las colisiones; en general, la mayoría de estos valores son menores a 1, inclusive para energías de bombardeo de varios cientos de electronVolts, indicándose así que se requiere de una gran cantidad de energía para eyectar los átomos, haciendo al proceso, en este aspecto, menos eficiente que la vaporización térmica. Cuando el bombardeo no es normal a la superficie, la tasa de sputtering aumenta a un máximo y luego disminuye rápidamente a medida que las partículas incidentes son reflejadas por la superficie del blanco; a este fenómeno se le denomina como efecto del ángulo de incidencia.

Si no se presenta difusión de las partículas incidentes, cada capa de átomos debe de ser removida de la superficie antes que la siguiente capa sea sometida al sputtering; esto significa que el flujo de átomos eyectados tiene la misma composición que en el blanco, aunque, a todo instante, la superficie del blanco se ve enriquecida con el material con menor tasa de depósito. En los casos en los que la mezcla del blanco es de materiales que tienen masas o tasas de sputtering significativamente diferentes, la composición de las películas formada puede ser diferente a la del blanco.

Debido a que muchos compuestos poseen enlaces químicos que son más fuertes que los de los elementos que los conforman y, por ende, tienen una tasa de sputtering más baja, cuando se realiza erosión catódica a materiales formados por compuestos, se eyectan preferentemente los componentes más volátiles de la molécula, por lo que la superficie se ve enriquecida por el elemento más volátil; generalmente un poco de las especies más volátiles se pierden en el trayecto entre el blanco y el sustrato, lo que lleva a una pérdida de la estequiometría en la película depositada en comparación con el blanco. Cuando se hace sputtering a blancos que están compuestos por materiales con electronegatividades muy diferentes, se pueden producir iones negativos que se alejan del blanco catódico e impactan con una alta energía a la película en crecimiento causando sputtering en la misma; para

evitar este tipo de problemas se suele colocar al sustrato en una posición fuera del eje y se le aplica una diferencia de potencial negativo que repela a los iones.

Cuando los átomos son eyectados de una superficie plana, elemental, homogénea y amorfa, utilizando un bombardeo con partículas de alta energía e incidencia casi normal, las partículas obtenidas mediante la erosión catódica salen con una distribución cosenoidal, como se muestra en la imagen; de modo que una superficie sometida a sputtering puede tratarse como una serie de fuentes puntuales de vaporización y ya que se suele generar sputtering de áreas grandes, el flujo de depósito en un punto del sustrato es muy grande en comparación a la evaporación en vacío, donde la distribución angular es típicamente pequeña.

La forma más común de realizar el sputtering es la que se basa en un plasma, en donde se utilizan sus iones positivos para ser acelerados hacia el blanco que se encuentra en un potencial negativo con respecto al plasma, cumpliendo la función de partículas incidentes altamente energéticas; a bajas presiones, los iones llegan a la superficie del blanco con una energía dada por la caída de potencial entre la superficie y el punto en el campo eléctrico donde el ion es formado. A más altas presiones, el ion sufre colisiones físicas e intercambios de carga, por lo que se presenta todo un espectro de las partículas que inciden en la superficie; normalmente la corriente en el circuito del cátodo se utiliza como una medida de la densidad de corriente o la potencia en el blanco, sin embargo dicha medida sólo es relativa pues no distingue entre el bombardeo con iones positivos y la emisión de electrones secundarios, además de que no toma en cuenta el flujo de partículas neutras debido al intercambio de carga.

Continuando con nuestra descripción de sputtering con corriente directa, centramos nuestra atención en el sputtering que utiliza cátodos con magnetrón; a diferencia de las dos configuraciones anteriormente mencionada, en la que los electrones eyectados del cátodo son acelerados alejándose de éste y no se usan eficientemente para sostener la descarga, en el caso del uso de un cátodo con magnetrón, la aplicación de un campo magnético obliga a los electrones a permanecer cerca de la superficie del blanco en trayectorias cerradas, manteniéndose así la descarga. El alto flujo de electrones crea una gran densidad de plasma cerca de la superficie del blanco, lo que aumenta el número de iones que pueden emplearse para la erosión catódica.

La fuente magnetrón más común es el magnetrón plano en el que el camino de erosión es un círculo o un círculo deformado en una superficie plana; este tipo de magnetrón es muy práctico ya que el camino cerrado puede generarse fácilmente sobre cualquier superficie de revolución como un cátodo en forma de cilindro hueco, en el que se puede contener más electrones realizando una configuración adecuada. La configuración de magnetrón plano genera una fuente de vaporización que consiste en dos líneas paralelas, mientras que en el

cilindro hueco el flujo proviene de todas direcciones, por lo que se le emplea para depositar sobre objetos tridimensionales colocándolos sobre el eje del cilindro.

La alta densidad del plasma en la región cercana al cátodo a bajas presiones permite que una mayor cantidad de iones pueda ser acelerada del plasma al blanco sin pérdidas de energía debidas a colisiones; esto permite una mayor tasa de sputtering con un potencial menor en el blanco que la que se obtiene para la configuración del diodo en corriente directa. Esta configuración también permite trabajar con presiones menores a 5mTorr (en donde prácticamente no hay efectos de termalización) así como a presiones mayores, por lo que es muy versátil y permite adaptarla a distintas condiciones de trabajo.

Una de las desventajas del uso del magnetron plano es que la densidad del plasma no es uniforme en la superficie del blanco, por lo que el patrón de depósito depende de la posición del sustrato con respecto al blanco; esto implica que el uso de los blancos no es uniforme, haciendo que el uso del blanco no sea total antes de que necesite ser reemplazado. Una forma de aumentar la densidad del plasma en la cercanía del blanco es con el uso de filamentos que inyecten electrones, aumentando la tasa de sputtering y permitiendo que la presión de trabajo pueda ser disminuida.

El confinamiento del plasma a la región cercana a la superficie del blanco tiene el problema de que no está disponible para activar gases reactivos cercanos al sustrato para realizar erosión catódica reactiva; esta desventaja puede ser superada al aplicar un voltaje en radio frecuencia al cátodo, junto con el potencial en corriente directa, esto produce un plasma auxiliar en la zona cercana a la superficie del sustrato. Alternativamente, pueden usarse magnetrones desbalanceados en los que las configuraciones permitan que algunos electrones salgan de la zona cercana al cátodo y activen al plasma cercano al sustrato, con el inconveniente de que, como el flujo de electrones no es constante, la densidad del plasma en esa zona tampoco lo será.

Técnicas de análisis con el uso de un acelerador de partículas

Un acelerador de partículas es un instrumento que permite generar un haz monoenergético, de energía conocida y controlada, de iones (protones, deuterones, y partículas alfa entre otros), en donde pueden determinarse, a elección del usuario, el tipo de ion a manejar, la intensidad del haz y el ángulo de incidencia sobre la muestra a bombardear por el haz.

Existen diversos tipos de experimentos que pueden realizarse con un acelerador de partículas para el análisis de materiales, pero la gran mayoría siguen un arreglo similar al mostrado en la siguiente figura, en donde se indica la configuración geométrica de los elementos básicos para estos análisis; todas estas variables son conocidas experimentalmente o requieren ser deducidas por algún programa de computadora, pero

resulta fundamental poder determinarlas para interpretar los espectros de energía resultantes y, así, conocer la composición de los materiales. En la figura, una película delgada (en general un blanco, también puede tratarse de un blanco grueso) se encuentra colocada sobre un sustrato (que es el medio que sostiene la película a analizar); la película posee un espesor t (el cual es uno de los parámetros que se busca determinar en el experimento) y densidad atómica N (también a determinar)

El blanco es irradiado con un número C de partículas provenientes de un haz que incide perpendicularmente a la muestra (o bien con un ángulo conocido determinado según la configuración geométrica deseada); las partículas son detectadas mediante un detector colocado a un ángulo θ respecto a la perpendicular a la superficie del material, subtendiendo un ángulo sólido $\Delta\Omega$. Con el detector se pueden determinar el número H de partículas producidas por el bombardeo y además la energía (cinética) de estas. Para saber más sobre los arreglos experimentales en este tipo de técnicas puede ver la siguiente referencia (29).

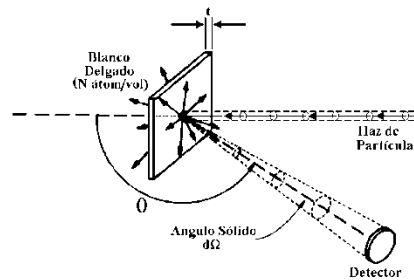


Figura 12 Esquema de un arreglo experimental para las técnicas de análisis de materiales mediante el uso de aceleradores

Al bombardear un material con un haz de partículas ligeras (Hidrógeno o Helio) de alta energía (varios MeV) van a interactuar con los núcleos de los átomos que integran dicho material; el proceso más probable es que sean dispersadas elásticamente. Mientras más masivo es el núcleo del átomo con el que interactuaron, mayor será la fracción de su energía cinética que conserven; es posible deducir la masa del núcleo con el que chocó una partícula del haz del acelerador, simplemente conociendo su energía inicial y el ángulo al que es dispersada.

Núcleos más masivos rebotarán a las partículas del haz con mayor energía, de esta manera es posible, a partir del espectro de energía de las partículas del haz dispersadas elásticamente en el material, conocer la composición elemental del material. Mientras más grande sea el ángulo de dispersión, mayor será la diferencia de la energía del ion dispersado por dos masas distintas, de ahí que usualmente en esta técnica el detector de partículas dispersadas se ubica a un ángulo grande (165°), de dónde deriva el término de Retro-dispersión.

La dispersión de Rutherford, se refiere al caso de una dispersión puramente electrostática y se puede calcular exactamente, sin necesidad de medirla, en la práctica, es necesario incluir los datos que incluyen también la interacción nuclear.

Una combinación de estos conceptos con el conocimiento de cómo interactúan las partículas del haz, antes y después de ser dispersadas, con el medio en el que se mueven, permite determinar, a partir del espectro de energía medido de las partículas dispersadas, las concentraciones porcentuales de los elementos que forman las superficies de los materiales analizados como función de la profundidad.

Concepto de dureza en los materiales y algunos métodos para su determinación

Se puede definir a la dureza como la *resistencia que presenta un cuerpo a la deformación plástica local*, esta es una propiedad muy compleja y, realmente, la deformación a la que se hace referencia es una mezcla de las características plásticas y elásticas del material; es por lo anterior que la deformación está relacionada con diversos factores, como son: el tipo de enlace atómico presente en el material, el esfuerzo en estos enlaces así como el alcance de los mismos, la densidad atómica, la dirección de aplicación de la carga, la presencia y las características de los defectos y las dislocaciones y, finalmente, el método experimental empleado para determinar la dureza.

Existen diferentes formas para medir la dureza de un material. Los procesos que requieren del desgaste buscan rayar la superficie del material y determinan la dureza en términos de si un material puede o no rayar a otro; por otro lado, los procesos de indentación hunden a algún elemento del que se le conoce sus características geométricas, en la superficie del material al que se le determinará la dureza, mediante el estudio de la huella que deja en la superficie y el conocimiento de la presión aplicada se busca determinar a la dureza.

Uno de los métodos más utilizados es el de Vickers en el cual se indenta mediante una pirámide de cuatro caras de diamante, siendo la profundidad de la marca de indentación aproximadamente un séptimo del largo de la diagonal del diamante; si se le denomina como d al promedio de los largos de las diagonales de la indentación, entonces puede definirse a la dureza Vickers como:

$$H_V = \frac{(F) \cdot (1.854)}{d^2} \quad (2)$$

Existen ciertas cuestiones que deben de tomarse en cuenta cuando se realiza un proceso de indentación, por ejemplo, cuando se indenta sobre una muestra de silicio se realiza un ciclo entero de penetración y retirado del indentador (que en este caso consideramos como puntiagudo); sin embargo, si se grafica la carga respecto a la profundidad, se observa una discontinuidad en el ciclo, lo cual se presenta para las direcciones [100], [110] y [111], este

proceso de histéresis se debe a que se genera un cambio de fase por la presión, pasando de la forma de diamante cúbico a una estructura delgada y más densa del tipo b.

Cuando se mide la dureza de un recubrimiento, puede darse el caso de que el indentador penetre toda la película y también perfora un poco del sustrato, entonces la dureza medida no es la de la película H_f si no la dureza compuesta por el sustrato y el recubrimiento H_C ; para conocer la dureza del recubrimiento se debe de saber, por otra medición, la del sustrato H_s y hacer uso de la siguiente expresión:

$$H_f = H_s + \frac{H_C - H_s}{2C_{1,2} \left(\frac{t}{D}\right) - C_{1,2}^2 \left(\frac{t}{D}\right)^2} \quad (3)$$

En donde t es el grosor de la película, D es la profundidad del indentador, C_1 es una constante igual al seno cuadrado de 22 grados para recubrimientos más suaves que el sustrato, mientras que C_2 es una constante igual a dos veces el seno cuadrado de 11 grados, usado para materiales más duros que el sustrato.

Principios básicos sobre las medidas de corrosión electroquímica

La corrosión de las superficies como las que hemos estado desarrollando ha sido investigada ampliamente en diferentes fuentes (30), (31), (32), (33), pero poco ha sido trabajado con respecto a los diferentes efectos que puedan tener los cambios en la concentración del platino, sobre la protección del sustrato; es por esto que, para organizar de mejor manera los fundamentos de la investigación se presenta aquí un breve resumen sobre la teoría acerca de la corrosión en los metales.

En los materiales metálicos (véase (34), (35)) la corrosión se presenta a través de reacciones electroquímicas en la interface entre el metal y el medio electrolítico; este fenómeno ocurre a una tasa determinada por el equilibrio entre dos reacciones electroquímicas opuestas. La primera de estas reacciones es la anódica, en la cual una especie metálica se oxida liberando electrones a la solución que lo rodea; la otra es la reacción catódica en la que la solución es reducida, extrayendo electrones de la superficie metálica. Cuando estas dos reacciones se encuentran en equilibrio, el flujo de electrones de cada reacción se ve balanceado y deja de aparecer una corriente neta.

La Figura 13 muestra un esquema del proceso. El eje vertical representa la diferencia de potencial eléctrico, mientras que el eje horizontal indica el logaritmo natural de la corriente medida en la celda de corrosión; en la figura se muestran los valores teóricos para la corriente anódica y catódica como líneas rectas, mientras que la línea curvada representa a la corriente total medida en la celda. El punto en donde se cruzan las rectas es el valor del potencial eléctrico para el que las corrientes cambian de signo y pasan de ser anódicas a

catódicas o viceversa; a este valor del potencial se le conoce como *potencial de corrosión* E_{corr} .

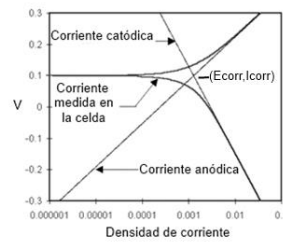


Figura 13 Corriente eléctrica en función del voltaje aplicado a una celda durante un experimento potenciodinámico

El potencial de equilibrio asumido por el metal en la ausencia de conexiones eléctricas conectadas a él es conocido como el Potencial a Circuito Abierto E_{OC} y su medición conforma el primer paso en todo experimento de medición electroquímica; es de vital importancia la medición de dicho potencial de modo que se le permita a la celda electroquímica llegar a un estado estable, es decir, que las distintas reacciones de corrosión hayan alcanzado una tasa constante.

El valor de la corriente de corrosión, ya sea anódica o catódica, cuando el potencial es E_{OC} es denominada la densidad de corriente de corrosión i_{corr} , el cual es un valor que puede utilizarse para determinar la tasa de corrosión del material. Sin embargo, la corriente de corrosión no puede medirse directamente, pero puede aproximarse indirectamente usando técnicas electroquímicas; en todo sistema real, la corriente de corrosión y la tasa de corrosión son funciones de diversas variables del sistema, como el tipo de metal, la composición de la solución, la temperatura, el movimiento de la solución y la historia de la superficie, entre otras.

Ya que muchos metales forman capas de óxidos sobre sus superficies durante la corrosión, la capa de óxido juega un papel importante en el desempeño de la superficie metálica, ya que puede funcionar como una capa protectora, haciendo que el metal tienda a pasivarse. Cuando regiones locales de la capa protectora se rompen, se presenta la corrosión del metal en el área expuesta, mediante un fenómeno al que se le denomina *corrosión por picadura*.

En un estudio electroquímico, se coloca una superficie de metal con un área expuesta pequeña (comúnmente de unos cuantos centímetros cuadrados) como modelo del metal en el sistema de corrosión. La muestra metálica es sumergida en una solución que sea típica del ambiente al que se enfrentará el metal en sus condiciones de aplicación; también se agregan electrodos adicionales en la solución los cuales formarán, junto con el metal, una celda electroquímica. Dichos electrodos son conectados a un potencióstato cuyo objetivo es administrar diferencias de potencial entre los electrodos y registrar las corrientes producidas dentro de la celda como función de ello; aunque también puede utilizarse

corrientes controladas haciendo uso de un galvanostato y registrando los cambios en el potencial.

Con la excepción de las mediciones de circuito abierto como función del tiempo, del ruido electroquímico o de la corrosión galvánica, se emplea al modo potencioestático para alterar el proceso de corrosión en equilibrio. Se le denomina como polarización de la muestra al proceso de alejar el potencial de la superficie metálica del valor E_{corr} mediante el uso del potencioestato; es durante dicha polarización que se registra la corriente de respuesta producida entre los electrodos para modelar el comportamiento del material ante el fenómeno de la corrosión.

Si se emplea al potencioestato para alejar el potencial de la muestra a la región anódica (hacia valores mayores que el potencial de corrosión, es decir la parte superior de la Figura 13) se incrementa la tasa de las reacciones anódicas, lo que conlleva una disminución de las reacciones catódicas; ya que las reacciones anódicas y catódicas ya no están balanceadas, fluirá una corriente neta del circuito (positiva por convención) electrónico hacia la superficie metálica. Sin embargo, el efecto de las reacciones catódicas sigue siendo importante y se requiere de potenciales mucho mayores que el potencial de corrosión para hacer despreciable a dicho efecto. Pasa el efecto opuesto si se toman valores del potencial mucho menores que el de corrosión, dominando ahora las corrientes catódicas.

En algunos casos (véase el sustrato de CoCrMo más adelante), al variar el potencial, el metal puede pasivarse y luego promoverse la corrosión por picadura. Este fenómeno debe de tomarse en cuenta al diseñarse el experimento de corrosión para que se incluyan los valores de potencial necesarios, de modo que pueda observarse el comportamiento completo del material.

En la mayoría de los casos puede estimarse el valor de la corriente de corrosión utilizando la información del voltaje como función de la corriente; para esto se miden las curvas del logaritmo de la corriente de corrosión como función del potencial suministrado, en intervalos de, por lo menos, medio Volt alrededor del potencial de corrosión, para luego ajustar a dicha curva en términos de un modelo teórico del proceso de corrosión, como se muestra en (35). En el modelo más simple se asume que las tasas de los procesos anódicos y catódicos son controladas por la cinética de las reacciones de transferencia electrónicas hacia la superficie metálica.

Se conoce como la corriente de intercambio a la tasa a la cual las especies oxidadas y reducidas transfieren electrones con los electrodos; en otras palabras, la densidad de corriente de intercambio es la tasa de las reacciones en el potencial reversible en el que las reacciones se encuentran en equilibrio. Cuando el mecanismo dominante involucra la transferencia de un único electrón se tiene que:

$$i = nFke^{\pm\alpha F\frac{\Delta V}{RT}} \quad (4)$$

En donde i es la densidad de corriente medida, cuyas unidades son A/m^2 , n simboliza el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, k la constante de Boltzmann, R la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta, ΔV es el voltaje aplicado en función del potencial de corrosión y α es el coeficiente de transferencia de carga cuyo valor está entre 0 y 1. A la ecuación anterior se le denomina como *ecuación de Tafel*. Cuando la reacción electroquímica se da como dos medias reacciones en dos electrodos diferentes, la ecuación de Tafel debe de aplicarse por separado en cada electrodo y se asume que la reacción en reversa es despreciable en comparación con la reacción hacia adelante y la ecuación anterior puede adaptarse como:

$$\Delta V = \frac{kT}{q\alpha} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (5)$$

Con q el valor de la carga del electrón e i_0 la densidad de corriente de intercambio. La ecuación anterior puede ser reescrita para obtener a la corriente como función del potencial eléctrico y asignando valores a las constantes:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{2.3(E-E^*)}{\beta}\right) \quad (6)$$

Con E el potencial en el electrodo, E^* el potencial de equilibrio (constante para cada reacción) y β la constante de Tafel de la reacción (medida en Volts / década). Ya que la ecuación de Tafel describe el comportamiento para una única reacción, se debe de aplicar para la corriente catódica y anódica para luego sumar los resultados y obtener la ecuación conocida como Butler – Volmer.

$$i = i_{corr} \left(\exp\left(\frac{2.3(E-E_{corr})}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{-2.3(E-E_{corr})}{\beta_c}\right) \right) \quad (7)$$

Con i_{corr} la densidad de corriente de corrosión y β_a y β_c las constantes de Tafel para las reacciones anódica y catódica, respectivamente. Esta ecuación predice que la corriente será cero cuando el potencial sea igual al potencial de corrosión; en las zonas cercanas al potencial de corrosión, ambas corrientes juegan un papel importante y a medida que el potencial en el electrodo tiende a mas infinito o a menos infinito uno de los dos términos exponenciales domina al otro, lo que en la gráfica de voltaje contra el logaritmo de la densidad de corriente se vuelve una línea recta.

En la mayoría de los casos, las complicaciones listadas anteriormente ocasionan una falta de linealidad en el diagrama de Tafel; los resultados obtenidos en las zonas no lineales del diagrama deben de ser usado con reservas. El análisis clásico de Tafel se realiza extrapolando las partes lineales de la gráfica del logaritmo de la densidad de corriente

contra el potencial (obsérvese la Figura 13) El valor de cualquiera de las dos corrientes en el punto de intersección es el valor estimado de i_{corr} . Desafortunadamente, la mayoría de los sistemas reales no ofrecen una zona lineal lo suficientemente grande como para hacer un análisis como el explicado, por lo que los datos experimentales deben de someterse a un ajuste vía software de la ecuación de Butler – Volmer, variando los parámetros de i_{corr} , E_{corr} , β_a y β_c , tal y como se realizó en este proyecto.

La ecuación de Butler – Volmer puede ser simplificada si los valores del potencial se restringen a aquellos cercanos al potencial de corrosión, de modo que puedan expandirse las funciones exponenciales en términos de una serie de Taylor y conservar sólo los primeros términos; con lo que se obtiene la ecuación de Stern – Geary:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (8)$$

En donde R_p es la llamada resistencia de polarización y es igual a la pendiente de la parte lineal en la región cercana al potencial en corrosión de las gráficas de logaritmo de densidad de corriente contra potencial.

En los experimentos de corrosión se desea conocer el valor de la tasa de corrosión (con unidades de milímetros por año) empleando la corriente de corrosión; para esto se modela el fenómeno de corrosión suponiendo que se presenta una reacción de disolución electrolítica de una especie S, como se expresa a continuación:



Utilizando la relación entre el flujo de corriente y la masa dada por la ley de Faraday:

$$Q = nFM \quad (10)$$

En donde Q es la carga que resulta de la reacción de la especie S, n el número de electrones transferido por molécula de la especie S, F es la constante de Faraday (96486.7 C/mol) y M es el número de moles que participan en la reacción. Usando el concepto de peso equivalente (la masa de la especie S que reacciona con un C de carga, para una especie atómica) EW y usando a la masa W de S que ha reaccionado, tenemos que:

$$W = \frac{EW(Q)}{F} \quad (11)$$

Para el caso de una aleación que sufre de una disolución uniforme, el peso equivalente es el promedio pesado de los pesos equivalentes de los componentes de la aleación; en donde la fracción molar es usada como el factor de peso en el promedio. Para pasar de la pérdida de masa a la tasa de corrosión CR , se requiere conocer la densidad del material corroído ρ , y el

área expuesta a la corrosión A . Partiendo de la definición de la densidad volumétrica y de la corriente eléctrica, se puede sustituir en la ecuación anterior para obtener:

$$CR = \frac{I_{corr}(EW)(K)}{\rho A} \quad (12)$$

En donde CR es la tasa de corrosión medida en mm/año, I_{corr} es la corriente de corrosión medida en A, EW el peso equivalente medido en g/equivalente, ρ se mide en g/cm^3 , el área expuesta en cm^2 y la constante K vale $3272 \frac{mm}{A(cm)(año)}$.

Conceptos teóricos asociados al método de medición de la adhesión denominado como “rayado”

En una prueba de adherencia por rayado (36) una punta de un tribómetro es desplazada sobre la superficie de un espécimen aplicando una carga que incrementa linealmente hasta que ocurre una falla del recubrimiento a una carga crítica L_{Ci} . En éste tipo de pruebas se registran la fuerza normal F_z y la fuerza tangencial F_x , así como el coeficiente de fricción CoF y la fuerza de fricción F_f productos de la interacción entre la punta y la superficie en cuestión. Los eventos en los que falla el recubrimiento son examinados por un microscopio electrónico.

La carga crítica es función de distintos parámetros, entre los que se encuentran: la adhesión entre el sustrato y el recubrimiento, el radio de la punta del tribómetro, la tasa de incremento de la carga, las propiedades mecánicas tanto del sustrato como del recubrimiento, el grosor del recubrimiento, los esfuerzos residuales dentro del recubrimiento, el tamaño y la distribución de defectos en la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato y la fricción entre la punta y el recubrimiento.

Cuando los esfuerzos son lo suficientemente grandes, se comienzan a formar grietas en los sitios donde existen defectos, ya sea en el recubrimiento o en la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato; la propagación de dichas grietas lleva a la falla del recubrimiento el cual puede presentarse de dos modos: El *Fallo Cohesivo* el cual se presenta por fallos tensiles que aparecen detrás de la punta (por la aparición de grietas a través del recubrimiento) y el *Fallo Adhesivo* el cual es debido a los esfuerzos compresivos que separan al recubrimiento del sustrato ya sea por agrietamiento y levantamiento (abolladura) o por la separación completa (astillamiento).

Los tipos de daño que pueden causar el fallo cohesivo son: *Fracturamiento Tensil Quebradizo*, en el cual se producen micro fracturas anidadas que están abiertas en la dirección del rayado, pueden ser rectas (Grietas Chevron) o semi circulares (Arco Tensil) y se forman detrás de la punta. *Fracturamiento Hertz*, se trata de una serie de micro fracturas en forma de onda que se forma dentro de la huella de rayado causadas por la onda mecánica producida por la interacción entre la superficie y la punta. *Fracturas conformales*, son

micro fracturas que se forman cuando el recubrimiento trata de conformarse a la onda de rayado, se encuentran abiertas en la dirección opuesta a la del movimiento de la punta. En la siguiente figura se muestra un esquema con los tipos de daño que pueden causar el fallo cohesivo de los recubrimientos.

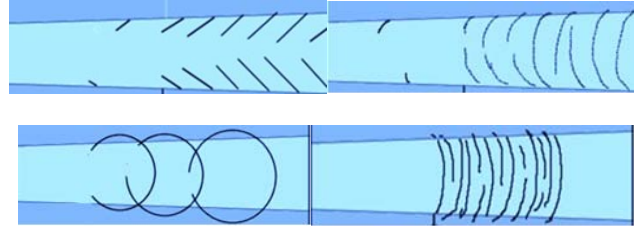


Figura 14 Daños que causan el fallo cohesivo. (Superior izquierda) *Grietas Chevron*, (superior derecha) *Arcos Tensiles*, (inferior izquierda) *Fracturamiento Hertz* (inferior derecha) *Fracturas Conformales*

Por su parte, los tipos de daño que pueden causar el fallo adhesivo son: *Astillamiento*, en el cual se forman regiones redondeadas de remoción del recubrimiento que se extienden lateralmente desde los bordes de la huella de rayado; *Abolladura*, en éste caso se forman abolladuras delante de la punta apareciendo huecos de amplitud irregular y con forma de arco que se abren en la dirección opuesta a la del rayado. *Cuña*, es causado por una región deslaminada que se encaja hacia adelante para separar al recubrimiento, se muestra como espaciamientos anulares que se extienden más allá de los bordes de la huella de rayado; *Recuperación*, se conforma por regiones de recubrimiento desprendido sobre uno o ambos bordes de la huella de rayado, es producida por regiones de recuperación elástica detrás de la punta y por la deformación plástica del sustrato. *Desprendimiento Amplio*, se conforma de grandes regiones del recubrimiento desprendidas y son más comunes para recubrimientos con baja adherencia. En la siguiente figura se muestra un esquema con los tipos de daños para el fallo adhesivo.

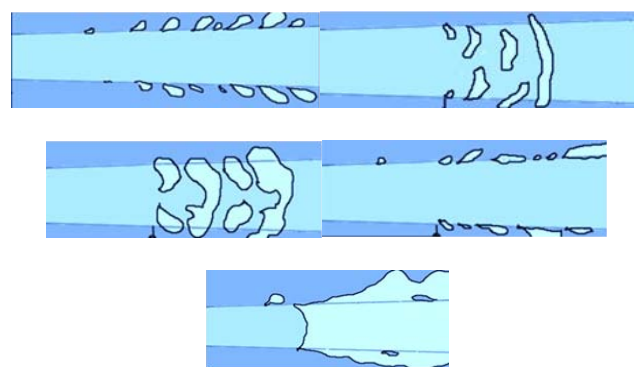


Figura 15 Daños que causan fallo adhesivo. (Superior izquierda) *Astillamiento*, (superior derecha) *Abolladura*, (en medio a la izquierda) *Cuña*, (en medio a la derecha) *Recuperación* y (abajo) *Desprendimiento Amplio*

Los mecanismos para la falla de los recubrimientos se encuentran ampliamente relacionados con la dureza del sustrato y la del recubrimiento; en el caso de un sustrato suave y un recubrimiento suave se presenta la deformación plástica del recubrimiento y del

sustrato lo que produce fracturas tensiles y conformales junto con abolladuras en el recubrimiento. En el caso de un sustrato duro y un recubrimiento suave se da la deformación plástica del recubrimiento y la aparición de fracturas conformales, seguidas del astillamiento y fallas por abolladuras en el recubrimiento a medida que el sustrato se agrieta.

En el caso de un recubrimiento duro y un sustrato suave aparecen grietas tensiles y de Hertz en el recubrimiento a medida que comienzan a surgir astillas a medida que el sustrato se deforma. Para sustratos duros y recubrimientos duros aparecen fracturas tensiles y astillas en los recubrimientos.

En el modelo de B. Ollivier y A. Matthews (37) se utiliza la fuerza normal aplicada para describir el rayado en términos del esfuerzo de cizalla crítico del recubrimiento τ_C :

$$\tau_C = \frac{L_C}{\pi a_C \sqrt{R^2 - a_C^2}} \quad (13)$$

En donde L_C es la carga crítica y a_C es el radio de contacto en la carga crítica y R es el radio de la punta.

P. J. Burnett y D. S. Rickerby (38) proponen un modelo en el que las fuerzas que causan la remoción del recubrimiento consisten de tres componentes: un esfuerzo de indentación elástico – plástico, un esfuerzo interno y una fuerza tangencial. Con esto en mente se puede obtener la siguiente expresión para la carga crítica:

$$L_C = \frac{\pi d_C^2}{8} \left\{ \frac{2E_C W}{t} \right\}^{1/2} \quad (14)$$

En donde W es el trabajo de adhesión y d_C es el ancho de la huella de rayado en la carga crítica, E_C es el módulo de Young del recubrimiento y t es el grosor de la película.

Conceptos teóricos asociados a la técnica de haz rasante.

Los efectos de la difracción se observan cuando la radiación electromagnética incide en estructuras periódicas en las que las variaciones geométricas sean de la escala de la longitud de onda de la radiación empleada. Las distancias interatómicas en cristales y moléculas se encuentran en el rango entre 0.15 nm y 0.4 nm lo que se equipara a la longitud de onda de los rayos X con energías menores a los 10 keV. Debido a su periodicidad, se presentan los fenómenos de interferencia destructiva y constructiva en los cristales cuando son expuestos a los rayos X (39).

Cuando los fotones de los rayos X inciden sobre un material se pueden presentar tres tipos de interacción. En la primera, pueden liberarse los electrones de sus estados atómicos en lo que se denomina como fotoionización, siendo peste un proceso de dispersión inelástico; en la segunda el electrón puede dispersar inelásticamente al fotón incidente en el fenómeno

conocido como Dispersión Compton. Finalmente, los rayos X pueden ser dispersados elásticamente en el fenómeno conocido como Dispersión Thomson, en el que el electrón oscila como un dipolo y la frecuencia del haz incidente se vuelve la fuente de la radiación del dipolo, conservándose la longitud de onda de la radiación incidente, razón por la cual es ésta la componente de la dispersión de los rayos X la que se usa en las investigaciones por Difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés)

La difracción por haz rasante es una geometría de dispersión que combina la condición de Bragg con las condiciones para reflexión total externa de los rayos X por parte de las superficies cristalinas (40). Considérese una configuración típica para la reflectividad con rayos X, como se observa en la Figura 16, en donde una onda E_0 incide en la superficie con un ángulo pequeño Φ_0 lo cual produce una onda reflejada especularmente E_S . Si la muestra es girada alrededor de su dirección normal (preservando con esto el ángulo de incidencia) la onda incidente, eventualmente, formará el ángulo de Bragg Θ_B con alguno de los planos cristalinos originando así una onda difractada. Dicha onda difractada estará dirigida hacia el interior de la muestra con un ángulo muy chico debido a que no hay una transferencia de momento que la empuje hacia afuera (el vector recíproco de la red cristalina es paralelo a la superficie).

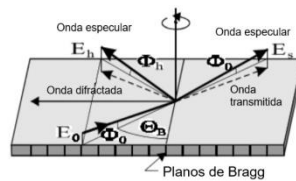


Figura 16 En la imagen se muestra la configuración típica para haz rasante.

Pese a lo anterior, debido a la generación dentro del cristal, la onda difractada puede experimentar el mismo efecto de reflexión especular que el que experimentó la onda incidente; por lo que surge la onda difractada E_h que sale del cristal con un pequeño ángulo Φ_h , el cual puede ser diferente del de incidencia. También podría considerarse que la onda difractada es resultado de la difracción de Bragg de la onda reflejada especularmente E_S . Ambas representaciones se encuentran sobre simplificadas debido a que los procesos de difracción de Bragg y el de reflexión especular interactúan entre ellos y no pueden ser separados. El hecho importante que cabe recalcar es que E_h posee la información acerca de la estructura de la superficie a grosores muy pequeños.

La difracción por haz rasante también puede verse como un caso específico de difracción simétrica de Laue, en donde la muestra colocada en condiciones para la difracción de Laue es girada en 90 grados alrededor del vector de la red cristalina recíproca, preservándose el ángulo de Bragg y obteniéndose así las condiciones para la difracción por haz rasante. Esta interpretación es muy útil pues permite entender algunos efectos del haz rasante, por

ejemplo, como en la difracción de Laue, en la difracción por haz rasante existen campos Borrmann y anti-Borrmann, los cuales tienen interacciones débiles y fuertes, respectivamente, con el cristal.

Un estimado intuitivo de las condiciones para haz rasante nos indican que, ya sea Φ_0 o Φ_h deben de ser menores que el ángulo crítico para la reflexión externa total $\Phi_C = \|\chi_0\|^{1/2}$. A consecuencia de esto, la profundidad iluminada debe de ser de unos cuantos nanómetros o la intensidad difractada aumentará desde esta pequeña profundidad. Dicho estimado es correcto para la difracción por haz rasante cinemática de cristales con un alto grado de desorden. Para el caso de la difracción por haz rasante dinámica, las condiciones para reflexión total difieren de los campos Borrmann y anti-Borrmann. El campo anti-Borrmann se comporta según lo esperado (ya sea Φ_0 o Φ_h deben de ser pequeños), pero el campo Borrmann es reflejado totalmente sólo cuando ambos ángulos son pequeños; lo que significa que se puede iluminar a un cristal con un ángulo pequeño y observar la señal producida por la difracción de haz rasante proveniente de capas relativamente profundas.

Otro efecto relacionado con la difracción por haz rasante se da debido a que los vectores de onda cumplen que: $\mathbf{k}_h^2 = \mathbf{k}_0^2$ y $\mathbf{k}_{h\perp} = \mathbf{k}_{0\perp} + \mathbf{h}_\perp$, lo que permite determinar \mathbf{k}_{hz} y el ángulo Φ_h , mediante la siguiente expresión:

$$\Phi_h^2 = \Phi_{hB}^2 - \alpha \quad (15)$$

En donde $\Phi_{hB} = \|\Phi_0 + h_z/k_0\|$ y $\alpha = [-2\text{sen}(\Theta_B)][\Theta - \Theta_B]$. Debido a que los ángulos Φ_0 y Φ_h son del orden de 1 *mrad*, las desviaciones de la onda incidente con respecto al ángulo de Bragg por tan sólo unos segundos de arco resultan en cambios mil veces más grandes de Φ_h , lo que permite mediciones muy precisas mediante esta técnica.

La principal aplicación de la difracción por haz rasante es la de medir la relajación de las deformaciones en capas muy delgadas y multicapas. Esta técnica posee dos ventajas en comparación a la difracción simétrica de Bragg: la primera radica en que la extinción de los rayos X se ve disminuida por varios órdenes de magnitud, permitiéndose así observar capas mucho más delgadas; dicha extinción puede ser reducida variando el ángulo de incidencia. La segunda ventaja es que la difracción por haz rasante es capaz de medir directamente la relajación de la red cristalina (la dispersión se da por los planos atómicos perpendiculares a la superficie) mientras que para la difracción de Bragg se mide indirectamente.

En la técnica de difracción por haz rasante se puede medir el grosor de una superficie amorfa determinando la integral de los picos obtenidos como función del ángulo de incidencia (como suele hacerse en las mediciones de reflectividad especular con rayos X, pero con un detector de rayos X en la dirección del haz difractado). Debido a que las películas amorfas atenúan la intensidad de los rayos X incidentes y ya que la atenuación es mayor a ángulos más pequeños, entonces mientras más gruesa es la película, la reducción

de la reflectividad en la difracción por haz rasante es mayor a ángulos más pequeños. Por lo anterior, esta técnica resulta excelente para medir los efectos de amorfización en la implantación de iones.

La Figura 17 indica los 6 tipos de configuraciones más comunes para la difracción por haz rasante. Con el esquema (a) se puede medir la reflectividad integral de la difracción por haz rasante como función del ángulo incidente; se trata del esquema más simple el cual puede ser implementado con un tubo de rayos X y que permite la detección de capas amorfas. Los esquemas (b) y (c) presentan dos de los tipos de mediciones denominadas como “doble cristal” en la difracción por haz rasante. La diferencia entre (c) y el esquema común correspondiente es la necesidad de una segunda colimación angular para el haz incidente y una colimación espacial muy fuerte (para evitar la dispersión en los bordes del cristal); esta configuración es muy difícil de obtener en laboratorio. Por su parte, el esquema (b) es equivalente al (c); cuando se implementa con un detector sensible a la posición (PSD por sus siglas en inglés), este esquema provee mejores condiciones de intensidad (el haz no es colimado sobre el ángulo de Bragg) y puede lograrse en el laboratorio, aunque no es bueno para medir la relajación de las deformaciones.

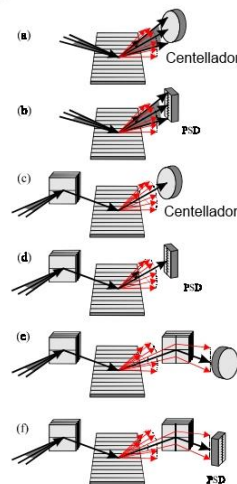


Figura 17 Esquemas de medida en la difracción por haz rasante. (a) Indica la reflectividad integral, (b y c) el esquema “doble cristal” (coherente y con dispersión difusa), (d y e) configuración de “triple cristal” (mapeo en 2D de la dispersión difusa) y (f) mapeo en 3D de la dispersión difusa.

Los esquemas (d), (e) y (f) son para separar la reflexión coherente en la difracción por haz rasante y la dispersión difusa de los defectos. Estos tres esquemas requieren comúnmente de radiación sincrotrón. Entre el (d) y el (e), el (d) es más fácil de utilizar debido a que no es necesario ajuste alguno en el analizador con respecto al haz difractado que tiene una gran dispersión vertical. La solución completa al problema de la dispersión difusa sólo puede ser obtenida con el esquema (f), el cual corresponde a un mapeo tridimensional del espacio recíproco.

De la misma manera que la difracción de los rayos X en otras geometrías, la difracción por haz rasante puede ser descrita tanto con la teoría cinemática como con la teoría dinámica. La teoría cinemática es una teoría de perturbaciones en el que se trata a la difracción como como un evento de dispersión único con un efecto despreciable en la intensidad de las ondas iniciales. La amplitud de dispersión E_h está dada por el elemento de la matriz de perturbación $\chi(z) = \chi_h(z)e^{izh_z(z)}$ con dos campos de ondas los cuales son producidos en el blanco por una onda incidente E_0 y la onda difractada invertida E^{out} . Ésta última es la onda que ilumina desde el lugar en donde está el detector, como puede observarse en la parte (a) de la Figura 18.

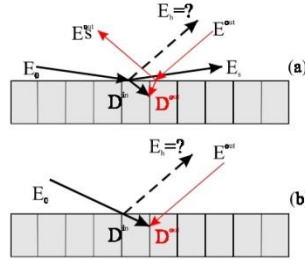


Figura 18 Esquemas para explicar la teoría cinemática en (a) la difracción por haz rasante y (b) la difracción común.

La amplitud de la dispersión puede expresarse como:

$$E_h \sim \int D^{out}(z) \chi(z) D^{in}(z) dz \quad (16)$$

En las geometrías de difracción convencional es común despreciar los efectos de la refracción y la reflexión especular de los rayos X, por lo que ambas ondas iniciales son planas (obteniéndose la aproximación de Born) $D^{in}(z) = E_0 e^{ik\Phi_0 z}$ y $D^{out}(z) = E^{out} e^{ik\Phi_h z}$. Sin embargo, en la difracción por haz rasante, la reflexión especular es esencial y tanto D^{in} como D^{out} son representadas por ecuaciones de Fresnel. Por ejemplo, para un cristal perfecto $D^{in}(z) = \frac{\Phi_0 - u_0}{\Phi_0 + u_0} e^{iku_0 z}$, $D^{out}(z) = \frac{\Phi_h - u_h}{\Phi_h + u_h} e^{iku_h z}$ en donde $u = (\Phi^2 + c_0)^{1/2}$. Para el caso de una multicapa, estos campos de ondas están dados por los métodos de Parratt o Abeles como una solución del problema de reflexión especular de rayos X respectivos (41).

Si el cristal es perfecto se necesita considerar la interpretación de los resultados con la teoría dinámica. Los efectos de dispersión son esenciales en la difracción por haz rasante debido a que los planos de Bragg son perpendiculares a la superficie, por lo que los rayos X son dispersados múltiples veces en la dirección de la superficie, véase la Figura 19. Por lo anterior, la teoría debe de tomar en cuenta la refracción de los rayos X y su reflexión en la superficie, así como en todas las interfaces internas, lo que permite diferenciar dos casos:

- a) En el que los términos $(k_0^2 - k^2)$ y $(k_h^2 - k^2)$ en la ecuación de dispersión no pueden ser aproximados como $2k(k_0 - k)$ y $2k(k_h - k)$, respectivamente; lo que

significa que la ecuación de dispersión es un polinomio de cuarto orden que nos provee con cuatro pares de ondas transmitidas y difractadas: $D_h^{(j)} = v^{(j)}D_0^{(j)}$, $j = 1,2,3,4$. Entre estos campos, uno es el de Borrmann, el otro el anti-Borrmann y los otros son los reflejados especularmente.

b) Las condiciones de frontera son formuladas para ondas de rayos X y sus derivadas, conteniendo ondas especulares. Para el caso de un cristal perfecto sin ninguna capa, dichas condiciones son:

- 1) $E_0 + E_S = D_0^{(1)} + D_0^{(2)}$
- 2) $\Phi_0 E_0 - \Phi_0 E_S = u^{(1)}D_0^{(1)} + u^{(2)}D_0^{(2)}$
- 3) $E_h = v^{(1)}D_0^{(1)} + v^{(2)}D_0^{(2)}$
- 4) $-\Phi_h E_h = w^{(1)}D_0^{(1)} + w^{(2)}D_0^{(2)}$

En donde $u^{(j)} = k_{0z}^{(j)}/k$ son las soluciones de la ecuación de dispersión y $w^{(j)} = v^{(j)}(u^{(j)} + h_z/k)$. Las ecuaciones anteriores sólo contienen a los campos 1 y 2 debido a que los campos 3 y 4 tienen amplitud 0 (no existen ondas especulares dentro de sustratos gruesos, porque no hay una interacción más baja que los origine).

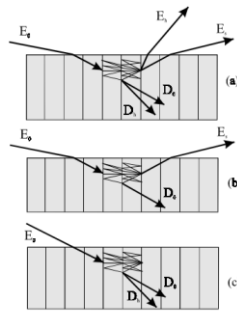


Figura 19 Esquemas para explicar la teoría dinámica en (a) la difracción por haz rasante, (b) la reflexión especular y (c) la difracción de Laue.

Lo dicho anteriormente aplica a cristales sin defectos, por lo que hay que explicar cómo puede extenderse a multicapas. Un problema teórico serio resulta debido a que la aproximación común de Takagi – Taupin no puede aplicarse debido a que los campos de onda de los rayos X varían con la profundidad casi a escala interatómica, por lo que las segundas derivadas no pueden ser despreciadas. Por lo anterior se deben de aplicar ya sea la extensión matricial a las ecuaciones de Takagi o tratar de construir algo similar al método matricial de Abeles o a las ecuaciones de recursión de Parratt conocidas para la reflexión especular de los rayos X en multicapas. En una multicapa, las ecuaciones de difracción dinámicas para un cristal perfecto pueden ser aplicadas para cada capa aplicando las

condiciones de frontera mencionadas anteriormente en cada interfaz, lo que puede ser presentado en forma matricial para los vectores $\mathbf{D}_n = (D_{0n}^{(1)}, D_{0n}^{(2)}, D_{0n}^{(3)}, D_{0n}^{(4)})$:

$$\mathbf{E} = \overline{\overline{\mathbf{S}}}\mathbf{D}_n \quad (17)$$

En donde $\overline{\overline{\mathbf{S}}}$ son las matrices (4×4) compuestas por $v_n^{(j)}$, $u_n^{(j)}$, $w_n^{(j)}$, etcétera, y $\mathbf{E} = (E_0, 0, E_S, E_h)$. La ecuación anterior resuelve el problema debido a que contiene cuatro ecuaciones lineales simples para cuatro amplitudes desconocidas $(E_S, E_h, D_{0N}^{(1)}, D_{0N}^{(2)})$; sin embargo, provee divergencias para el caso de multicapas gruesas. Existen algunas formas de evitar este problema con aproximaciones de cristales gruesos variados dinámicamente, sin embargo, en el rango en el que el campo de rayos X anti-Borrmann es reflejado y el otro no, el problema se vuelve inevitable.

Capítulo 4

Preparación de los sustratos de CoCrMo

Se prepararon discos de CoCrMo para formar los sustratos de las películas a depositarse mediante la técnica de sputtering reactivo asistido por plasmas. El material empleado fue una aleación de la marca *Carpenter* de cobalto, cromo y molibdeno sin temprar y con tratamiento a alta temperatura conocida como *BioDur Carpenter CCM alloy unannealed ground implant qual* cuyas características, según la información proporcionada por el proveedor, son las siguientes:

Límite de elasticidad: 760 +/- 0.2 % MPa

Resistencia a la ruptura: 1100 MPa

Porcentaje de reducción del área: 23 %

Dureza Rockwell C: 33 HRC

Módulo de elasticidad: 241316.57 MPa

Módulo de rigidez: 92389.77 MPa

Conductividad térmica a los 23 °C: 12.66 W/(m K)

Densidad: 8276.29 Kg/m³

Gravedad específica: 8.29

Elemento	Concentración porcentual
C (Máximo)	0.1
Si (Máximo)	1
Ni (Máximo)	1
Fe (Máximo)	0.75
Mn (Máximo)	1
N (Máximo)	0.25
Cr	26 - 30
Mo	5 - 7

Co	Balance
----	---------

Tabla 1 Concentración elemental porcentual de la aleación de CoCrMo empleada.

El CoCrMo fue cortado de una barra cilíndrica de 3.1 cm de diámetro mediante el uso de una sierra estacionaria marca *Metkon METACUT – M 250*, empleando un disco para abrasión de metales marca *AUSTROMEX Clave 498 para corte metalográfico* de 200 mm y para una velocidad angular máxima de 7500 revoluciones por minuto. La barra fue cortada en discos con un espesor de 6 mm +/- 0.1 mm de espesor, mediante un corte abrasivo con lubricación, haciendo uso del lubricante presente en la cortadora, obteniéndose 50 discos.

El corte de los sustratos fue rectificado, al igual que las alturas de todos los discos obtenidos, mediante el uso de un torno de banco marca *phase II MINI LATHE MBT – 714D*. Debido a que las películas depositadas por sputtering copian la morfología de la superficie del sustrato sobre el que se depositan, se buscó que las superficies de los sustratos tuvieran un acabado especular, con una rugosidad menor a 50 nm. Para obtener dicho acabado, los sustratos fueron pulidos con una pulidora mecánica marca *Metkon FORCIPOL IV* con lubricación por agua corriente y un portador y girador de especímenes marca *Metkon FORCIMAT* con carga y frecuencia angular ajustables, utilizando el siguiente procedimiento:

- a) Sobre la base de la pulidora se colocó una lija de agua de grado 240 con pegamento industrial y se determinó una velocidad de giro de 300 revoluciones por minuto.
- b) En la base del portador se ajustaron seis sustratos, colocando la cara a pulirse de cabeza.
- c) Se bajó la base del portador hasta que hiciera contacto con la de la pulidora y se aplicó una carga de 0.5 N a los sustratos; también se determinó una velocidad de giro (en sentido opuesto a la de la pulidora) de 150 revoluciones por minuto para el portador.
- d) Se inició un proceso de pulido con dichas condiciones, durante 30 minutos y se continuó hasta que ninguna de las superficies mostrara rayones visibles.
- e) Se cambió la lija por una de grado 400, después de lo que se repitió todo el proceso de pulido.
- f) Las superficies continuaron puliéndose con lijas de grado 600 y 1200 hasta que se consiguió un acabado especular.
- g) Se sustituyó la base de la pulidora por otra con un paño de fieltro y se apagó la circulación de agua.
- h) Se tomó individualmente a cada sustrato y se le aplicó a mano una capa de pasta de diamante de 2 micrómetros de tamaño de grano y se les pulió a mano contra la superficie del paño a 50 revoluciones por minuto, lubricando con alcohol isopropílico.

- i) El proceso se repitió pasta de diamante de 1 micrómetro, con lo que se terminó el proceso de pulido. Un ejemplo de las superficies obtenidas con cada paso se muestra en la Figura 20.



Figura 20 Acabados obtenidos para los sustratos en el proceso de pulido

Preparación del Fluido Corporal Simulado SBF

Para simular las condiciones que los materiales fabricados enfrentarían dentro del cuerpo humano al formarse prótesis con ellos, se realizaron pruebas de corrosión y de tribocorrosión a temperatura corporal humana, empleando una solución que posee concentraciones de sales y otros elementos similares a aquellos que se hallarían en la sangre humana; dicha solución es denominada *Fluido Corporal Simulado* o SBF, por sus siglas en inglés, y fue preparada mediante lo expuesto en (42). La Tabla 2 muestra una lista de los reactantes requeridos para realizar la solución, así como las concentraciones necesarias, mientras que la Tabla 3 indica la concentración de los iones presentes en la solución y hace una comparación con los que se encuentran en la sangre humana.

Orden	Reactante	Cantidad
1	NaCl	7.996 g
2	NaHCO ₃	0.350 g
3	KCl	0.224 g
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.228 g
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.305 g
6	1M-HCl	40 mL
7	CaCl ₂	0.278 g
8	Na ₂ SO ₄	0.071 g
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057 g

Tabla 2 Reactantes requeridos para crear 1 litro de SBF con pH de 7.4

Ión	SBF (mM)	Plasma sanguíneo (mM)
Na ⁺	142	142
K ⁺	5	5
Mg ²⁺	1.5	1.5
Ca ²⁺	2.5	2.5
Cl ⁻	148.8	103
HCO ³⁻	4.2	27
HPO ₄ ²⁻	1	1
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5

Tabla 3 Concentraciones iónicas en el SBF y en el plasma sanguíneo

El proceso de fabricación de 1 litro de SBF fue el siguiente:

Paso 1: Se lavaron todas las botellas con una solución de 1N-HCl, detergente neutro y agua destilada, después de lo cual se secaron.

Paso 2: Se colocaron 500 ml de agua destilada en una botella de 1 litro de polietileno y se cubrió la botella.

Paso 3: El agua se agitó con un agitador magnético y se fueron agregando, uno por uno, esperando que cada reactante se disuelva primero, los reactantes indicados en la Tabla 2 y en el mismo orden.

Paso 4: Se ajustó la temperatura de la solución en la botella a un valor de 36.5 °C mediante un baño María, y también se ajustó el pH de la solución a 7.4 agitándola y calibrando con una solución de 1N – HCl.

Paso 5: Se transfirió la solución de la botella de polietileno a un frasco volumétrico de vidrio y se agregó el agua usada para lavar la botella.

Paso 6: Se ajustó el volumen total de la solución a 1 litro agregando agua destilada y agitando a 20 grados centígrados.

Paso 7: Se transfirió la solución a otra botella de polietileno y se mantuvo en refrigeración entre los 0 y los 5 °C hasta que se usó en los experimentos de corrosión.

Preparación de la cámara de sputtering y depósito de las películas

El proceso de depósito de las películas se llevó a cabo mediante el sistema de depósito por sputtering ubicado en el Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI) de la Universidad de Guadalajara en el laboratorio de Materiales a cargo del Dr. Martín Flores Martínez y con la colaboración de la Dra. Ramona Beatriz Alemón Galindo. La cámara de depósito es una cámara marca *INTERCOVAMEX HI2*, diseñada para realizar co-sputtering reactivo con hasta tres magnetrones diferentes, cuyos componentes se muestran en la Figura 21 y la Figura 22. La cámara permite el calentamiento de los sustratos por medio de una resistencia eléctrica externa conectada a un transformador variable marca *VARIAC*; también pueden regularse el ingreso y la salida de diferentes atmósferas, así como la circulación de agua para el enfriamiento de los magnetrones planos y la rotación de los sustratos.

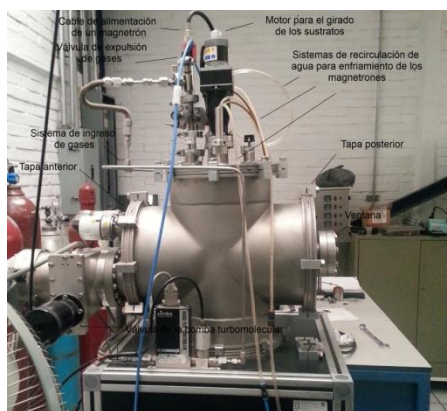


Figura 21 Perfil izquierdo de la cámara de depósito



Figura 22 Perfiles posterior y derecho de la cámara de depósito

El interior de la cámara fue limpiado utilizando lijas de agua, gases y alcohol isopropílico para extraer todos los contaminantes de las superficies internas de la cámara. Una vez

realizado lo anterior, se desatornillaron los seguros de los magnetrones y se colocaron los blancos a utilizarse en los experimentos; en uno de los magnetrones se puso un blanco de TiAl con una estequiometría garantizada por el fabricante (*PLASMATERIALS*) de 50 % de Ti y 50 % de Al; mientras que en el otro magnetron se puso un blanco de platino de 99.99 % de pureza garantizada por el mismo fabricante.

Los seguros que fijan a los blancos con los magnetrones volvieron a colocarse y se comprobó la continuidad (es decir que los blancos hicieran contacto eléctrico) con los respectivos cables de alimentación mediante el uso de un multímetro. El magnetron con el blanco de TiAl se colocó a 0 grados con respecto a la normal de la superficie del porta sustratos y a una distancia con respecto a la superficie de los sustratos de 5 cm, mientras que el magnetron con el blanco de platino fue colocado a 4 cm de la superficie de los sustratos y a un ángulo de 30 grados con respecto a la normal.

Los sustratos fueron limpiados con baños ultrasónicos de acetona y alcohol isopropílico antes de ser colocados en la superficie del porta sustratos; se dispusieron placas de vidrio para que recibieran el recubrimiento y fueran analizadas mediante técnicas de análisis de origen nuclear empleando haces de iones (TAON) en el laboratorio del acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del IFUNAM, de modo que se pudiera conocer la composición elemental de las películas formadas.

Finalmente, a uno de los sustratos se le mascaró una parte de su superficie pulida con una placa de silicio para que se formara un escalón con el que estudiar el grosor promedio de la película formada. Después de colocados los sustratos, la cámara fue cerrada con sus ocho prensas y se comenzó con la preparación para el depósito. Una imagen del arreglo experimental se muestra en la Figura 23.

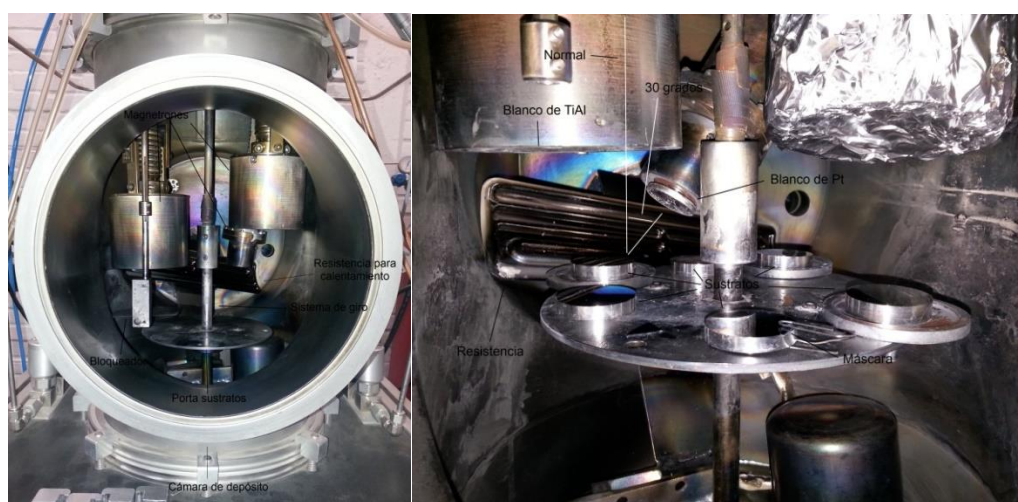


Figura 23 Izquierda. Cámara de depósito después de ser limpiada. Derecha. Arreglo experimental de la cámara después de haber sido ajustados los magnetrones y colocados los sustratos

El proceso de preparación para el depósito comenzó con la evacuación de la cámara y la creación de un pre-vacío dentro de ella; se inició encendiendo el regulador de voltaje principal conectado a la línea de corriente y después el interruptor principal de la cámara (lo que enciende a su vez a la bomba mecánica y a los sistemas de recirculación de agua de los magnetrones) para dar paso a la apertura de la válvula de la bomba mecánica, de modo que ésta comenzara a evacuar la cámara; también se encendió un medidor de presión marca *PIRANI*.

Una vez conseguida una presión interna de 2×10^{-3} mbar se cerró la válvula de pre-vacío y se abrió la válvula de respaldo. Para llegar al vacío de trabajo, se encendió una bomba turbomolecular marca *ACT 600T Alcatel*, y se abrió la válvula de alto vacío; para alcanzar dicha presión de trabajo (3×10^{-6} mbar) se dejó a la bomba turbomolecular funcionando por un periodo aproximado de 24 horas, tiempo después del cual la cámara esta lista para comenzar con el depósito.

Antes de comenzar con el depósito los sustratos fueron calentados mediante la resistencia conectada al transformador *VARIAC* el cual incrementó el voltaje entregado gradualmente hasta llegar al equivalente a valor 550 °C, (en donde 240 V equivalen a 750 °C). Al mismo tiempo se encendió el regulador de flujo de los gases marca *mks 247*. Véase la Figura 24.



Figura 24 Controlador de flujo de los gases y fuente de CD empleadas en el depósito

Logrado lo anterior, se abrió la válvula de purga de los gases, para permitir el ingreso de los gases para el depósito; en el controlador de flujo electrónico se ajustan los flujos de los gases a los valores deseados según la estequiometría esperada en la película. Para preparar el sistema e iniciar el depósito, se llevó a cabo un proceso de limpieza del sustrato usando un plasma de argón (mediante la técnica denominada *sputter cleaning*), que inicia conectando al sustrato a una fuente de radio frecuencia, marca *AFX 600 – ATX 600*, y ajustando los valores de la radio frecuencia de modo que se obtenga una potencia entregada deseada para el proceso; se admitió argón dentro de la cámara de modo que se creara un plasma. Una vez limpiados los sustratos con el plasma, se desconectó al portamuestras de la fuente de RF y se conectó a una fuente de CD para proporcionar un voltaje de polarización BIAS usando una fuente marca *EXTECH*, seleccionándose un valor de -30 V.

Finalmente, los sustratos fueron puestos a girar y se comenzó con el proceso de depósito de cada película, controlando los flujos de los gases con el medidor de flujos y las corrientes destinadas a cada uno de los magnetrones mediante fuentes de voltaje marca *MDX – 1.5K*, conectadas a cada magnetrón. Los gases admitidos y las corrientes subministradas son función del tiempo de depósito, y dependen del tipo de capa que se esté depositando y del grosor que se le desee dar.

Una vez que la última capa de una película fue depositada, se comenzó con el proceso de apagado del sistema el cual es el siguiente: Se apagan las fuentes conectadas a los magnetrones y la de polarización; se disminuye el voltaje del VARIAC a 0 y después se le apaga, junto con el instrumento que controla el movimiento del rotor de los sustratos. Se apaga al controlador del flujo de los gases y se cierran las válvulas de los tanques y sus llaves de paso, dejando abierta la válvula de venteo para asegurar que todo el gas salga de la cámara.

Cuando todo el gas introducido ha salido de la cámara se cierra la válvula de venteo y se cierra la válvula de la bomba turbomolecular, para después apagar la bomba; después se cierra la válvula compartida y se abre la de la bomba mecánica para que ésta siga evacuando la cámara y creando un pequeño vacío. Se esperan aproximadamente 5 horas para garantizar el enfriamiento de las muestras y se abre la cámara. Los sustratos con las películas recién formadas se retiran de la cámara para su clasificación y estudio.

Parámetros de depósito de las películas desarrolladas

Las diferentes películas depositadas fueron desarrolladas de modo que se presentaran diferentes concentraciones de platino a través de la estructura de las multicapas y así poder determinar sus efectos en el comportamiento tribológico y ante el fenómeno de corrosión. Las condiciones de depósito para cada caso se muestran a continuación:

Prevacío: 2.9×10^{-6} mbar +/- 1×10^{-7} mbar

Limpieza por sputtering con RF y Ar: 20 min

Pre calentamiento de los sustratos: 550 °C por 30 min (sustratos girando)

Distancia entre cátodo y sustrato:

TiAl: 5 cm a 0° respecto a la normal del sustrato

Pt: 4 cm a 30° respecto a la normal del sustrato, tapado con aluminio

Presión Ar: 5 psi

Presión N₂: 5 psi

Potencias de radio frecuencia durante la limpieza:

R_{FWD}= 160 W +/- 1 W

R_{REF}= 110 W +/- 1 W

R_{NET}= 50 W +/- 1 W

Flujo de los gases:

Ar: 0.4 sccm +/- 0.05 sccm

N₂: 0.5 sccm +/- 0.05 sccm

Voltaje BIAS al sustrato: -30V +/- 1 V

**Condiciones de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos.
Nombre clave: “0 nm”**

Presión de trabajo:

P: 4.1 x 10⁻² mbar +/- 1 x 10⁻³ mbar

Fuente conectada a los blancos:

TiAl: CD, Pt: sin fuente

Corriente a los blancos:

TiAl: 0.6 A +/- 0.005 A, Pt: 0 A

Parámetros de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos. Nombre clave “0 nm”					
Ciclo	Tipo de capa	Voltaje de la fuente de CD conectada al TiAl (V) ± 1 V	Presión dentro de la cámara (1x10 ⁻² mbar) ± 1 x 10 ⁻³ mbar	Tiempo de depósito de la capa (min) ± 0.06 min	Tiempo de depósito total (min) ± 0.06 min

Adhesión	TiAl	410	4.1	8	8
1	TiAlN	420	5.8	30	38
	TiAl	405	4.2	2	40
2	TiAlN	416	5.8	30	70
	TiAl	403	4.1	2	72
3	TiAlN	417	5.9	30	102
	TiAl	403	4.2	2	104
4	TiAlN	418	5.9	30	134
	TiAl	405	4.3	2	136
5	TiAlN	417	6.0	30	166
	TiAl	404	4.3	2	168
6	TiAlN	416	6.0	30	198
	TiAl	405	4.3	2	200
7	TiAlN	418	6.0	30	230
	TiAl	403	4.3	2	232
8	TiAlN	417	6.0	30	262
	TiAl	404	4.3	2	264
9	TiAlN	416	5.9	30	294
	TiAl	402	4.2	2	296
10	TiAlN	411	5.8	34	330

Tabla 4 Parámetros de depósito para la muestra “0 nm”

Condiciones de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 5 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave “71 nm”

Presión de trabajo:

P: 3.6×10^{-2} mbar +/- 1×10^{-3} mbar

Fuente conectada a los blancos:

TiAl: CD, Pt: CD

Corriente a los blancos:

TiAl: 0.6 A +/- 0.005 A, Pt: 0.01 A +/- 0.005 A

Parámetros de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 5 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave "71 nm"						
Ciclo	Tipo de capa	Voltaje de la fuente de CD conectada al TiAl (V) $\pm 1 V$	Voltaje de la fuente de CD conectada al Pt (V) $\pm 1 V$	Presión dentro de la cámara ($1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$) $\pm 1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$	Tiempo de depósito de la capa (min) $\pm 0.06 \text{ min}$	Tiempo de depósito total (min) $\pm 0.06 \text{ min}$
Adhesión	TiAl	397	0	3.6	8	8
1	TiAlN	394	0	7.1	25	33
	TiAlPtN	367	451	7.1	5	38
	TiAl	367	0	3.7	2	40
2	TiAlN	382	0	7.3	25	65
	TiAlPtN	396	438	7.2	5	70
	TiAl	350	0	3.8	2	72
3	TiAlN	367	0	7.4	25	97
	TiAlPtN	372	461	7.4	5	102
	TiAl	347	0	3.9	2	104
4	TiAlN	366	0	7.4	25	129
	TiAlPtN	369	495	7.4	5	134
	TiAl	346	0	3.9	2	136
5	TiAlN	367	0	7.4	25	161
	TiAlPtN	368	495	7.4	5	166
	TiAl	344	0	3.9	2	168
6	TiAlN	363	0	7.5	25	193

	TiAlPtN	367	495	7.4	5	198
	TiAl	343	0	3.9	2	200
7	TiAlN	359	0	7.4	25	225
	TiAlPtN	367	495	7.4	5	230
	TiAl	342	0	3.9	2	232
8	TiAlN	361	0	7.4	25	257
	TiAlPtN	364	495	7.4	5	262
	TiAl	341	0	3.9	2	264
9	TiAlN	358	0	7.5	25	289
	TiAlPtN	363	495	7.4	5	294
	TiAl	338	0	3.9	2	296
10	TiAlN	358	0	7.4	25	321
	TiAlPtN	328	495	8.2	5	326

Tabla 5 Condiciones de depósito para la muestra “71 nm”

Condiciones de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 10 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave “145 nm”

Presión de trabajo:

P: 7.5×10^{-3} mbar +/- 1×10^{-4} mbar

Fuente conectada a los blancos:

TiAl: CD, Pt: CD

Corriente a los blancos:

TiAl: 0.6 A +/- 0.005 A, Pt: 0.01 A +/- 0.005 A

<p>Parámetros de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 10 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave “145 nm”</p>
--

Ciclo	Tipo de capa	Voltaje de la fuente de CD conectada al TiAl (V) $\pm 1 V$	Voltaje de la fuente de CD conectada al Pt (V) $\pm 1 V$	Presión dentro de la cámara ($1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$) $\pm 1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$	Tiempo de depósito de la capa (min) $\pm 0.06 \text{ min}$	Tiempo de depósito total (min) $\pm 0.06 \text{ min}$
Adhesión	TiAl	402	0	3.8	8	8
1	TiAlN	403	0	6.8	20	28
	TiAlPtN	357	401	7.9	10	38
	TiAl	338	0	4.6	2	40
2	TiAlN	353	0	8.0	20	60
	TiAlPtN	365	343	7.9	10	70
	TiAl	339	0	4.6	2	72
3	TiAlN	358	0	8.0	20	92
	TiAlPtN	368	337	8.0	10	102
	TiAl	343	0	4.5	2	104
4	TiAlN	356	0	8.0	20	124
	TiAlPtN	365	339	8.0	10	134
	TiAl	342	0	4.5	2	136
5	TiAlN	357	0	8.0	20	156
	TiAlPtN	364	345	8.0	10	166
	TiAl	342	0	4.5	2	168
6	TiAlN	358	0	8.0	20	188
	TiAlPtN	363	345	8.0	10	198
	TiAl	367	0	4.4	2	200
7	TiAlN	359	0	7.8	20	220
	TiAlPtN	361	346	7.8	10	230
	TiAl	345	0	4.4	2	232
8	TiAlN	353	0	7.8	20	252
	TiAlPtN	361	343	7.8	10	262

	TiAl	336	0	4.4	2	264
9	TiAlN	352	0	7.8	20	284
	TiAlPtN	359	344	7.8	10	294
	TiAl	335	0	4.4	2	296
10	TiAlN	353	0	7.8	20	316
	TiAlPtN	357	350	7.8	10	326

Tabla 6 Parámetros de depósito para la multicapa “145 nm”

Condiciones de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 15 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave “201 nm”

Presión de trabajo:

P: 7.4×10^{-3} mbar +/- 1×10^{-4} mbar

Fuente conectada a los blancos:

TiAl: CD, Pt: CD

Corriente a los blancos:

TiAl: 0.6 A +/- 0.005 A, Pt: 0.01 A +/- 0.005 A

Parámetros de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 15 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave “201 nm”						
Ciclo	Tipo de capa	Voltaje de la fuente de CD conectada al TiAl (V)	Voltaje de la fuente de CD conectada al Pt (V)	Presión dentro de la cámara (1×10^{-2} mbar)	Tiempo de depósito de la capa (min)	Tiempo de depósito total (min)
		$\pm 1 V$	$\pm 1 V$	$\pm 1 \times 10^{-3}$ mbar	± 0.06 min	± 0.06 min
Adhesión	TiAl	269	0	6.8	8	8
1	TiAlN	272	0	7.2	15	23
	TiAlPtN	271	259	7.2	15	38
	TiAl	271	0	5.5	2	40

2	TiAlN	266	0	7.1	15	55
	TiAlPtN	267	258	7.2	15	70
	TiAl	267	0	5.5	2	72
3	TiAlN	264	0	7.0	15	87
	TiAlPtN	266	260	7.1	15	102
	TiAl	266	0	5.5	2	104
4	TiAlN	264	0	7.1	15	119
	TiAlPtN	265	259	7.2	15	134
	TiAl	265	0	5.5	2	136
5	TiAlN	264	0	7.2	15	151
	TiAlPtN	264	258	7.2	15	166
	TiAl	264	0	5.5	2	168
6	TiAlN	264	0	7.2	15	183
	TiAlPtN	264	259	7.2	15	198
	TiAl	264	0	5.5	2	200
7	TiAlN	262	0	7.2	15	215
	TiAlPtN	264	258	7.3	15	230
	TiAl	264	0	5.4	2	232
8	TiAlN	262	0	7.2	15	247
	TiAlPtN	264	259	7.0	15	262
	TiAl	264	0	5.5	2	264
9	TiAlN	262	0	7.1	15	279
	TiAlPtN	264	260	7.2	15	294
	TiAl	264	0	5.5	2	296
10	TiAlN	262	0	7.1	15	311
	TiAlPtN	262	254	7.1	15	326

Tabla 7 Parámetros de depósito para la multicapa “201 nm”

Condiciones de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 20 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave “271 nm”

Presión de trabajo:

P: 6.8×10^{-3} mbar +/- 1×10^{-4} mbar

Fuente conectada a los blancos:

TiAl: CD, Pt: CD

Corriente a los blancos:

TiAl: 0.6 A +/- 0.005 A, Pt: 0.01 A +/- 0.005 A

Parámetros de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 20 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave “271 nm”						
Ciclo	Tipo de capa	Voltaje de la fuente de CD conectada al TiAl (V) $\pm 1 V$	Voltaje de la fuente de CD conectada al Pt (V) $\pm 1 V$	Presión dentro de la cámara (1×10^{-2} mbar) $\pm 1 \times 10^{-3}$ mbar	Tiempo de depósito de la capa (min) ± 0.06 min	Tiempo de depósito total (min) ± 0.06 min
Adhesión	TiAl	275	0	5.0	8	8
1	TiAlN	269	0	6.4	10	18
	TiAlPtN	271	261	6.6	20	38
	TiAl	266	0	5.1	2	40
2	TiAlN	267	0	6.4	10	50
	TiAlPtN	269	263	6.6	20	70
	TiAl	257	0	5.1	2	72
3	TiAlN	269	0	6.4	10	82
	TiAlPtN	268	260	6.6	20	102
	TiAl	261	0	5.1	2	104
4	TiAlN	267	0	6.4	10	114
	TiAlPtN	268	264	6.6	20	134

	TiAl	264	0	5.2	2	136
5	TiAlN	269	0	6.4	10	146
	TiAlPtN	267	259	6.6	20	166
	TiAl	262	0	5.1	2	168
6	TiAlN	266	0	6.5	10	178
	TiAlPtN	267	260	6.6	20	198
	TiAl	264	0	5.1	2	200
7	TiAlN	267	0	6.4	10	210
	TiAlPtN	267	261	6.6	20	230
	TiAl	265	0	5.1	2	232
8	TiAlN	266	0	6.4	10	242
	TiAlPtN	267	260	6.6	20	262
	TiAl	264	0	5.1	2	264
9	TiAlN	266	0	6.7	10	274
	TiAlPtN	266	251	6.6	20	294
	TiAl	262	0	5.1	2	296
10	TiAlN	265	0	6.7	10	306
	TiAlPtN	266	260	6.7	20	326

Tabla 8 Parámetros de depósito para la multicapa “271 nm”

Condiciones de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 25 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave “337 nm”

Presión de trabajo:

P: 7.4×10^{-3} mbar +/- 1×10^{-4} mbar

Fuente conectada a los blancos:

TiAl: CD, Pt: CD

Corriente a los blancos:

TiAl: 0.6 A +/- 0.005 A, Pt: 0.01 A +/- 0.005 A

Parámetros de depósito para la multicapa de TiAlN / TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 25 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave "337 nm"						
Ciclo	Tipo de capa	Voltaje de la fuente de CD conectada al TiAl (V) $\pm 1 V$	Voltaje de la fuente de CD conectada al Pt (V) $\pm 1 V$	Presión dentro de la cámara (1×10^{-2} mbar) $\pm 1 \times 10^{-3}$ mbar	Tiempo de depósito de la capa (min) ± 0.06 min	Tiempo de depósito total (min) ± 0.06 min
Adhesión	TiAl	287	0	5.0	8	8
1	TiAlN	278	0	7.1	5	13
	TiAlPtN	271	256	67.2	25	38
	TiAl	277	0	5.6	2	40
2	TiAlN	269	0	7.1	5	45
	TiAlPtN	271	255	7.2	25	70
	TiAl	264	0	5.5	2	72
3	TiAlN	269	0	7.1	5	77
	TiAlPtN	272	256	7.2	25	102
	TiAl	271	0	5.5	2	104
4	TiAlN	268	0	7.1	5	109
	TiAlPtN	271	257	7.2	25	134
	TiAl	271	0	5.5	2	136
5	TiAlN	268	0	7.3	5	141
	TiAlPtN	268	255	7.4	25	166
	TiAl	271	0	5.5	2	168
6	TiAlN	267	0	7.1	5	173
	TiAlPtN	267	249	7.2	25	198
	TiAl	270	0	5.5	2	200

7	TiAlN	266	0	7.1	5	205
	TiAlPtN	267	262	7.2	25	230
	TiAl	270	0	5.5	2	232
8	TiAlN	266	0	7.1	5	237
	TiAlPtN	266	271	7.2	25	262
	TiAl	268	0	5.5	2	264
9	TiAlN	267	0	7.1	5	269
	TiAlPtN	266	249	7.2	25	294
	TiAl	268	0	5.5	2	296
10	TiAlN	265	0	7.2	5	301
	TiAlPtN	265	259	7.2	25	326

Tabla 9 Parámetros de depósito para la multicapa “337 nm”

Condiciones de depósito para la multicapa de TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 30 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave “383 nm”

Presión de trabajo:

P: 5.2×10^{-2} mbar +/- 1×10^{-3} mbar

Fuente conectada a los blancos:

TiAl: CD, Pt: CD

Corriente a los blancos:

TiAl: 0.6 A +/- 0.005 A, Pt: 0.01 A +/- 0.005 A

Parámetros de depósito para la multicapa de TiAlPtN / TiAl / CoCrMo en 10 ciclos con una duración de 30 minutos para el depósito de las capas de TiAlPtN en ciclos de 30 min. Nombre clave “383 nm”						
Ciclo	Tipo de capa	Voltaje de la fuente de CD conectada al TiAl (V)	Voltaje de la fuente de CD conectada al Pt (V)	Presión dentro de la cámara (1×10^{-2} mbar)	Tiempo de depósito de la capa (min)	Tiempo de depósito total (min)
		± 1 V	± 1 V	$\pm 1 \times 10^{-3}$ mbar	± 0.06 min	± 0.06 min

Adhesión	TiAl	410	0	5.2	8	8
1	TiAlPtN	376	252	7.2	30	38
	TiAlPt	384	249	5.8	2	40
2	TiAlPtN	388	261	7.2	30	70
	TiAlPt	373	238	5.6	2	72
3	TiAlPtN	378	263	7.2	30	102
	TiAlPt	368	259	5.6	2	104
4	TiAlPtN	375	258	7.2	30	134
	TiAlPt	364	272	5.6	2	136
5	TiAlPtN	373	239	7.2	30	166
	TiAlPt	363	254	5.6	2	168
6	TiAlPtN	369	241	7.1	30	198
	TiAlPt	360	280	5.5	2	200
7	TiAlPtN	370	246	7.1	30	230
	TiAlPt	358	267	5.6	2	232
8	TiAlPtN	371	240	7.1	30	262
	TiAlPt	357	261	5.5	2	264
9	TiAlPtN	367	258	7.1	30	294
	TiAlPt	353	280	5.5	2	296
10	TiAlPtN	365	259	7.1	34	330

Tabla 10 Parámetros de depósito para la multicapa denominada “383 nm”

Condiciones de depósito para la unicapa de TiAlPtN / CoCrMo. Nombre clave “Single”

Presión de trabajo:

P: 4.9×10^{-2} mbar +/- 1×10^{-3} mbar

Fuente conectada a los blancos:

TiAl: CD, Pt: CD

Corriente a los blancos:

TiAl: 0.6 A +/- 0.005 A, Pt: 0.01 A +/- 0.005 A

Parámetros de depósito para la unicapa de TiAlPtN / CoCrMo. Nombre clave "Single"					
Tipo de capa	Voltaje de la fuente de CD conectada al TiAl (V)	Voltaje de la fuente de CD conectada al Pt (V)	Presión dentro de la cámara (1×10^{-2} mbar)	Tiempo de depósito de la capa (min)	Tiempo de depósito total (min)
	± 1 V	± 1 V	$\pm 1 \times 10^{-3}$ mbar	± 0.06 min	± 0.06 min
TiAl	384	248	5.1	2	2
TiAlPtN	309	251	5.4	58	60
TiAlPtN	356	262	5.2	60	120
TiAlPtN	361	264	5.2	60	180
TiAlPtN	362	267	5.3	60	240
TiAlPtN	361	270	5.4	60	300
TiAlPtN	363	271	5.4	60	360

Tabla 11 Parámetros de depósito para la unicapa "Single"

Procedimiento experimental para determinar la composición elemental mediante las técnicas de análisis de materiales con haces de iones

El propósito de utilizar los sustratos de vidrio y de silicio fue analizar los recubrimientos en el microscopio electrónico de barrido (SEM), el difractor por rayos X y con el acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del IFUNAM. En el laboratorio del acelerador se llevaron a cabo las pruebas de análisis de composición elemental por haces de iones (IBA por sus siglas en inglés) el proceso experimental fue como se describe a continuación (43): Se empleó un acelerador Van de Graaff vertical de 5.5 MV marca *High Voltage Engineering Corporation CN*; con el cual se llevaron a cabo dos series de experimentos distintos, en la primera serie se generó un haz de partículas alfa de 1800 keV y en la segunda se utilizó un haz de núcleos de deuterio de 1700 keV, para ambos casos se emplearon detectores de barrera superficial de 1 mm de grosor y equipados con su electrónica estándar.

Para el experimento con partículas alfa las muestras se colocaron, junto con un patrón de (Au/C), en una cámara evacuada, perpendiculares a la dirección de incidencia del haz. Se colocó uno de los detectores formando 150° con respecto a la dirección del haz para poder detectar las partículas alfa retrodispersadas por el material, como se indica en la Figura 25. La información fue registrada en computadora hasta que el número de cuentas fuera el necesario para distinguir el espectro formado. En el caso de las partículas de deuterio, se colocó un segundo detector de barrera superficial, frente al que se puso una película de *Kapton* de $2 \mu\text{m}$ con el objetivo de frenar a la mayoría de las partículas provenientes de la retrodispersión causada por la superficie de los blancos y permitir el paso únicamente de las partículas más energéticas provenientes de las reacciones nucleares, producidas por el impacto de los núcleos de deuterio con los núcleos que conforman a los recubrimientos.

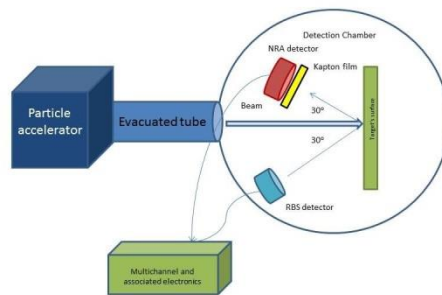


Figura 25 Esquema del arreglo experimental utilizado en los experimentos IBA

Procedimiento experimental para las mediciones de micro – dureza compuesta

Se realizaron pruebas de micro – dureza compuesta a las películas depositadas y de micro - dureza al sustrato de CoCrMo utilizando el método de medición de dureza Vickers (44) (45) y un micro indentador marca FUTURE TECH FM – 800; el proceso fue como se describe a continuación: las películas fabricadas fueron colocadas en la superficie nivelada del micro indentador, para luego ser fijadas a la misma mediante una prensa incluida en el aparato; la superficie fue enfocada mediante una lente de 20 aumentos de modo que se pudiera elegir una zona para realizar las indentaciones que se encontrara libre de cualquier tipo de defecto visible. Después se enfocó la superficie con una lente de 500 aumentos para un ajuste más preciso.

En la parte lateral del instrumento se seleccionó una carga a aplicarse de 10 gramos fuerza para medir con ellas las microdurezas compuestas. En la pantalla del instrumento se seleccionó el tipo de micro dureza a medir (en la escala Vickers) y el tiempo de indentación (fijado a 15 segundos). Una vez que estos parámetros fueron determinados se realizó la

primera indentación, después de la cual se midieron las diagonales de la marca dejada por la superficie mediante el uso de un medidor digital ajustado al microscopio del indentador y que consiste en dos líneas mediante las cuales el programa del aparato está diseñado para determinar la distancia entre ellas.

Para realizar las mediciones de una forma más precisa se calibró el origen de las medidas como el momento en el que ambas líneas se encuentran una sobre la otra. Después de que se hizo la primera medida de la microdureza, se seleccionó un área alrededor de la primera marca de indentación y se llevaron a cabo otras 10 mediciones alrededor de ellas para poder tener un valor promedio con una incertidumbre más fiable. Posteriormente, el proceso se repitió con una carga de 25 gramos fuerza. El micro indentador empleado y un esquema del arreglo experimental se muestran a continuación:

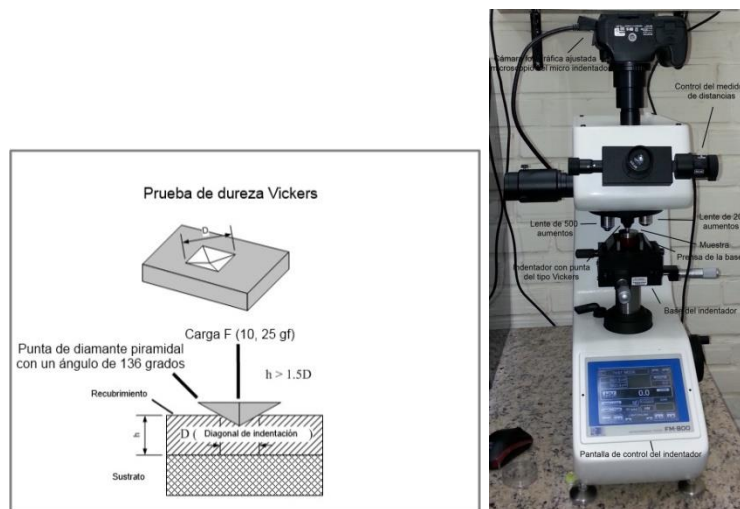


Figura 26 (Izquierda) Esquema del mecanismo de indentación para la microdureza Vickers. (Derecha) Micro indentador empleado

Procedimiento experimental para las pruebas de adherencia con el método de rayado

Las pruebas de adherencia por rayado (46) consisten en la determinación de cargas límites ante las cuales el recubrimiento sufra distintos fenómenos, como lo son la fractura, la aparición de grietas y el desprendimiento con el sustrato; en el análisis de las pruebas se busca estudiar los cambios con el tiempo que experimentan el coeficiente de fricción (CoF) y la fuerza de fricción (Ff) durante la prueba y asociar dichos cambios en las pendientes con cambios en la superficie del recubrimiento por lo que se toma micrografías de la huella obtenida.

En éstas pruebas de adherencia se busca generar un rayado controlado, mediante una punta de geometría y material conocido en un área determinada; para lograrlo se aplica sobre el recubrimiento y mediante la punta, una carga que se incrementa con una tasa constante, se

observa a la superficie rayada y se ubica la carga en la que se presentó la fractura. Se utilizó el mismo tribómetro que para las pruebas de tribocorrosión, pero con su sensor ajustado para una prueba de adherencia, como se indica en la Figura 27; la muestra es fijada directamente a la base del tribómetro mediante el uso de unos pernos, para que su posible movimiento no cause efectos externos en la huella de rayado. La punta utilizada es una piramidal de diamante y el programa aplicado fue el siguiente:

Paso 1. Precarga con -1 N en dirección Z (normal a la superficie) de 10 segundos.

Paso 2. Prueba de rayado, con longitud de la huella de 1 cm, una carga inicial -1 N en dirección Z y una carga final de -80 N en dirección Z, con una velocidad de incremento de carga de 0.1 N/s.



Figura 27 Base del tribómetro con la muestra fija

La siguiente figura muestra un esquema del fenómeno que se lleva a cabo durante el experimento, así como una huella típica dejada por la punta piramidal. Se busca en dicha imagen encontrar la carga máxima soportada haciendo una relación entre la distancia y la carga, conociendo la longitud total y los valores de las cargas aplicados en los extremos.

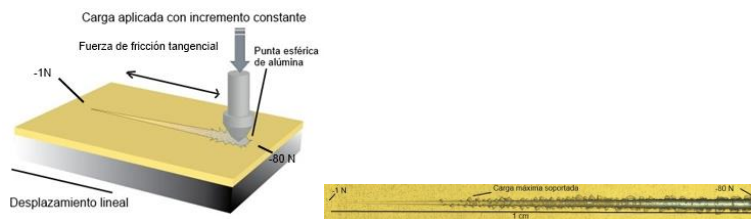


Figura 28 (Izquierda) Esquema de la prueba de adherencia por rayado, (derecha) huella dejada tras el experimento

Procedimiento experimental para las mediciones de rugosidad y de espesor

La rugosidad de las superficies producidas mediante el co-depósito por sputtering reactivo fue medida utilizando el mismo perfilómetro que para los experimentos de tribocorrosión; se colocaron las muestras en la superficie nivelada del instrumento y se realizaron 5 medidas por película del perfil de la superficie empleando un estilo de $12.5 \mu\text{m}$ de radio, una longitud de medición de $220 \mu\text{m}$, una duración de la prueba de 2 minutos y una fuerza aplicada de 15 mg. A las películas estudiadas se les diseñó un *escalón* que consiste en una zona del sustrato que no recibió el depósito de la película mediante una placa de silicio colocada sobre una zona del CoCrMo; este escalón fue utilizado para medir la profundidad de las películas depositadas haciendo uso de los mismos parámetros que para medir la rugosidad.

Procedimiento experimental para las pruebas de difracción de rayos X

Las pruebas de difracción con rayos X (XRD) se realizaron para determinar la estructura cristalina de los recubrimientos y fueron llevadas a cabo con un difractómetro de rayos X *PANalytical EMPYREAN*. Los elementos del difractómetro empleados fueron: una rejilla de $1/32'$, un atenuador de Cu/Ni de 0.1, un colimador de 0.04 rad mientras que el detector usado fue uno de estado sólido marca *PIXcel*. Las muestras que se emplearon fueron las depositadas sobre vidrio para observar la cristalinidad de los recubrimientos y no la del sustrato; sin embargo, para las muestras 383 nm y Single, los portamuestras de vidrio se cayeron durante el depósito por lo que tuvo que usarse los recubrimientos depositados sobre silicio. Los experimentos fueron realizados con la configuración $\theta - 2\theta$ usando radiación $\text{CuK}\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ (40 kV, 30 mA) (47). El rango medido fue $[20^\circ, 100^\circ]$ con un tamaño de paso de 0.01° y una duración de 0.5 s por cada paso. Una ilustración del arreglo experimental se puede ver en la Figura 29.

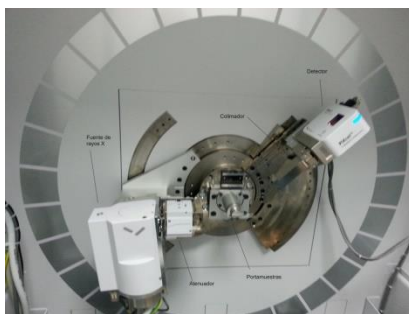


Figura 29 Configuración experimental para los experimentos XRD.

Procedimiento experimental para las pruebas de tribocorrosión

Los experimentos de tribocorrosión se realizaron utilizando una celda de corrosión con tres electrodos, uno (el de referencia) de CALOMEL, otro de platino que funcionaba como contraelectrodo y el electrodo de trabajo que es la muestra. Para medir el potencial a circuito abierto y sus cambios durante la precarga y la prueba de reciprocación, se utilizó un potenciostato marca *GAMRY Reference 600* así como el programa *GAMRY Instruments Framework*, para diseñar el experimento y el tipo de parámetros a medir.

Antes de comenzar con los experimentos se limpiaron las superficies de las películas depositadas mediante un baño con un limpiador ultra – sónico marca *Quirumed*, para lo que se colocaron las muestras dentro de un vaso de precipitados el cual se rellenó con alcohol isopropílico, después el vaso fue colocado dentro del limpiador el cual se encontraba lleno de agua de modo que se pudiera regular la temperatura a 30 °C y se pusiera a vibrar durante 10 minutos. Una vez terminado el proceso, se repitió colocando a la muestra dentro de un vaso de precipitados lleno con acetona.

Terminada la limpieza, las muestras fueron retiradas del baño ultrasónico y se les colocó un barniz de uñas para proteger las superficies de los efectos corrosivos con excepción de un área rectangular de 0.6 cm² en donde sería realizado el experimento de tribo corrosión, como se indica en la Figura 30. La muestra a trabajar fue colocada en un contenedor de plástico, especialmente diseñado para las pruebas, el cual consiste en un vaso con una cuerda interna en la parte inferior, por donde se coloca la muestra con empaques para evitar la evacuación de cualquier fluido colocado dentro. En la parte inferior se atornilla una base de plástico que cuenta con una conexión eléctrica para que el sustrato de la muestra forme el electrodo de trabajo y este puede ser conectado al potenciostato. En la parte superior, el vaso contiene un orificio superior diseñado para introducir los fluidos de trabajo y el sistema de calentamiento, además de dos orificios para colocar al electrodo de referencia y al contraelectrodo.

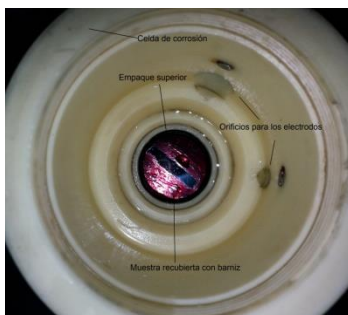


Figura 30 Vista superior de la celda de corrosión

Para llevar a cabo la prueba se fijó a la celda de corrosión a la base de un tribómetro marca *CETR UMT Multi- Specimen Test System* (48) con el cual se buscó realizar pruebas del tipo *pin – on disc*, utilizando una punta esférica de alúmina.

Una vez que los tres electrodos fueron colocados en la celda, ésta fue llenada con *Fluido Corporal Simulado* a 36 °C y al cual se le mantuvo a dicha temperatura mediante un sistema de calentamiento por recirculación de agua.

Para medir los efectos de la tribo corrosión sobre las películas se desarrolló un programa de trabajo para el tribómetro (49) que consistió en lo siguiente:

Paso 1: Precarga de -1 N en el eje Z durante 60 minutos.

Paso 2: Prueba de reciprocado en la que se mantuvo la carga de -1 N en Z durante 30 minutos y una velocidad de pre toque de 0.3 mm/s, una velocidad de toque de 0.3 mm/s, una velocidad *tracking* de 0.01 mm/s, una frecuencia de 1 Hz y una distancia de deslizamiento de 1 cm. Los tiempos de aceleración y desaceleración fueron de 0.5 s, mientras que el tamaño de la huella fue de 1.0 cm. Se utilizó una fuerza de $W = -1 N$.

Los efectos corrosivos fueron determinados mediante variaciones en el potencial a circuito abierto medido en la superficie de la película expuesta y registrados con el uso del potencióstato mediante el siguiente plan de trabajo:

Paso 1: Una prueba de OCP (Potencial a Circuito Abierto) durante 9000 s, de modo que cubra el tiempo de los dos pasos del tribómetro y de oportunidad a que la película se pasive nuevamente.

Un esquema del arreglo experimental utilizado puede verse en la siguiente figura:

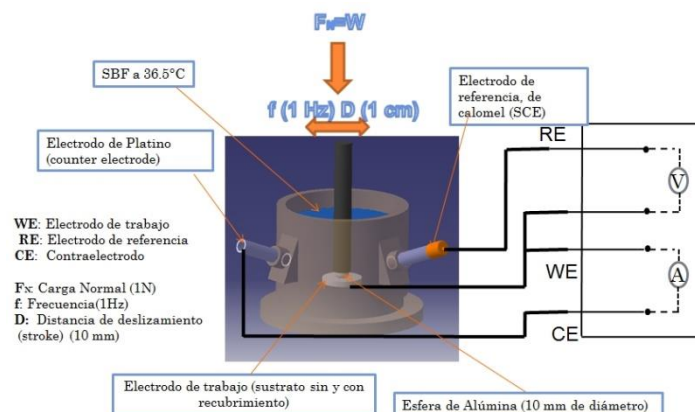


Figura 31 Esquema del arreglo experimental en la prueba de tribo corrosión

El montaje experimental final puede observarse en la siguiente figura. En ella se muestra el elevador automático del tribómetro, el cual se emplea para alejar o acercar, a diferentes velocidades, la esfera de alúmina de la superficie de trabajo, creándose el contacto tribológico; el control de la posición central del tribómetro permite determinar la zona de contacto sobre la que se realizará el experimento.

Por su parte, la base móvil del tribómetro es la que realiza el movimiento recíprocante que da origen a los fenómenos de fricción y desgaste. El sensor del tribómetro empleado (el cual puede ajustarse para realizar pruebas de desgaste o adherencia) mide fuerzas a partir de 1 N. Todos estos componentes del tribómetro se encuentran controlados mediante el software propio del instrumento.



Figura 32 Montaje experimental final con el tribómetro

Las superficies trabajadas mediante estos experimentos fueron analizadas haciendo uso de un perfilómetro modelo DEKTAK marca Veeco, ver Figura 33, con el que se tomaron imágenes bidimensionales de las huellas de desgaste a distancias de 0.1 cm esta información fue recabada para determinar el volumen desplazado durante la prueba de recíprocante, resultado que sirve para evaluar el desempeño de los recubrimientos.

En el perfilómetro se colocaron las muestras en la superficie nivelada del instrumento y se realizaron 11 medidas por película del perfil de la superficie empleando un estilo de 12.5 μm de radio, una longitud de medición de 220 μm , una duración de la prueba de 2 minutos y una fuerza aplicada de 15 mg, todo esto sobre la zona de la huella de desgaste y realizando cada medida a 1 mm de distancia, de modo que se pudiera cubrir toda la longitud de la zona desgastada. La información recopilada fue analizada y graficada empleando el programa ORIGIN 8.5.1 con el que se pudo obtener imágenes bidimensionales de los perfiles de la zona desgastada y estimar un promedio del volumen total desplazado durante la prueba.

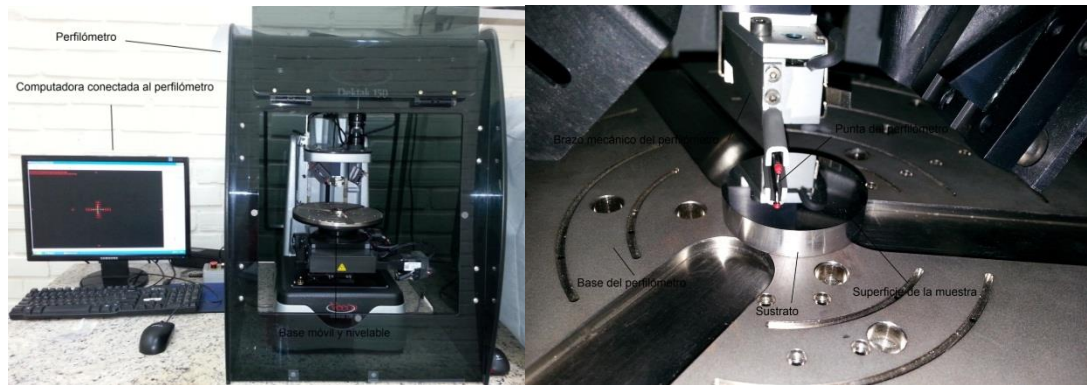


Figura 33 (izquierda) perfilómetro utilizado para medir las rugosidades, espesores y volúmenes desgastados (derecha) base de trabajo del perfilómetro

Una vez que el proceso de tribocorrosión fue concluido, las huellas de desgaste fueron fotografiadas haciendo uso de un Microscopio Electrónico de Barrido marca MIRA3 TESCAN utilizando los siguientes parámetros: Un alto voltaje de 15 kV, una amplificación inicial de 98 X, una velocidad de medición de $0.32 \mu\text{s}/\text{pixel}$, un ancho de imagen de 14.874 mm, una profundidad de foco de $178.61 \mu\text{m}$, una intensidad del haz de 12.00 y una corriente absorbida 241 pA. Las fotografías de las huellas de desgaste fueron empleadas para observar los efectos de los métodos de desgaste presentes en cada uno, así como las huellas que éstos dejaron sobre el material; también permitieron determinar el grado de daño sufrido por los recubrimientos y complementar la información obtenida mediante el tribómetro y el perfilómetro.

Procedimiento experimental para las pruebas de corrosión potenciodinámica

Los experimentos de corrosión fueron llevados a cabo en la misma celda electroquímica empleada para los experimentos de tribocorrosión, incluyendo los electrodos de referencia y el contraelectrodo. Para medir el potencial a circuito abierto y el comportamiento potenciodinámico de las muestras, se utilizó un potenciostato marca *GAMRY Reference 600* así como el programa *GAMRY Instruments Framework*, para diseñar el experimento y el tipo de parámetros a medir. A todas las muestras se les limpió con el mismo proceso explicado para el experimento de tribocorrosión, pero las muestras no fueron cubiertas con barniz sino que se les tapó con una cubierta del mismo plástico utilizado para hacer el vaso en el que se forma la celda de corrosión; dicha tapa deja un área circular expuesta de 0.8 cm^2 , la cual hace contacto con la superficie de la película mediante un empaque interno, colocado para impedir que se trasmine el fluido corporal simulado que se utilizará para la prueba de corrosión, tal y como se muestra en la Figura 34.

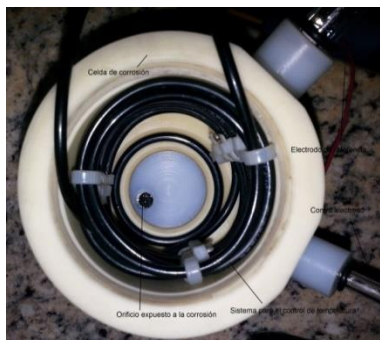


Figura 34 Celda de corrosión

La celda de corrosión fue formada de la misma forma que para el experimento de tribocorrosión; una vez que los tres electrodos fueron colocados en la celda, esta fue llenada con *Fluido Corporal Simulado* a 36 °C manteniéndolo a dicha temperatura mediante un sistema de calentamiento por recirculación de agua.

Para medir los efectos de la corrosión sobre las películas y el sustrato se desarrolló un programa de trabajo para el potenciostato (50) que consistió en lo siguiente:

Paso 1: Una prueba a circuito abierto (OCP) durante 60 minutos para estabilizar las reacciones dentro de la celda y obtener el potencial de corrosión.

Paso 2: Una prueba potenciodinámica (PD) con un incremento de voltaje de 0.333 mV/s variando el potencial desde -1 V a 1 V alrededor del potencial de corrosión.

Un esquema del arreglo experimental utilizado puede verse en la siguiente figura:

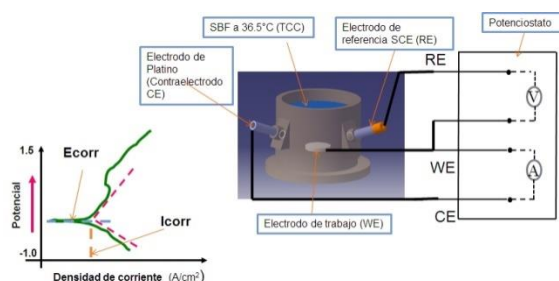


Figura 35 Esquema del arreglo experimental utilizado para medir los efectos de la corrosión

Capítulo 5

Resultados de las pruebas de composición elemental

Un haz de partículas alfa es muy eficiente para observar el perfil de la composición elemental de los recubrimientos gruesos y distinguir en ellos la estructura de multicapa y la presencia de elementos pesados (en este caso, Ti, Al y Pt); sin embargo, debido a que las secciones de producción de *Retro Dispersión de Rutherford* (RBS por sus siglas en inglés) y las secciones de *Retro Dispersión Elástica* (EBS por sus siglas en inglés) para elementos más ligeros como el N, C y O son muy pequeñas en comparación con las del Ti, Al y Pt, resulta difícil distinguir su efecto en los espectros RBS y EBS.

Por lo anterior, se recurrió a un método complementario para discernir la concentración elemental de toda la película. Dicho método es el conocido como *Análisis de Reacciones Nucleares* (NRA por sus siglas en inglés) que permite distinguir los efectos de las *Reacciones Nucleares* (NR por sus siglas en inglés) producidas por los elementos presentes en las superficies y distinguir sus concentraciones haciendo uso de distintas reacciones nucleares.

Las reacciones nucleares que fueron empleadas en el análisis de los recubrimientos fueron las siguientes: las secciones transversales experimentales para las reacciones nucleares $^{14}\text{N}(\text{d}, \alpha_1)^{12}\text{C}$ (51), $^{14}\text{N}(\text{d}, p_{1+2})^{15}\text{N}$ (51), $^{14}\text{N}(\text{d}, p_3)^{15}\text{N}$ (52), y $^{14}\text{N}(\text{d}, p_{4+5})^{15}\text{N}$ (52) fueron utilizadas para determinar la concentración de N en las capas de TiAlN y TiAlPtN, mientras que las secciones $^{16}\text{O}(\text{d}, p_0)^{17}\text{O}$ (53), $^{16}\text{O}(\text{d}, p_1)^{17}\text{O}$ (53), y $^{12}\text{C}(\text{d}, p_0)^{13}\text{C}$ (54) fueron utilizadas para determinar la concentración de O y C como elementos contaminantes provenientes de la cámara de depósito y del sistema de vacío del acelerador.

Para cada muestra se produjeron tres espectros, uno de RBS para partículas alfa, con el que se observó y determinó la estructura en multicapas de los recubrimientos, pudiéndose con esto determinar el grosor de cada capa: un espectro de RBS para núcleos de deuterio y uno de NRA para núcleos de deuterio los cuales permitieron obtener el perfil de concentración elemental absoluto de cada muestra. El análisis simultáneo de los 3 espectros fue realizado utilizando el software *SIMNRA* (55) y realizando simulaciones de los espectros analizados, con lo que se determinó la concentración de cada elemento en los recubrimientos como función del grosor de los mismos.

La Tabla 12 indica los resultados promedio obtenidos para todas las muestras fabricadas; en ésta pueden observarse las concentraciones elementales promedio obtenidas para cada tipo de capa en cada una de las películas, así como el grosor promedio de cada una de ellas, para los cuatro elementos que constituyen a los recubrimientos (Ti, Al, Pt y N) así como para los elementos contaminantes principales (O y C). Con las condiciones experimentales

utilizadas, se midieron con unicapas las tasas de depósito para los tres tipos de capas depositadas empleando un perfilómetro, obteniéndose 13.1 nm / min para el TiAlN, 12.7 nm / min para el TiAlPtN y 14.3 nm / min para el TiAl.

Muestra	Capa	Concentración elemental porcentual						Grosor promedio de la capa (nm)	Grosor total (μm)
		Ti $\pm 0.005 \%$	Al $\pm 0.005 \%$	Pt $\pm 0.005 \%$	N $\pm 0.005 \%$	O $\pm 0.005 \%$	C $\pm 0.005 \%$		
0 nm	TiAlPtN	-	-	-	-	-	-	-	4.26 +/- 0.12
	TiAlN	30.21	16.06	-	51.65	2.07	0.01	392 +/- 15	
	TiAl	48.37	50.26	-	-	1.34	0.03	26 +/- 3	
71 nm	TiAlPtN	32.21	26.19	0.44	40.06	1.08	0.02	71 +/- 14	4.6 +/- 0.21
	TiAlN	30.08	18.39	-	50.50	1.02	0.01	353 +/- 34	
	TiAl	48.43	49.65	-	-	1.9	0.02	27 +/- 3	
145 nm	TiAlPtN	27.03	14.31	0.40	56.04	2.21	0.01	145 +/- 5	4.72 +/- 0.31
	TiAlN	29.01	18.31	-	50.35	2.3	0.03	288 +/- 43	
	TiAl	47.90	50.93	-	-	1.16	0.01	21 +/- 5	
201 nm	TiAlPtN	30.15	17.51	0.48	50.58	1.01	0.27	201 +/- 26	4.34 +/- 0.21
	TiAlN	30.05	19.34	-	48.62	1.86	0.13	198 +/- 31	
	TiAl	47.62	50.93	-	-	1.41	0.04	26 +/- 3	
271 nm	TiAlPtN	32.01	17.15	0.47	48.42	1.89	0.06	271 +/- 56	4.48 +/- 0.16
	TiAlN	36.19	20.18	-	42.42	1.21	0.01	138 +/- 55	
	TiAl	48.63	50.03	-	-	1.34	0.00	25 +/- 3	
337 nm	TiAlPtN	37.64	19.09	0.45	41.01	1.75	0.06	337 +/- 19	4.39 +/- 0.24
	TiAlN	42.22	22.76	-	34.00	1.02	0.00	64 +/- 12	
	TiAl	48.80	49.83	-	-	1.35	0.02	27 +/- 4	
383 nm	TiAlPtN	37.96	16.91	0.42	42.81	1.88	0.02	383 +/- 44	4.17 +/- 0.05
	TiAlN	-	-	-	-	-	-	-	
	TiAl	47.98	50.65	-	-	1.33	0.04	27 +/- 5	
Single	TiAlPtN	20.32	25.28	0.45	52.07	1.82	0.06	4470 +/- 110	4.47 +/- 0.11
	TiAlN	-	-	-	-	-	-	-	
	TiAl	-	-	-	-	-	-	-	

Tabla 12 Resultados promedio obtenidos de los experimentos IBA

A continuación, se muestran los espectros producidos para cada muestra y los perfiles de concentración elemental que se tuvieron para cada caso.

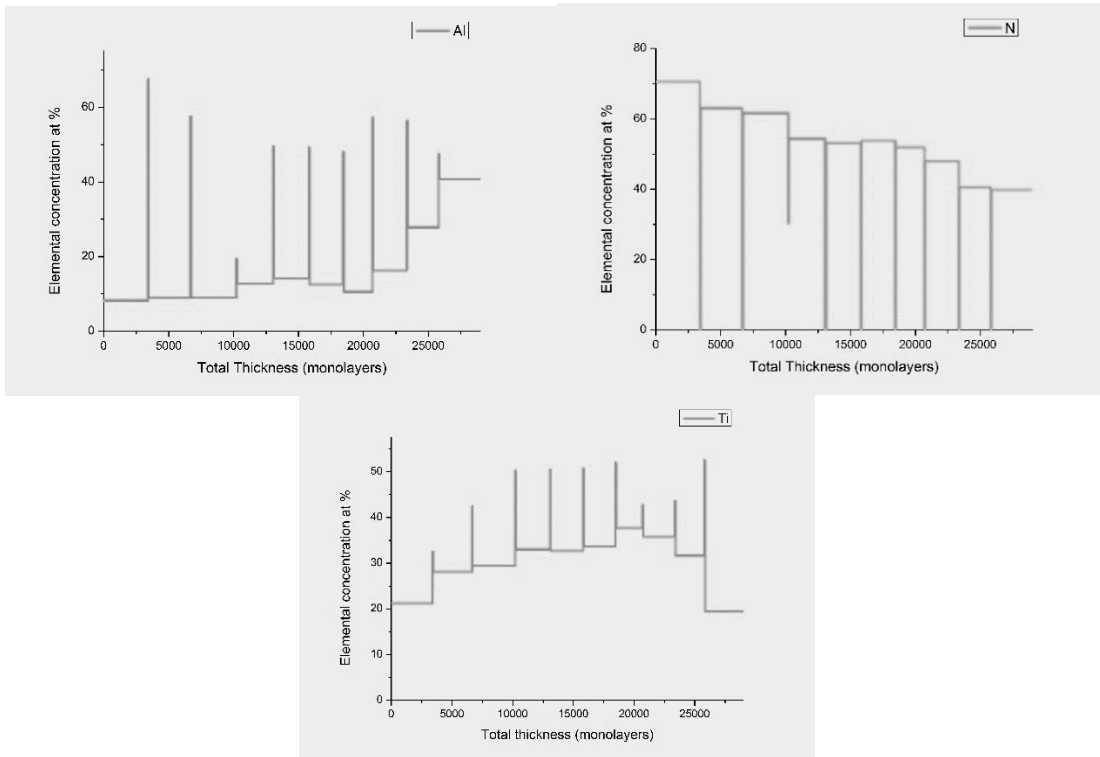


Figura 36 Perfiles de concentración elemental, muestra 0 nm

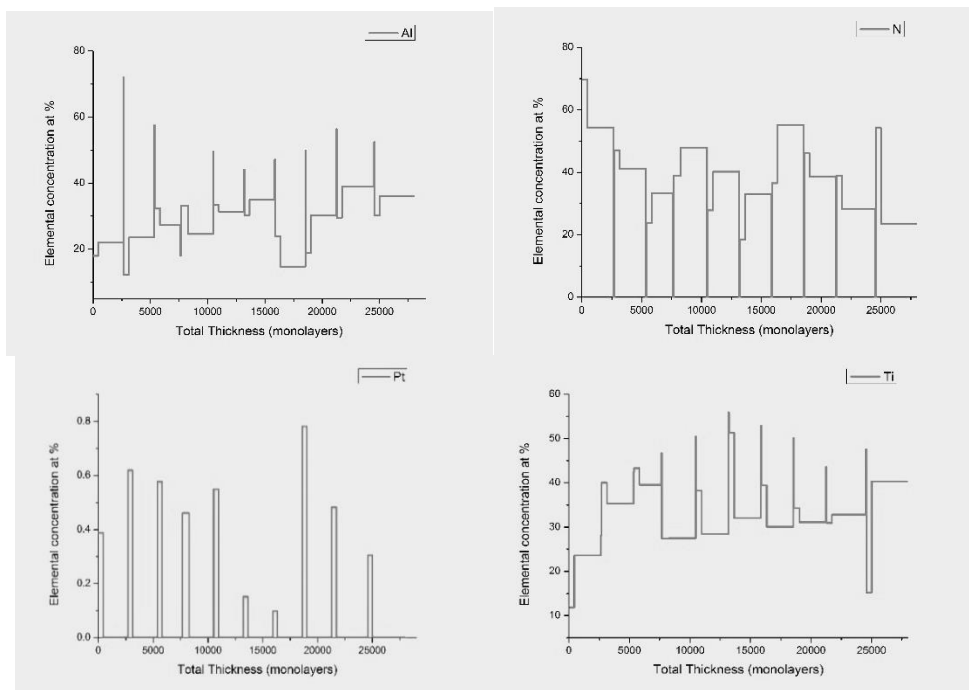


Figura 37 Perfiles de concentración elemental, muestra 71 nm

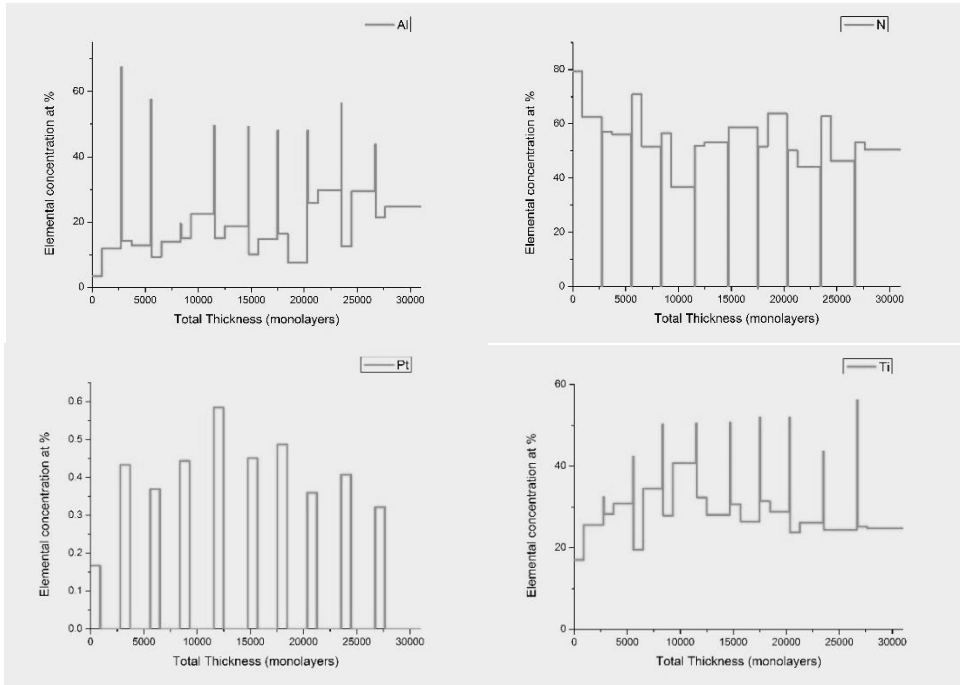


Figura 38 Perfiles de concentración elemental, muestra 145 nm

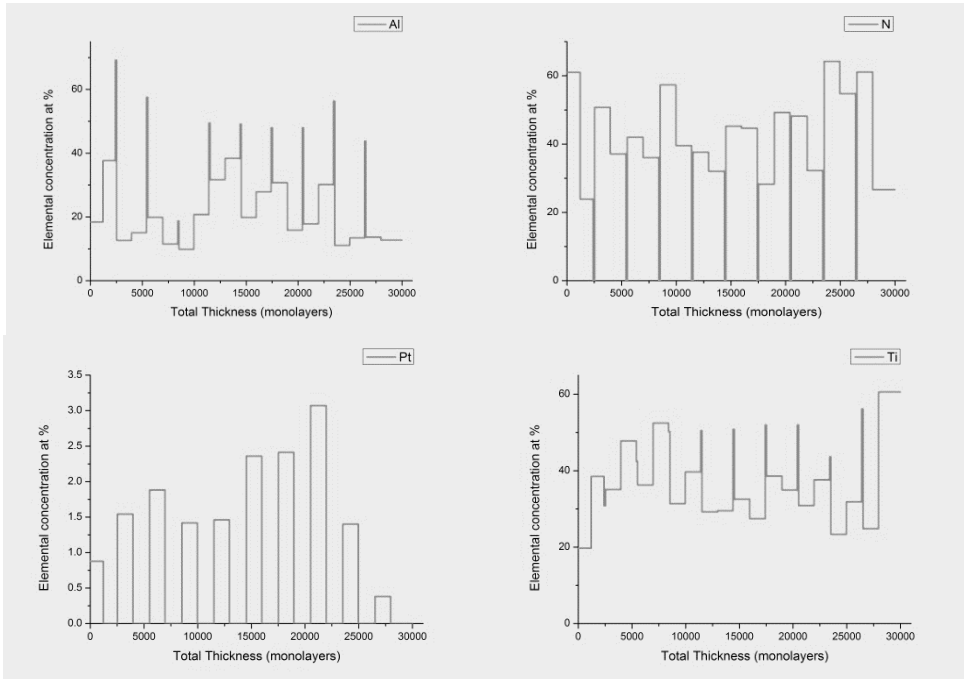


Figura 39 Perfiles de concentración elemental, muestra 201 nm

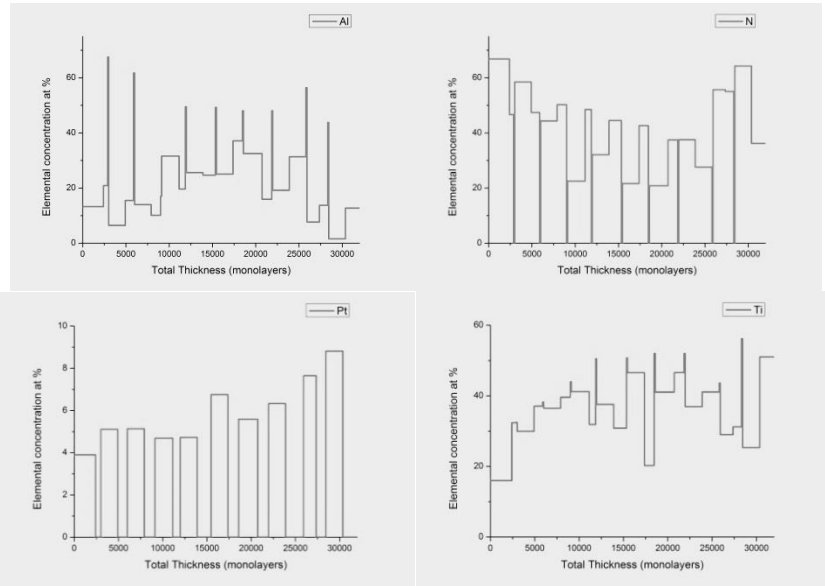


Figura 40 Perfiles de concentración elemental, muestra 271 nm

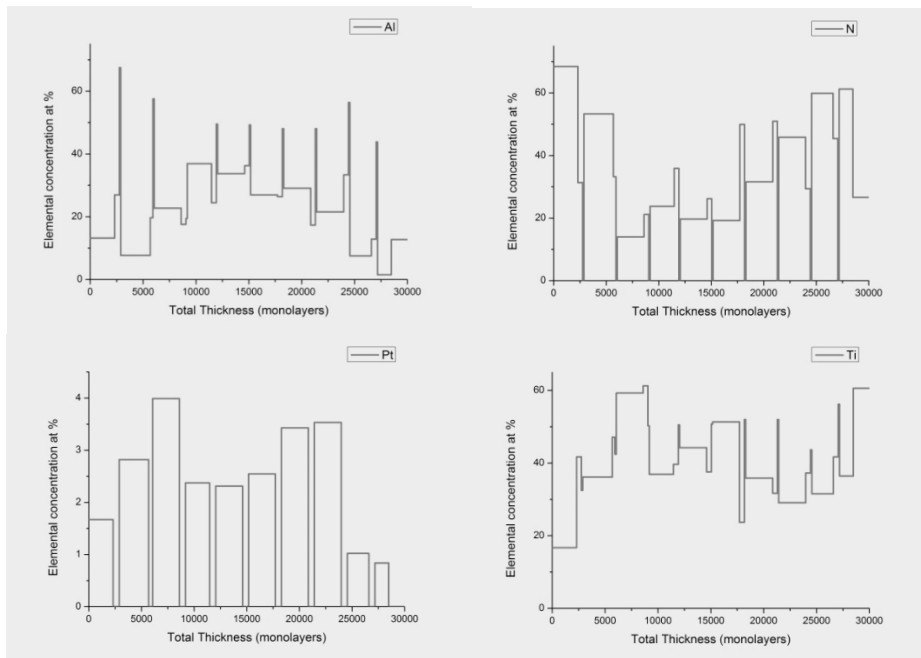


Figura 41 Perfiles de concentración elemental, muestra 337 nm

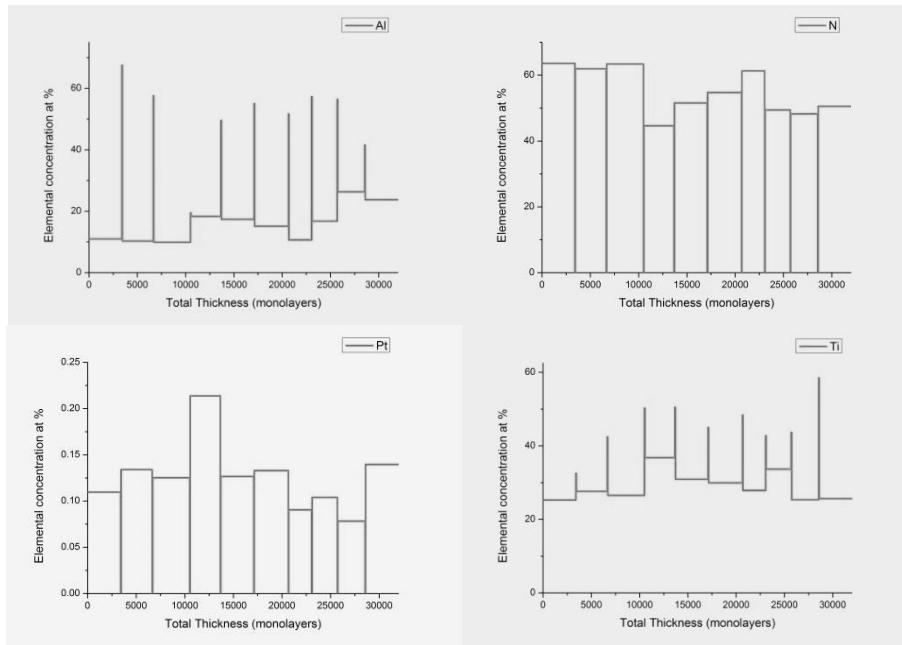


Figura 42 Perfiles de concentración elemental, muestra 383 nm

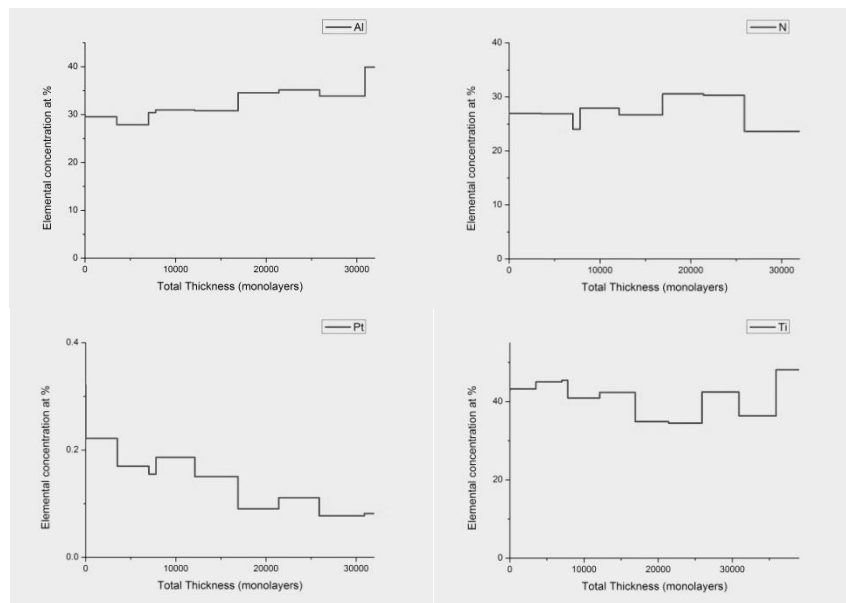


Figura 43 Perfiles de concentración elemental, muestra Single

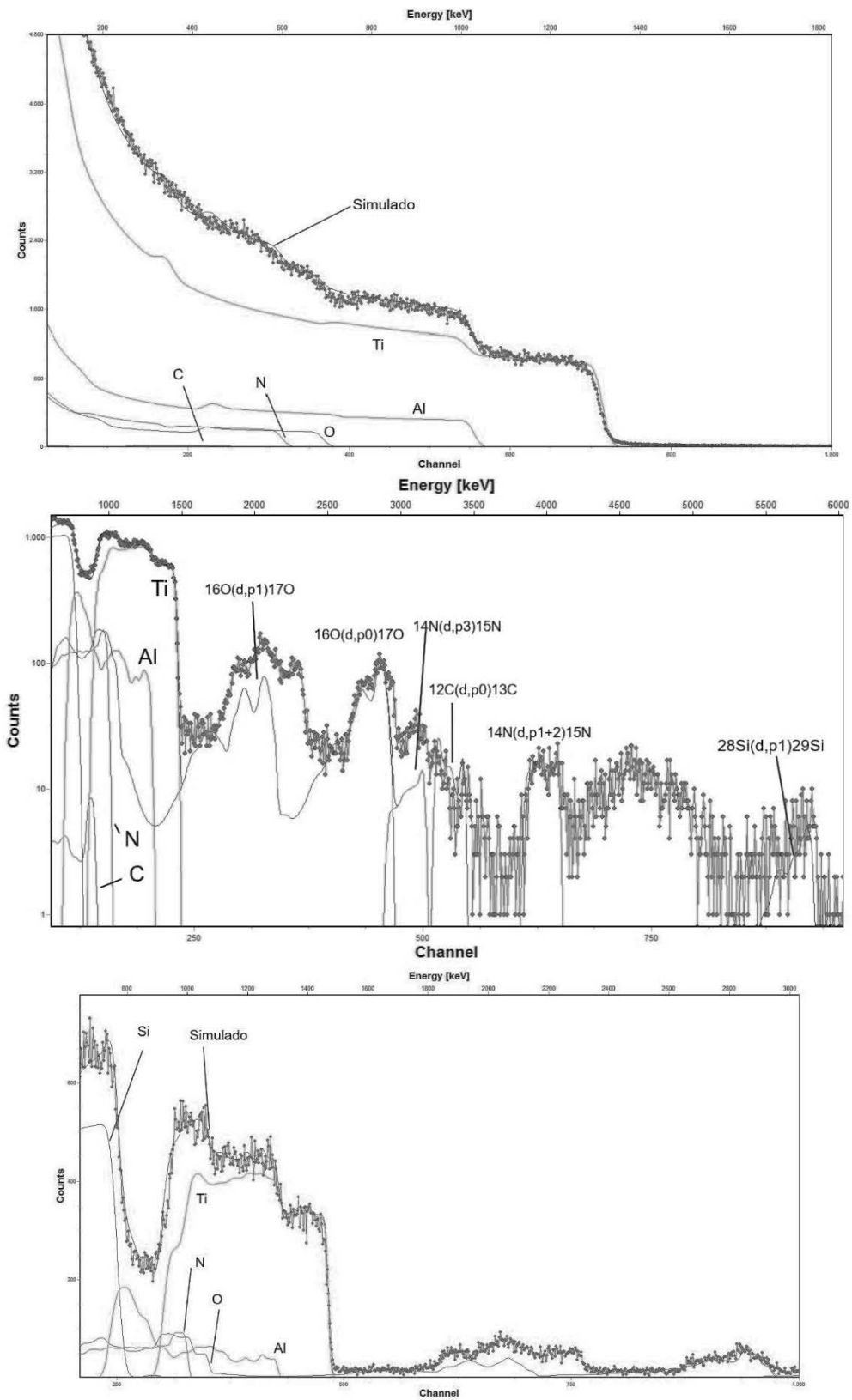


Figura 44 Espectros IBA, RBS para partículas alfa (arriba), NRA para deuterios (en medio) y RBS deuterio (abajo) muestra 0 nm

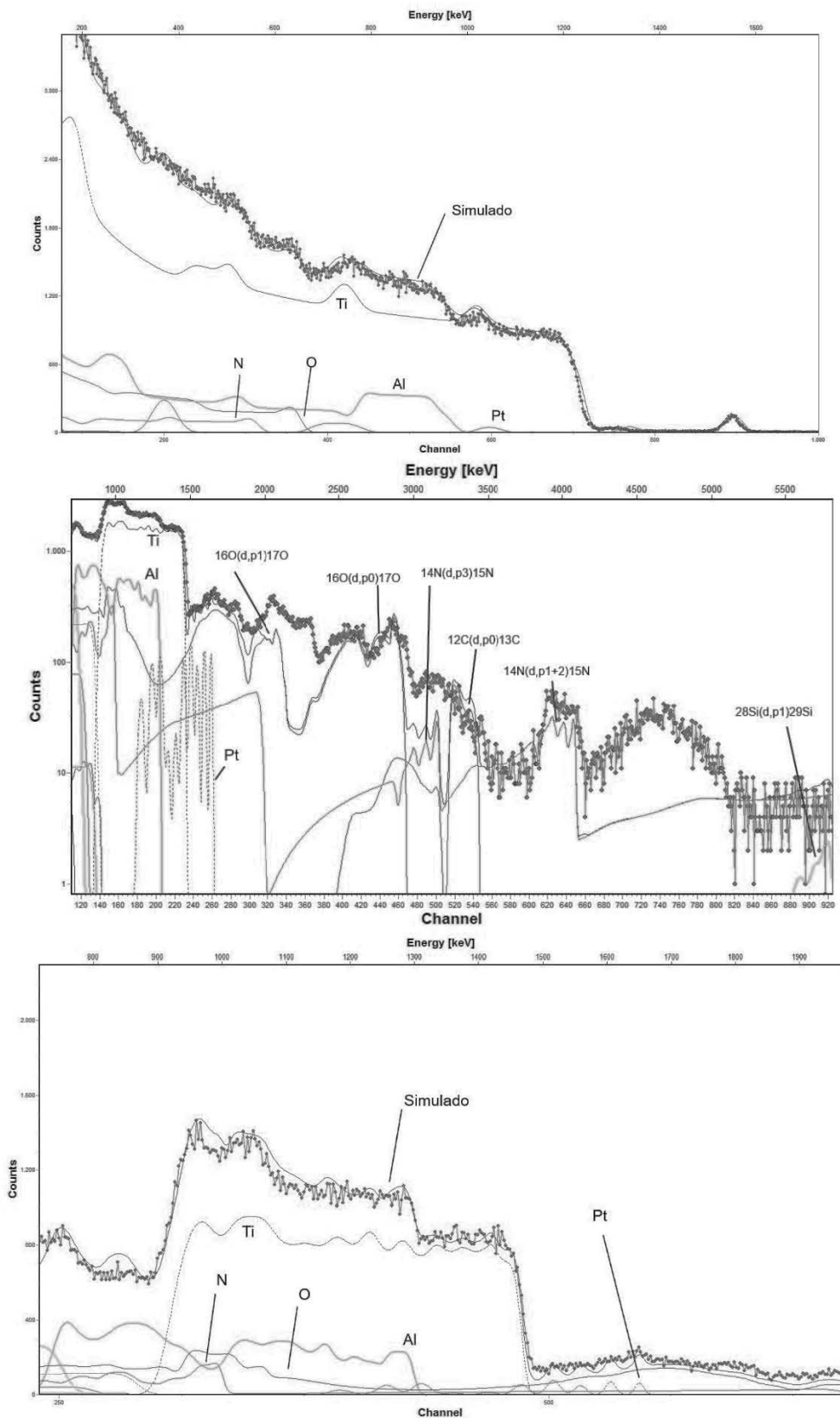


Figura 45 Espectros IBA, muestra 71 nm

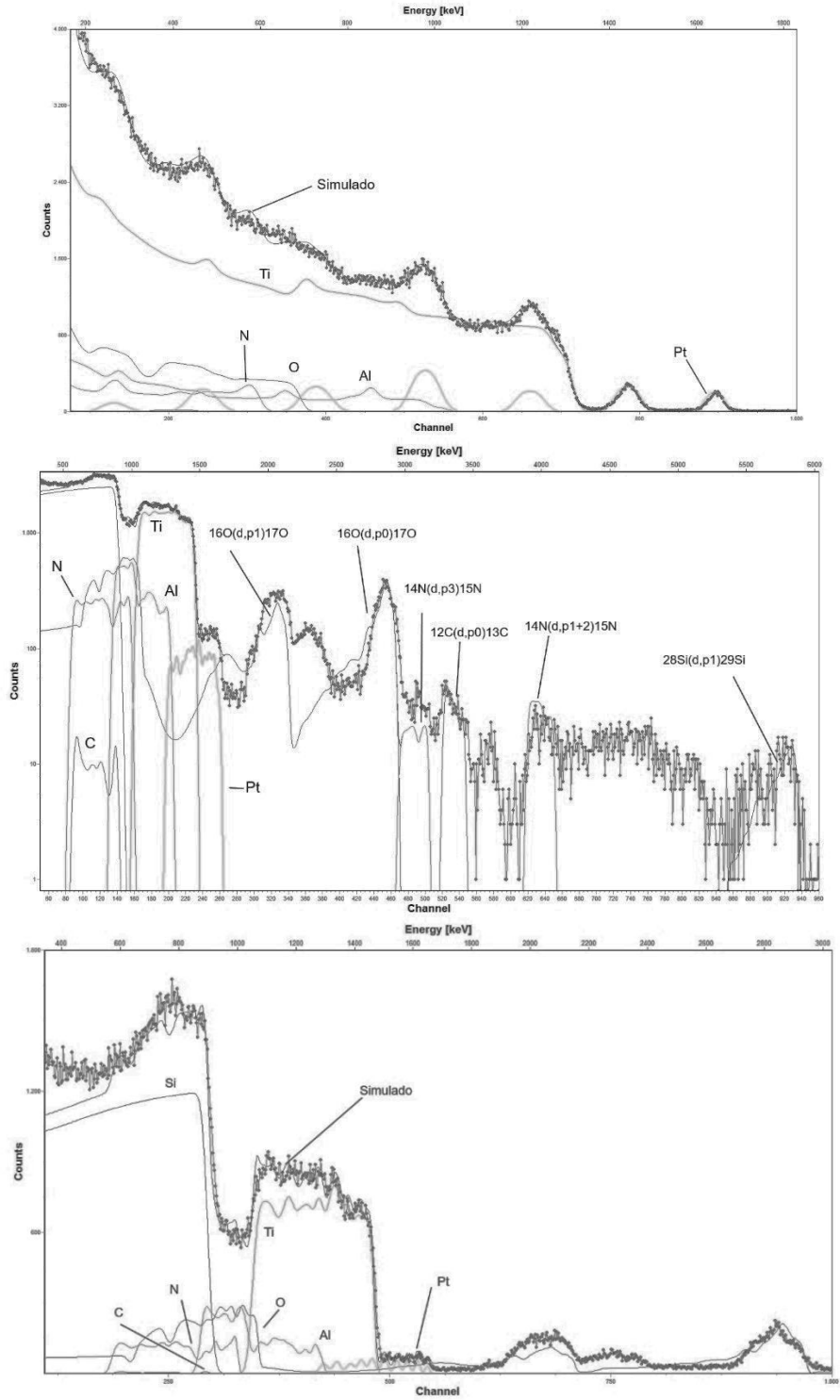


Figura 46 Espectros IBA, muestra 145 nm

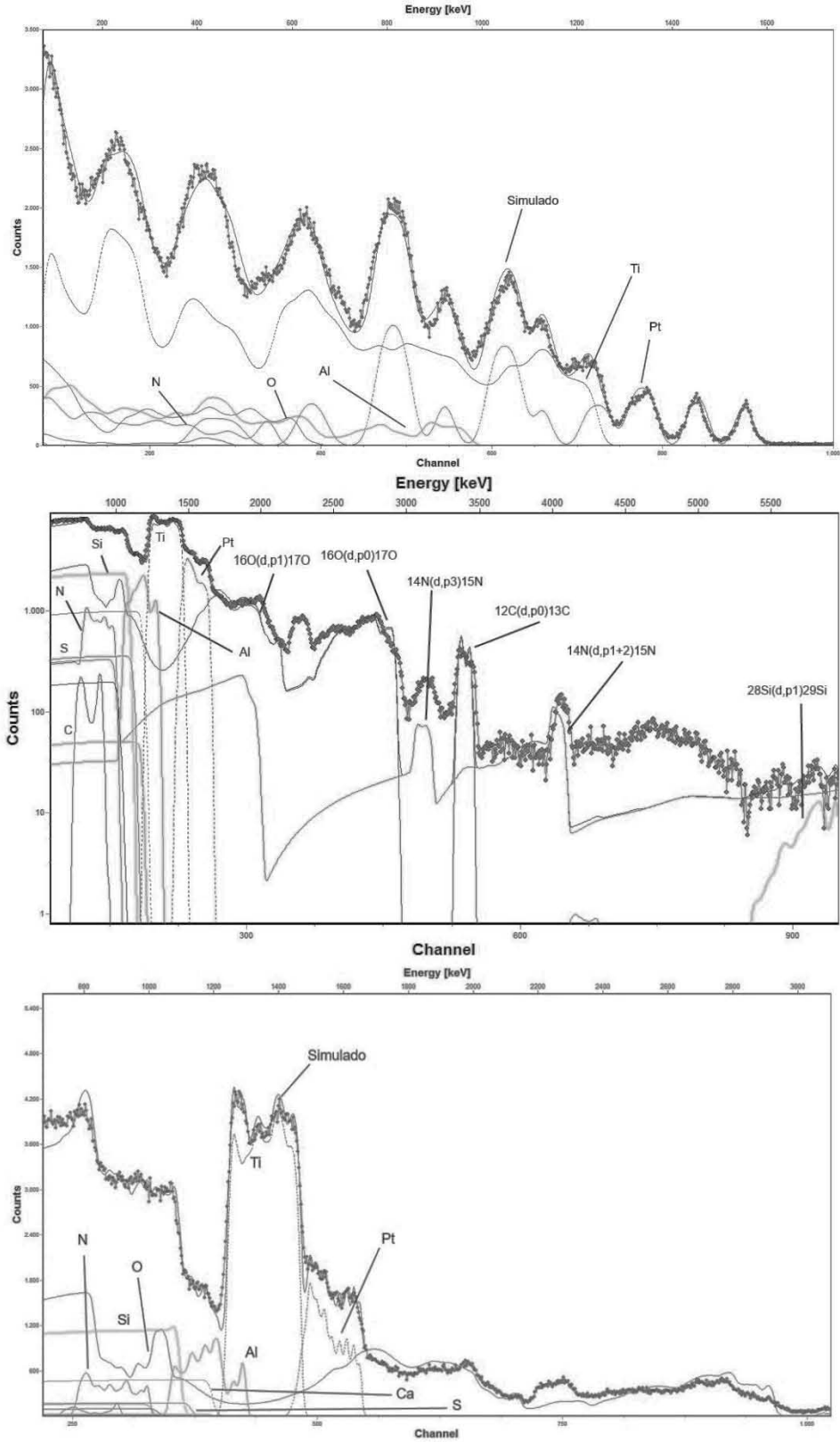


Figura 47 Espectros IBA, muestra 201 nm .

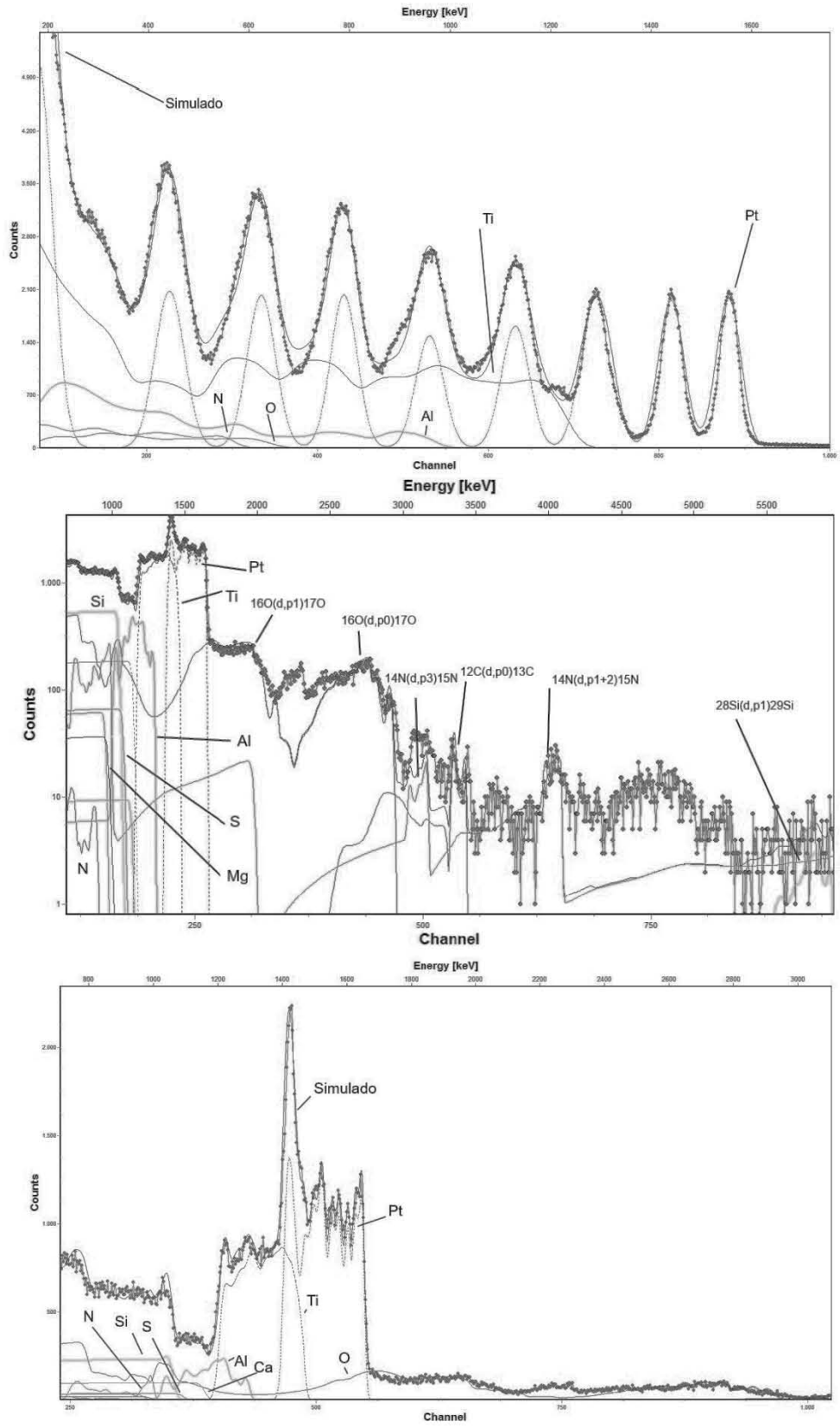


Figura 48 Espectros IBA, muestra 271 nm

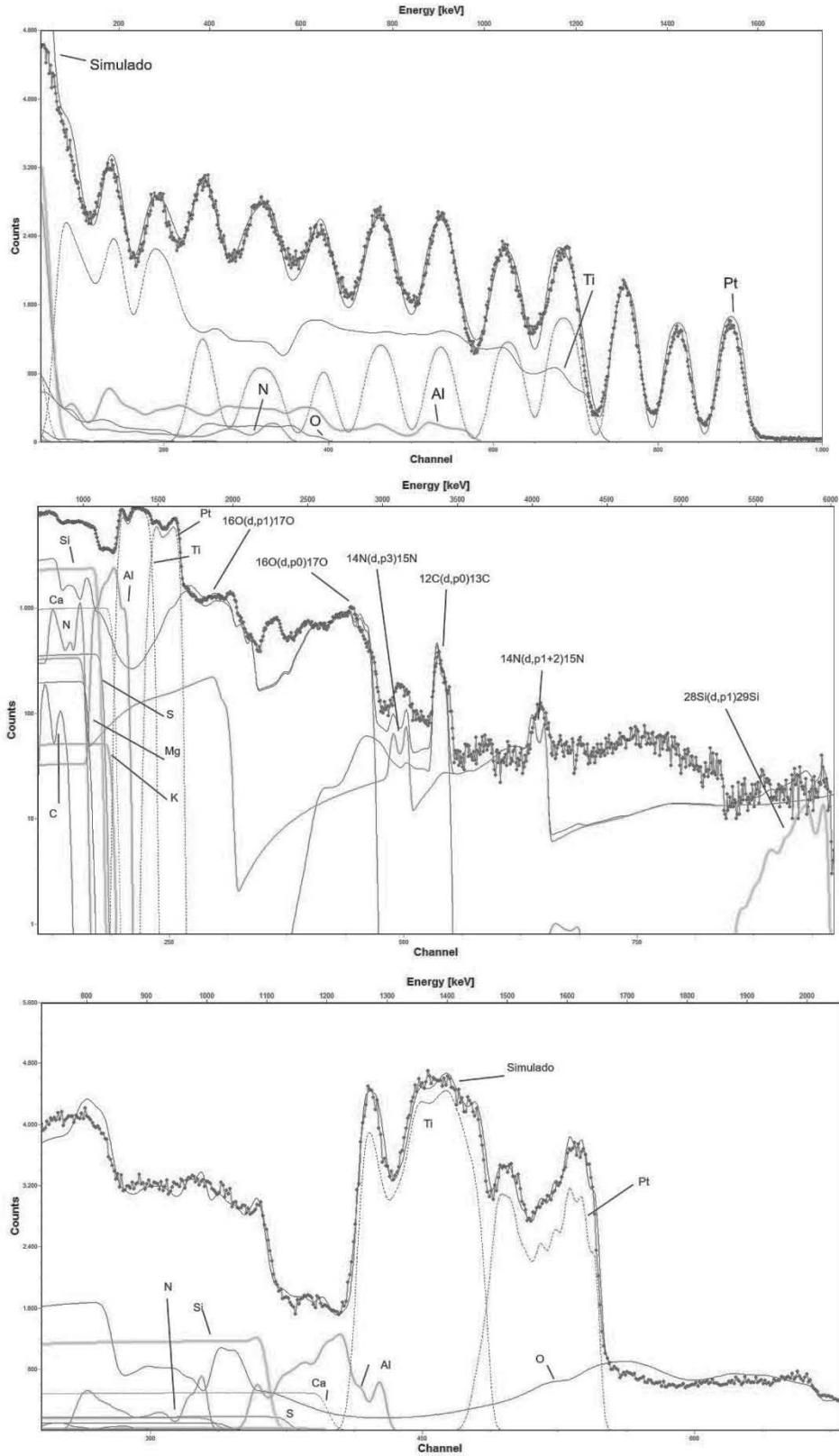


Figura 49 Espectros IBA, muestra 337 nm

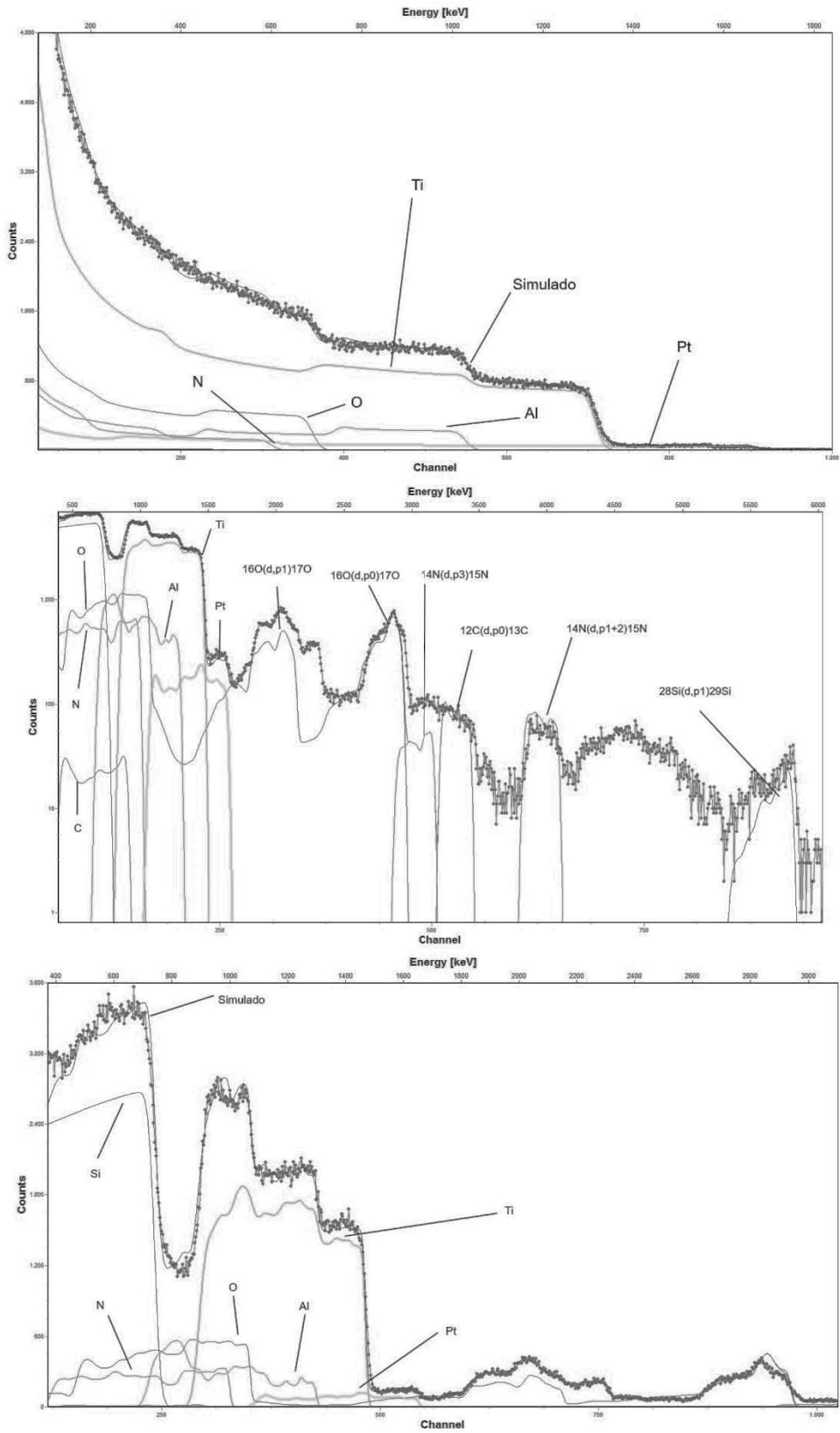


Figura 50 Espectros IBA, muestra 383 nm

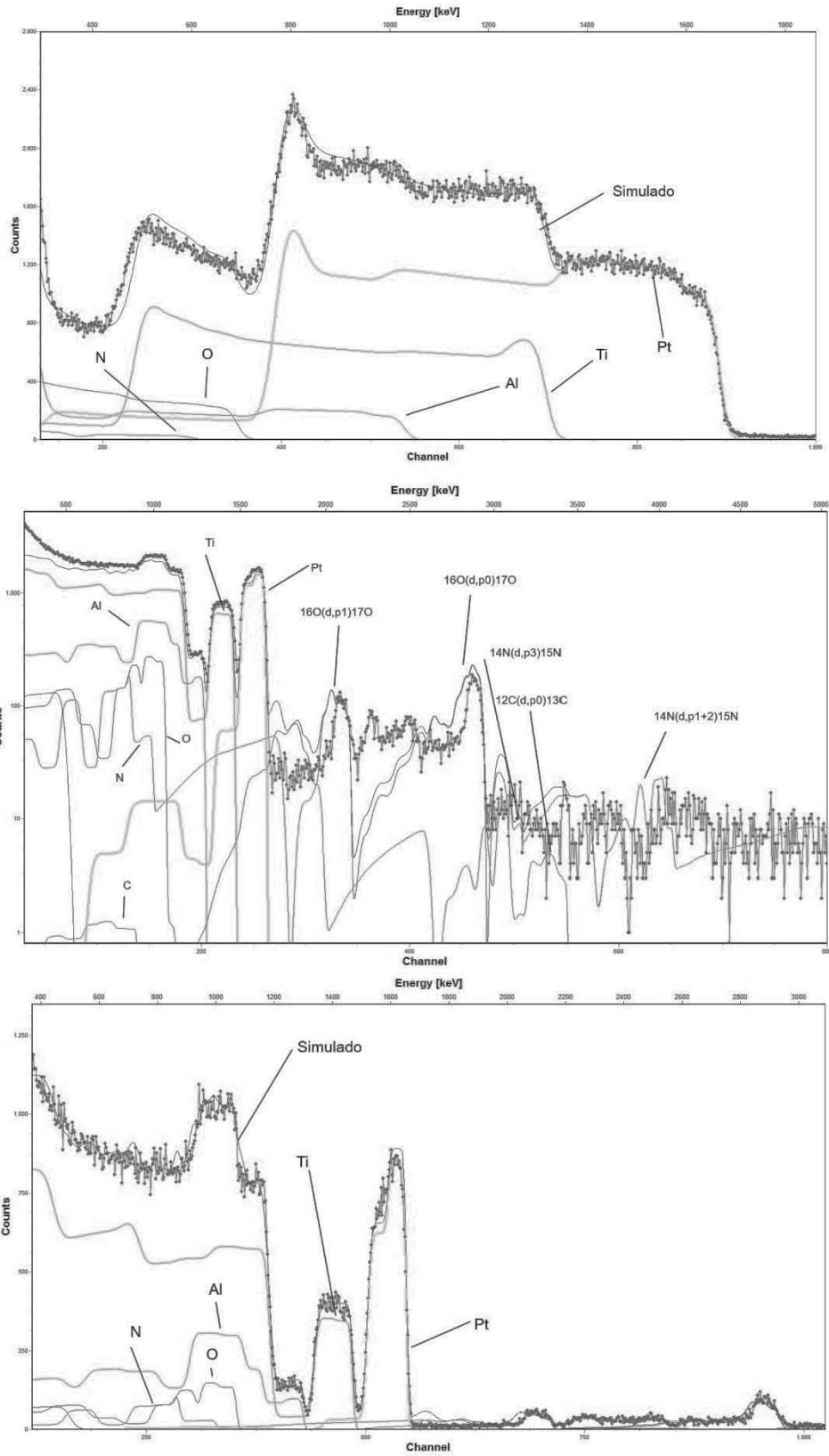


Figura 51 Espectros IBA, muestra Single

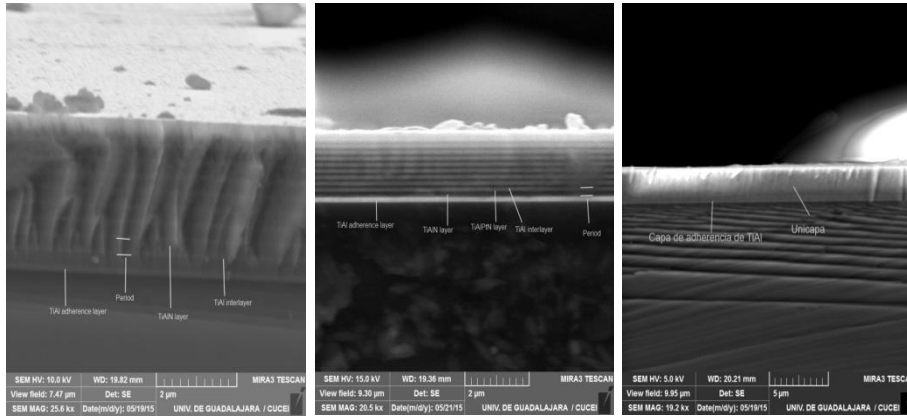


Figura 52 Secciones transversales obtenida con un microscopio electrónico de barrido (SEM) para las muestras (de izquierda a derecha) 0 nm, 145 nm y Single

Resultados de las pruebas de micro-dureza

En la Figura 53 se muestran los resultados promedio obtenidos para todas las muestras y el sustrato. De los experimentos Vickers realizados se obtuvieron los resultados de micro-durezas con el efecto de la influencia del sustrato; para reducir dicho efecto y observar la micro-dureza de los recubrimientos por si sola, se utilizó el modelo 1 expresado en (56). En dicho modelo, la dureza del recubrimiento sin el sustrato está dada por la siguiente ecuación:

$$H_f = H_s + \frac{H_c - H_s}{2(\sin 22^\circ)^2 * (t/D) - (\sin 22^\circ)^2 * (t/D)^2} \quad (18)$$

$$D = d * \frac{\tan 22^\circ}{2\sqrt{2}} \quad (19)$$

En donde H_f es la micro-dureza del recubrimiento sin la influencia del sustrato, H_s es la micro-dureza del sustrato, H_c es la micro-dureza compuesta medida, t es el grosor del recubrimiento, d es la diagonal promedio medida en la huella durante el experimento y D es la profundidad de dicha huella. La Tabla 13 muestra los resultados promedio obtenidos durante las mediciones y aquellos empleados en la obtención de la dureza de las películas.

Resultados obtenidos en las pruebas de medición de micro-dureza						
Muestra	$H_c \left(\frac{kgf}{mm^2} \right)$ $\pm 0.001 \frac{kgf}{mm^2}$	$H_s \left(\frac{kgf}{mm^2} \right)$ $\pm 0.001 \frac{kgf}{mm^2}$	$t \left(\mu m \right)$ $\pm 0.001 \mu m$	$d \left(\mu m \right)$ $\pm 0.001 \mu m$	$D \left(\mu m \right)$ $\pm 0.001 \mu m$	$H_f \left(\frac{kgf}{mm^2} \right)$ $\pm 0.001 \frac{kgf}{mm^2}$
0 nm	914.05	343.53	4.256	7.110	1.015	1188.741
71 nm	700.495	343.53	4.602	8.100	1.156	813.227

145 nm	354.18	343.53	4.715	11.350	1.620	354.266
201 nm	364.841	343.53	4.337	10.810	1.543	364.899
271 nm	366.104	343.53	4.480	10.875	1.553	366.251
337 nm	335.685	343.53	4.388	11.769	1.680	335.681
383 nm	433.365	343.53	4.171	10.295	1.470	433.718
Single	339.935	343.53	4.469	11.650	1.663	339.935

Tabla 13 Resultados de las pruebas de micro – dureza Vickers

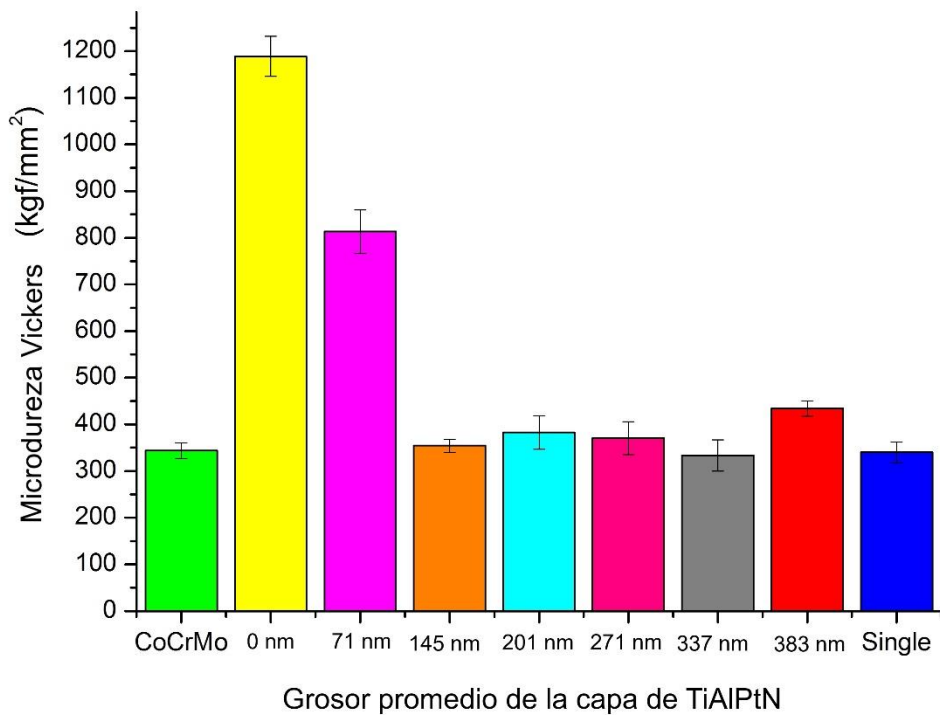


Figura 53 Micro-durezas de las películas como función del grosor promedio de las capas de TiAlPtN

Resultados de las pruebas de adherencia

Las siguientes gráficas muestran los resultados obtenidos durante las pruebas de adherencia; en cada figura se incluye una gráfica de la fuerza de fricción y del CoF como

funciones del tiempo y se señalan las cargas críticas detectadas. Aunado a esto se incluyen las micrografías tomadas a cada huella de rayado.

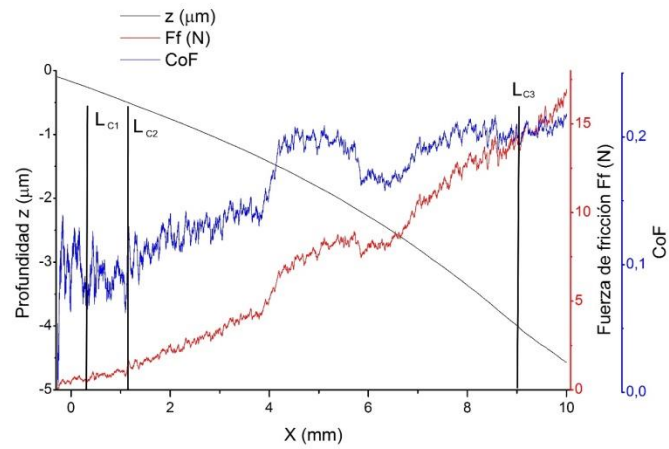


Figura 54 (arriba) CoF y Ff como función de la distancia de la hueya, muestra 0 nm, (abajo) huella de adherencia

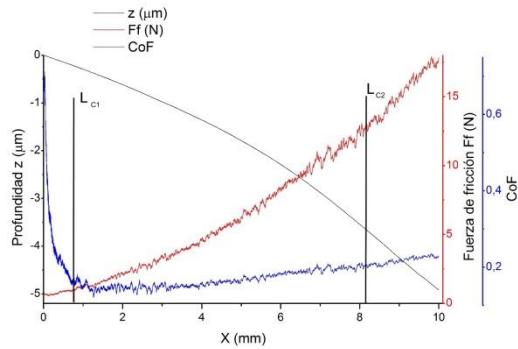


Figura 55 (arriba) CoF y Ff, muestra 71 nm, (abajo) huella de adherencia

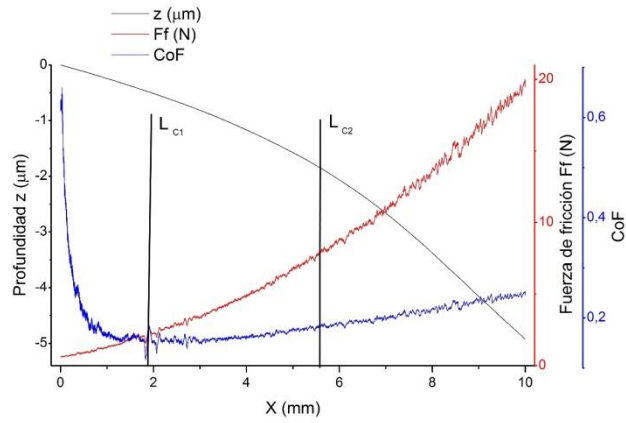


Figura 56 (arriba) CoF y Ff, muestra 145 nm, (abajo) huella de adherencia

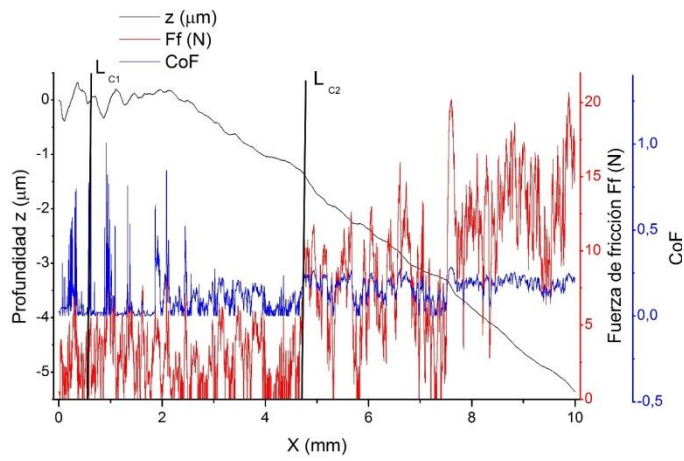


Figura 57 (arriba) CoF y Ff, muestra 201 nm, (abajo) huella de adherencia

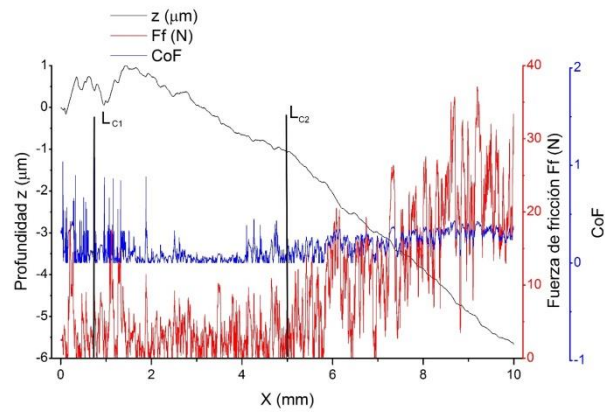


Figura 58 (arriba) CoF y Ff, muestra 271 nm, (abajo) huella de adherencia

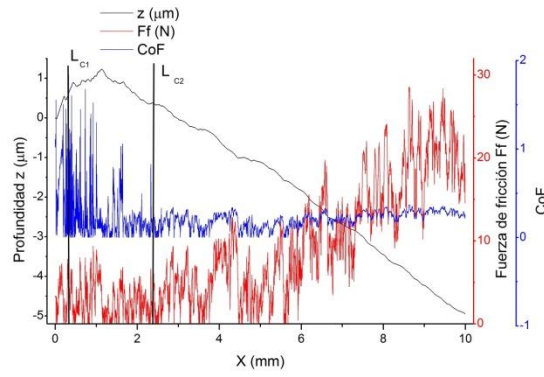


Figura 59 (arriba) CoF y Ff, muestra 337 nm, (abajo) huella de adherencia

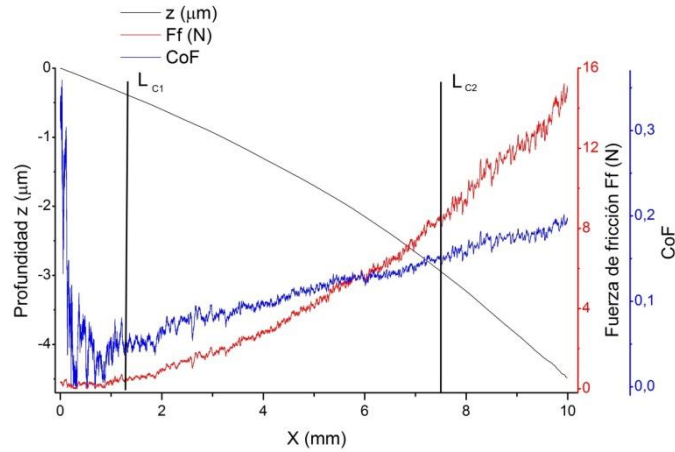


Figura 60 (arriba) CoF y Ff, muestra 383 nm, (abajo) huella de adherencia

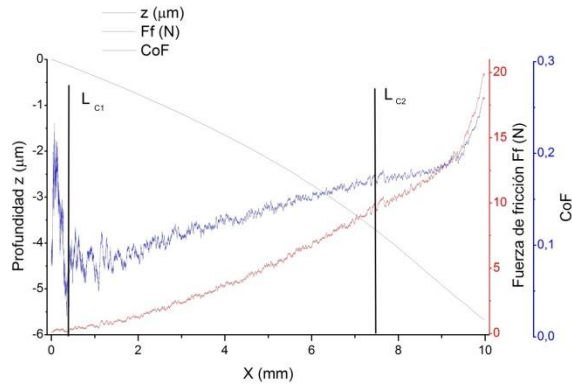


Figura 61 (arriba) CoF y Ff, muestra Single, (abajo) huella de adherencia

Resultados de las pruebas de rugosidad

El resultado obtenido en la medida de la rugosidad fue el parámetro conocido como promedio de la línea central (R_a) que consiste en la desviación aritmética promedio del perfil obtenido respecto a la línea base promedio (57). Un compendio de los resultados se muestra en la Tabla 14.

Muestra	Rugosidad promedio (\AA)	Grosor promedio (μm)
Sustrato (CoCrMo)	45.18 +/- 19.98	-----

0 nm	44.66 +/- 11.34	4.26 +/- 0.12
71 nm	63.12 +/- 11.57	4.60 +/- 0.21
145 nm	51.88 +/- 18.85	4.72 +/- 0.31
201 nm	65.12 +/- 24.15	4.34 +/- 0.21
271 nm	49.98 +/- 24.12	4.48 +/- 0.16
337 nm	61.43 +/- 11.71	4.39 +/- 0.24
383 nm	57.08 +/- 9.06	4.17 +/- 0.05
Single	30.64 +/- 4.61	4.47 +/- 0.11

Tabla 14 Resultados promedio de grosor y rugosidad

Resultados de las pruebas XRD

En la Tabla 14 se listan las líneas de difracción identificadas para las muestras producidas y para los sustratos empleados, mientras que la Figura 62 muestra los espectros de XRD correspondientes obtenidos en las pruebas con las líneas observadas indicadas sobre ellos. Las ecuaciones empleadas para obtener los datos presentados en la tabla son las siguientes:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (20)$$

$$\frac{a_{0hkl}}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} = d_{hkl} \quad (21)$$

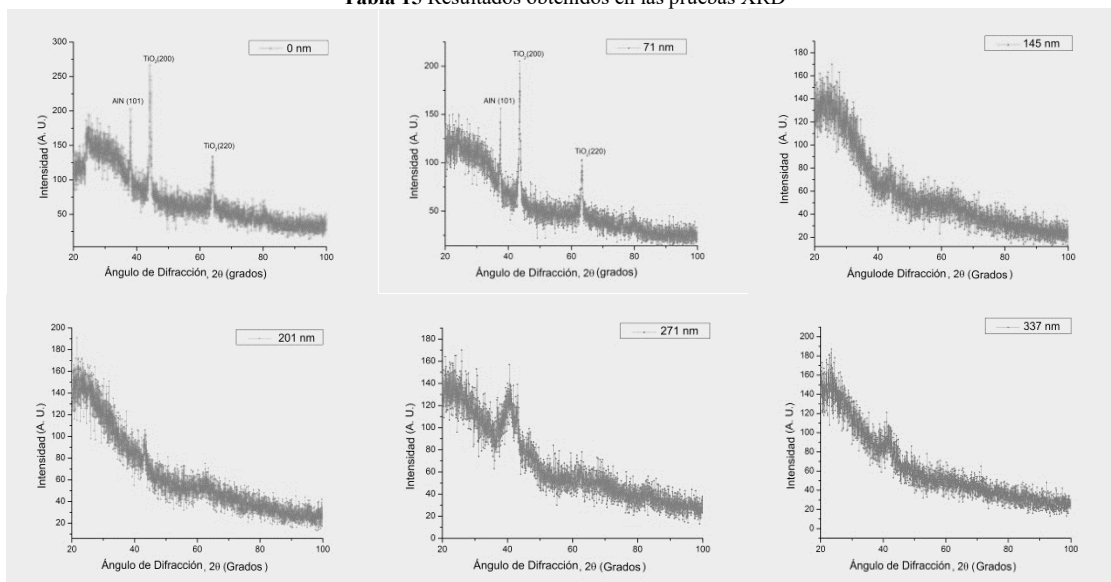
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a_{0hkl}^2} \right) + \frac{l^2}{c_{0hkl}^2} \quad (22)$$

En donde la primera ecuación es la representación matemática de la *Ley de Bragg*, d_{hkl} es la distancia interplanar, n es un número entero, θ_{hkl} es el ángulo de difracción y λ es la longitud de la radiación difractada. La segunda ecuación aplica para estructuras cristalinas cúbicas (como es el caso del CoCrMo, del Si y del TiO₂) en los que a_0 , b_0 y c_0 (los espaciamientos de la red cristalina) son iguales entre sí; por su parte, h , k y l son los índices de familias de planos racionales correspondientes al pico de difracción observado. La tercera ecuación aplica para estructuras cristalinas hexagonales (como el AlN), en donde $a_0 = b_0 \neq c_0$. Para el caso del AlN se tiene que $a_0 = 3.110 \text{ \AA}$ y $c_0 = 4.980 \text{ \AA}$ (58).

Muestra	Cristal	Índices de familias de planos racionales			Ángulo de difracción $2\theta_{hkl}$ (°) $\pm 0.005^\circ$	Distancia Interplanar d_{hkl} (Å) $\pm 0.005^\circ$	Espaciamiento de la red cristalina a_{0hkl} (Å) $\pm 0.005\text{Å}$	Espaciamiento de la red cristalina b_{0hkl} (Å) $\pm 0.005\text{Å}$	Espaciamiento de la red cristalina c_{0hkl} (Å) $\pm 0.005\text{Å}$
		h	k	l					

Sustrato de Silicio	Si	1	1	1	32.99	2.71	4.70	4.70	4.70
	Si	2	2	0	61.77	1.50	4.25	4.25	4.25
	Si	4	0	0	69.08	1.36	5.44	5.44	5.44
	Si	2	2	2	75.55	1.26	4.36	4.36	4.36
CoCrMo	γ CoCrMo	1	1	1	43.76	2.07	3.58	3.58	3.58
	γ CoCrMo	2	0	0	51.07	1.79	3.58	3.58	3.58
	γ CoCrMo	2	2	0	75.04	1.27	3.58	3.58	3.58
	γ CoCrMo	3	1	1	91.12	1.08	3.58	3.58	3.58
0 nm / Vidrio	AlN	1	0	1	38.45	2.34	3.06	3.06	4.98
	TiO ₂	2	0	0	44.19	2.05	4.10	4.10	4.10
	TiO ₂	2	2	0	64.06	1.45	4.11	4.11	4.11
71 nm / Vidrio	AlN	1	0	1	37.5	2.40	3.16	3.16	4.98
	TiO ₂	2	0	0	43.65	2.07	4.15	4.15	4.15
	TiO ₂	2	2	0	63.44	1.47	4.15	4.15	4.15
145 nm / Vidrio	Amorfo	-	-	-	-	-	-	-	-
201 nm / Vidrio	Amorfo	-	-	-	-	-	-	-	-
271 nm / Vidrio	Amorfo	-	-	-	-	-	-	-	-
337 nm / Vidrio	Amorfo	-	-	-	-	-	-	-	-
383 nm / Si	Amorfo	-	-	-	-	-	-	-	-
Single / Si	Amorfo	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 15 Resultados obtenidos en las pruebas XRD



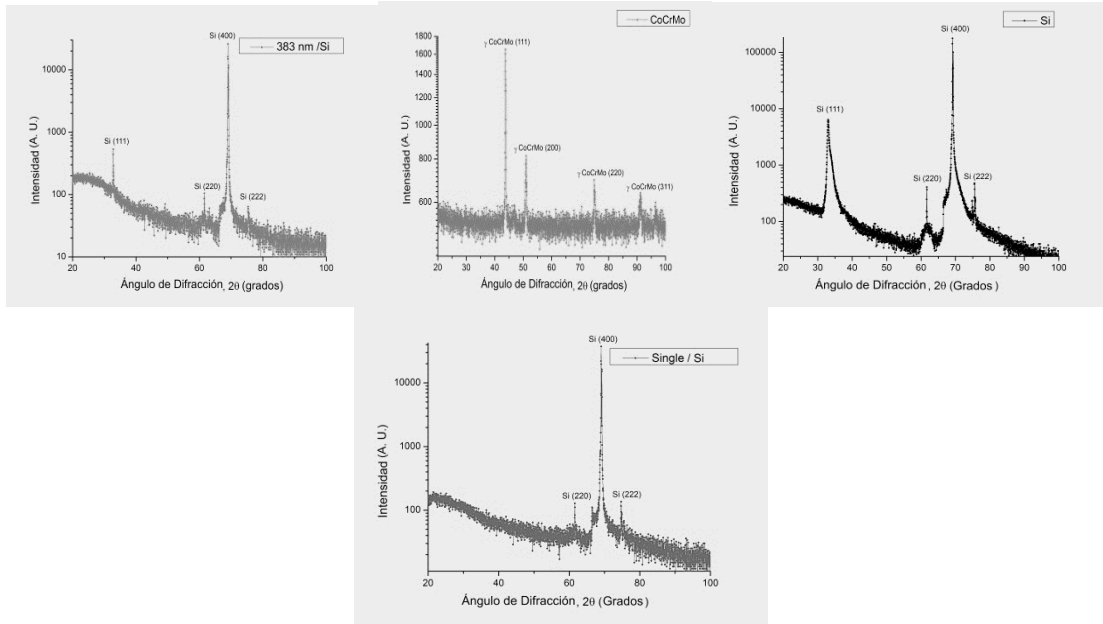


Figura 62 Espectros XRD obtenidos

Resultados de las pruebas de tribocorrosión

Durante la etapa de precarga y la de reciprocado se aplicó una fuerza de $W = -1\text{ N}$ en el eje Z sobre la superficie de las muestras, debido a que se busca que los materiales puedan ser aplicados en un futuro a prótesis de rodilla, por lo que se deseaba trabajar con fuerzas que produjeran cargas (p_0) similares a aquellas experimentadas por una rodilla humana, que suelen estar alrededor de $10 - 30\text{ MPa}$ (59). La carga equivalente obtenida para el sustrato sin depósito (presión máxima de contacto Hertziano) para esta fuerza es de 575 MPa , según las siguientes ecuaciones (60), por lo que el uso de esta fuerza supera el efecto que se da en una rodilla normal.

$$p_0 = \left(\frac{6WE^{*2}}{R^2\pi^3} \right)^{1/3} \quad (23)$$

En donde R es el área de contacto efectiva de la esfera de alúmina y E^* se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (24)$$

Con E_1 el módulo elástico del sustrato (241 GPa), E_2 es el módulo elástico de la esfera de alúmina (300 GPa), mientras que ν_1 y ν_2 son las tasas de Poisson del sustrato (0.3) y de la alúmina (0.21), respectivamente.

Del programa del tribómetro se obtuvieron gráficas de la fuerza de fricción (F_f) y del Coeficiente de Fricción (CoF) como funciones del tiempo de la prueba y las gráficas con

ambos parámetros como variables. En dichas imágenes se observan los valores promedios de la fuerza de fricción y del coeficiente de fricción; los cambios drásticos en dichas variables reflejan daños en la superficie (61). De igual modo, se determina si la película se arrancó o no durante la prueba.

De las mediciones del potenciostato se obtienen las gráficas de OCP que miden al potencial eléctrico a circuito abierto como función del tiempo; durante la primera hora de la prueba se midió la pasivación de la superficie de la película hasta alcanzar un valor estable y en la media hora que corresponde al recíproco, el potencial eléctrico debe disminuir; en el resto de los 9000 segundos de la prueba se busca la re pasivación de la superficie. El resultado deseado es el de una ligera disminución del potencial durante la prueba de recíproco y la restitución al mismo valor estable; se evalúa la calidad de la película en términos de a qué valor del potencial se disminuyó durante la segunda pasivación.

Resultados de la prueba de Tribocorrosión para las películas depositadas y el sustrato

Muestra	CoF promedio	F _f promedio (N)	Volumen desplazado promedio (μm^3) $\pm 10 \mu\text{m}^3$	Profundidad máxima de la huella (Å) $\pm 0.01 \text{ \AA}$	Potencial de circuito abierto antes del recíproco E _{o In} (mV) $\pm 0.01 \text{ mV}$	Potencial de circuito abierto durante el recíproco E _{o Recí} (mV) $\pm 0.01 \text{ mV}$	Potencial de circuito abierto después del recíproco E _{o Fin} (mV) $\pm 0.01 \text{ mV}$	Evaluación de la película en la prueba
Sustrato (CoCrMo)	0.9017 +/- 0.0412	0.6632 +/- 0.0789	85000	1667.61				El sustrato recibió muy poco daño
Multicapa con 0 nm	1.1114 +/- 0.0923	0.9339 +/- 0.1612	150021	1900.25	-164.1	-337.6	-181.4	La película no falló en la prueba de desgaste
Multicapa con 71 nm	1.059 +/- 0.032	0.9535 +/- 0.1214	1236000	4440.01	-178.2	-187.7	-164.9	La película no falló en la prueba de desgaste
Multicapa con 145 nm	1.13 +/- 0.0679	1.039 +/- 0.0657	1029800	1016.72	-94.92	-96.30	-97.23	La película se desempeñó excelentemente en la prueba
Multicapa con 201 nm	0.8616 +/- 0.0256	0.7091 +/- 0.0324	1364000	9394.11	-98.15	-356.12	-95.15	La película falló muy poco en la prueba
Multicapa con 271 nm	1.4616 +/- 0.1768	1.2716 +/- 0.2912	1400430	11674.06	23.12	-573.22	-112.16	La película se desprendió en parte del sustrato

Multicapa con 337 nm	1.0783 +/- 0.0229	1.0447 +/- 0.0354	1483000	7413.32	-72.16	-296.15	-71.63	Aunque no parece haberse destrozado, la película sufrió una falla adhesiva
Multicapa con 383 nm	11.3 +/- 9.4	3.492 +/- 0.4493	3447000	29914.02	-131.8	-561.5	-189.4	La película se arrancó con la prueba
Single	14.15 +/- 14.03	2.683 +/- 0.3144	2273500	16724.36	-64.86	-536.9	-36.11	La película no se desprendió pero se perdió mucho material

Tabla 16 Resultados generales de la prueba de tribocorrosión

Del tribómetro y del potencióstato se obtuvo información acerca del comportamiento de las películas durante la prueba; los datos recopilados fueron convertidos en gráficas en donde se puede observar al coeficiente de fricción como función del tiempo, al igual que a la fuerza de fricción, lo que permitió obtener los valores promedio de dichas variables durante los 1800 segundos que duró la prueba de reciprocado. Por su parte, se utilizó el perfilómetro para medir la huella de desgaste en cada uno de los recubrimientos y poder estimar así el volumen desplazado promedio durante la prueba.

En la información recopilada por el software del potencióstato, se obtuvieron las gráficas de OCP como función del tiempo de recolección de datos, de donde se pudo observar el potencial de pasivación para cada superficie y el cambio que sufre dicho valor durante el esfuerzo Hertziano en la prueba de reciprocado; a su vez se pudo cuantificar el nuevo potencial de pasivación al que llega la película después de acabada la prueba. La información obtenida para cada muestra se presenta en las siguientes figuras.

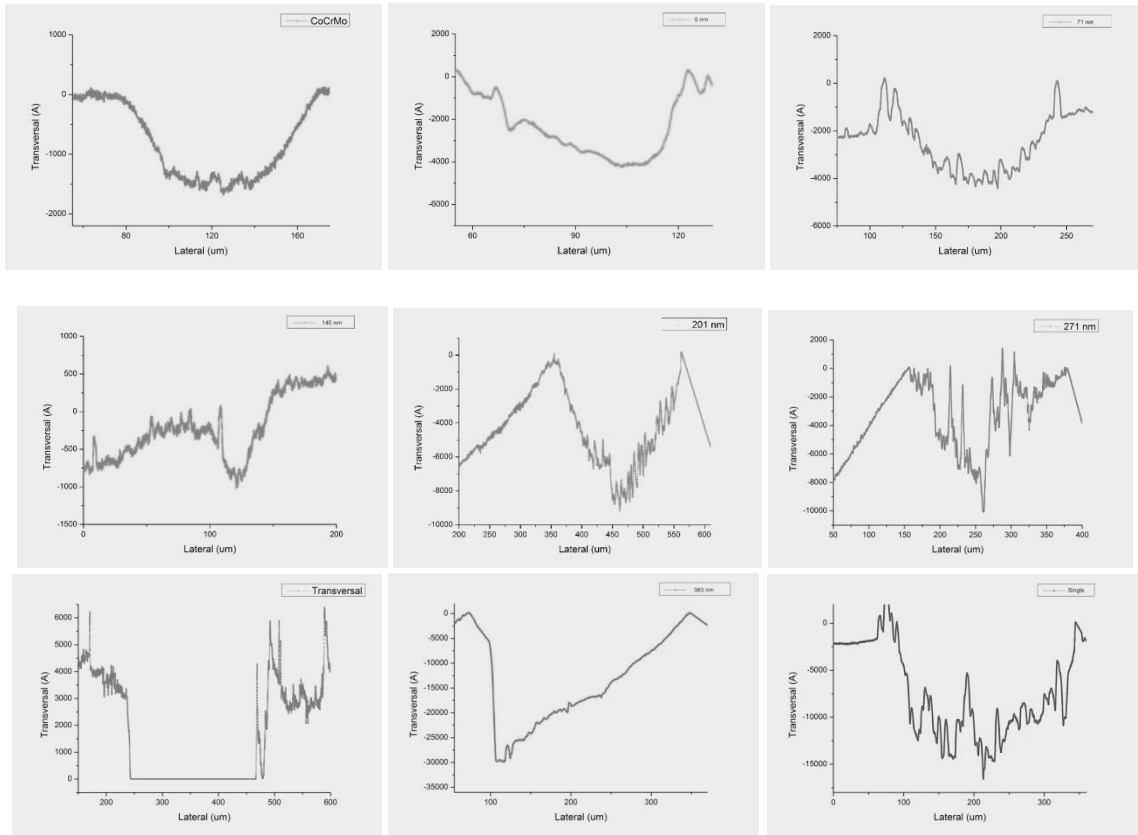
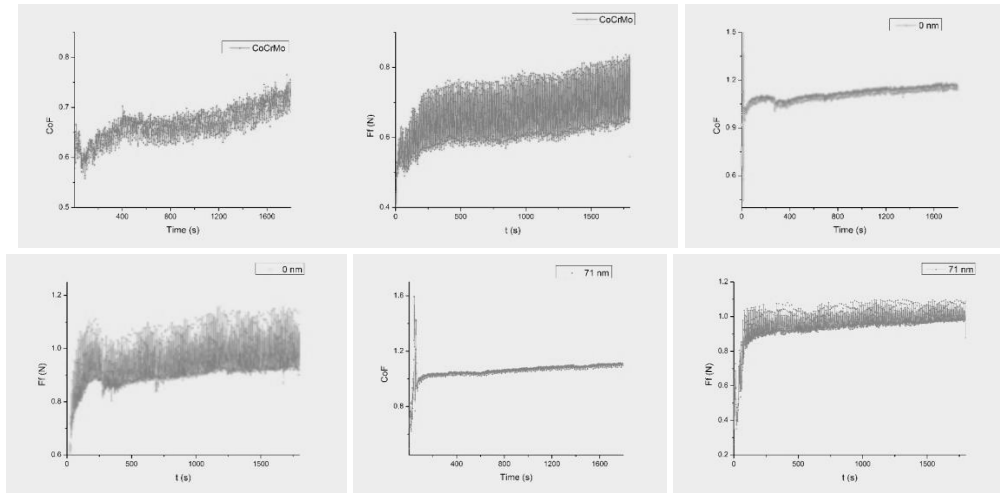


Figura 63 Secciones transversales de la huellas de desgaste para las muestras y el sustrato



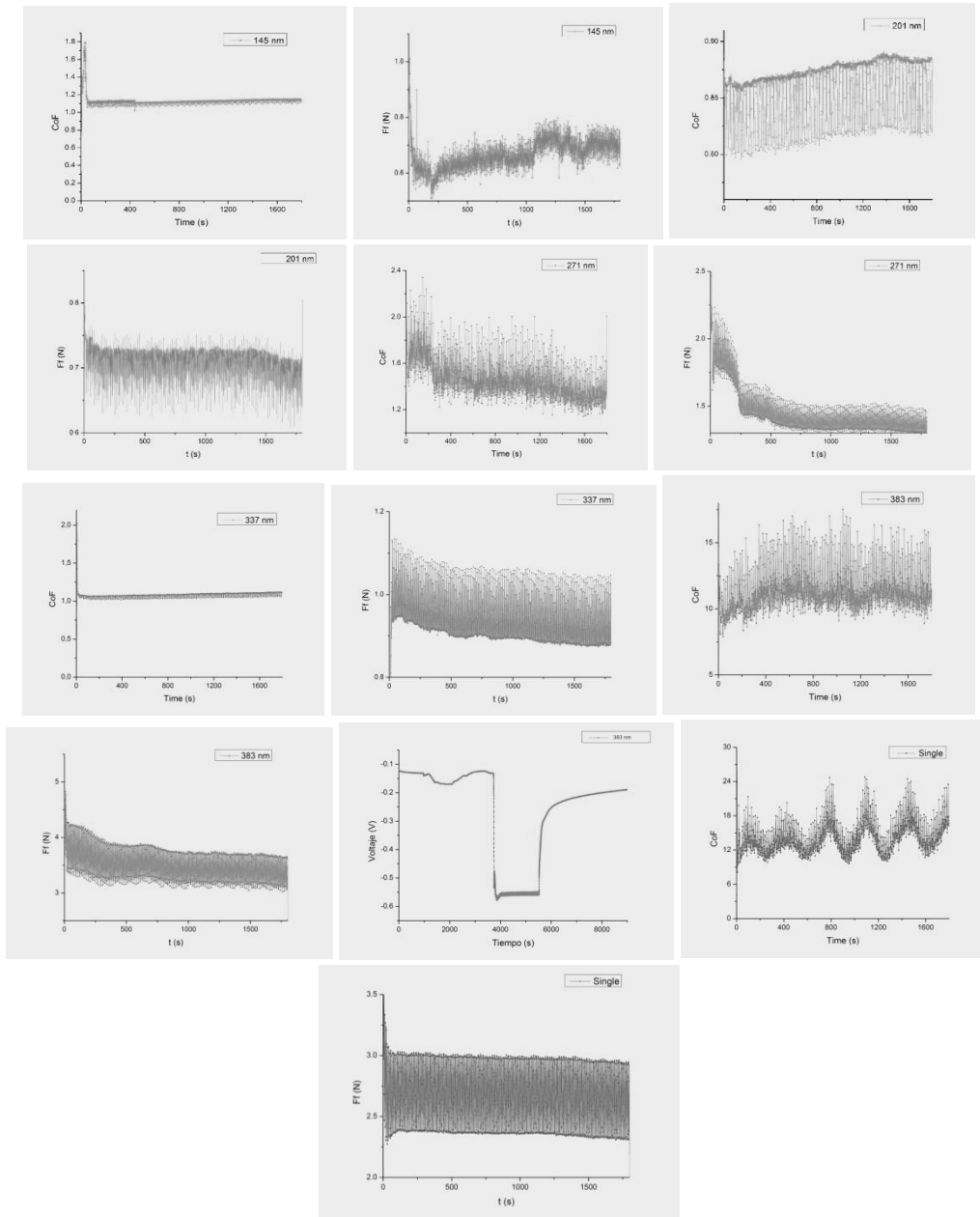


Figura 64 CoF y Ff para todas las muestras y el sustrato

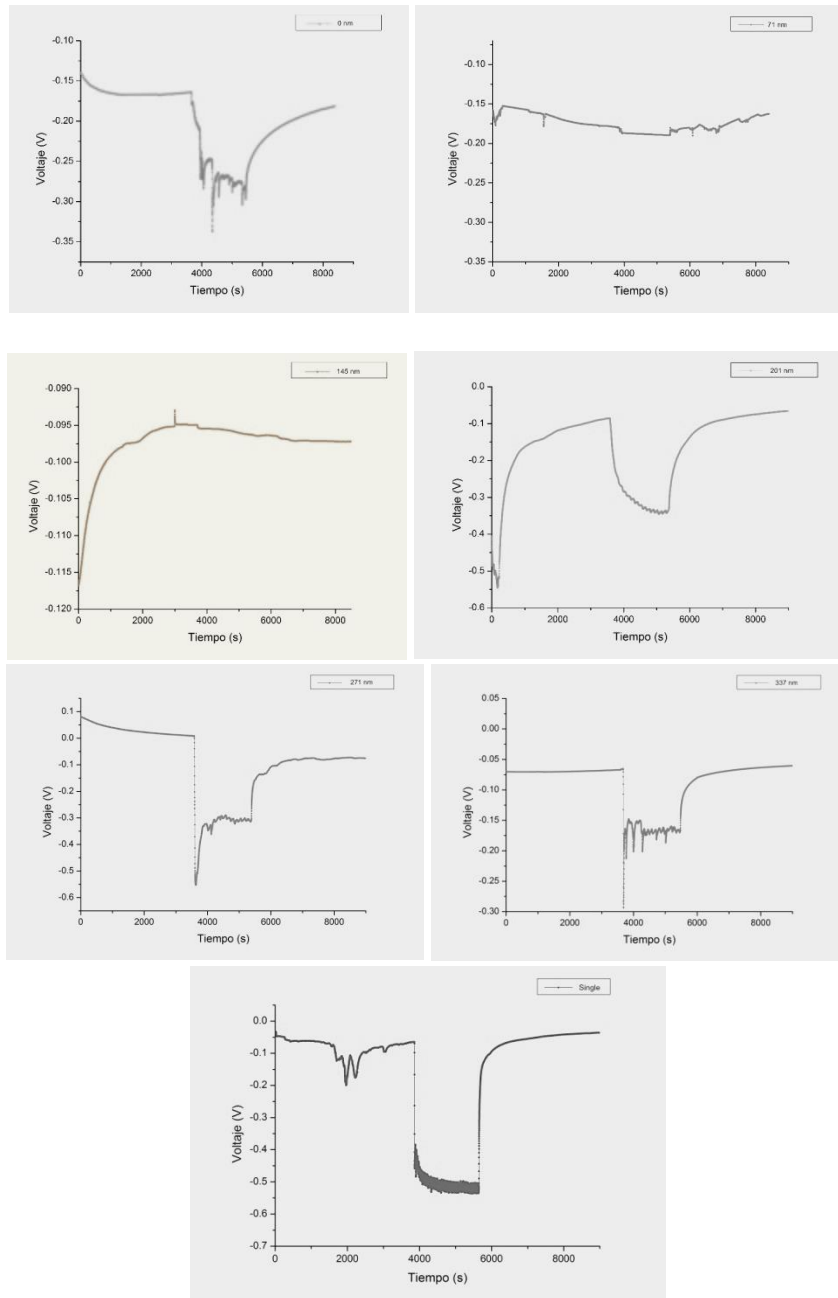


Figura 65 Voltaje a circuito abierto como función del tiempo para todas las muestras

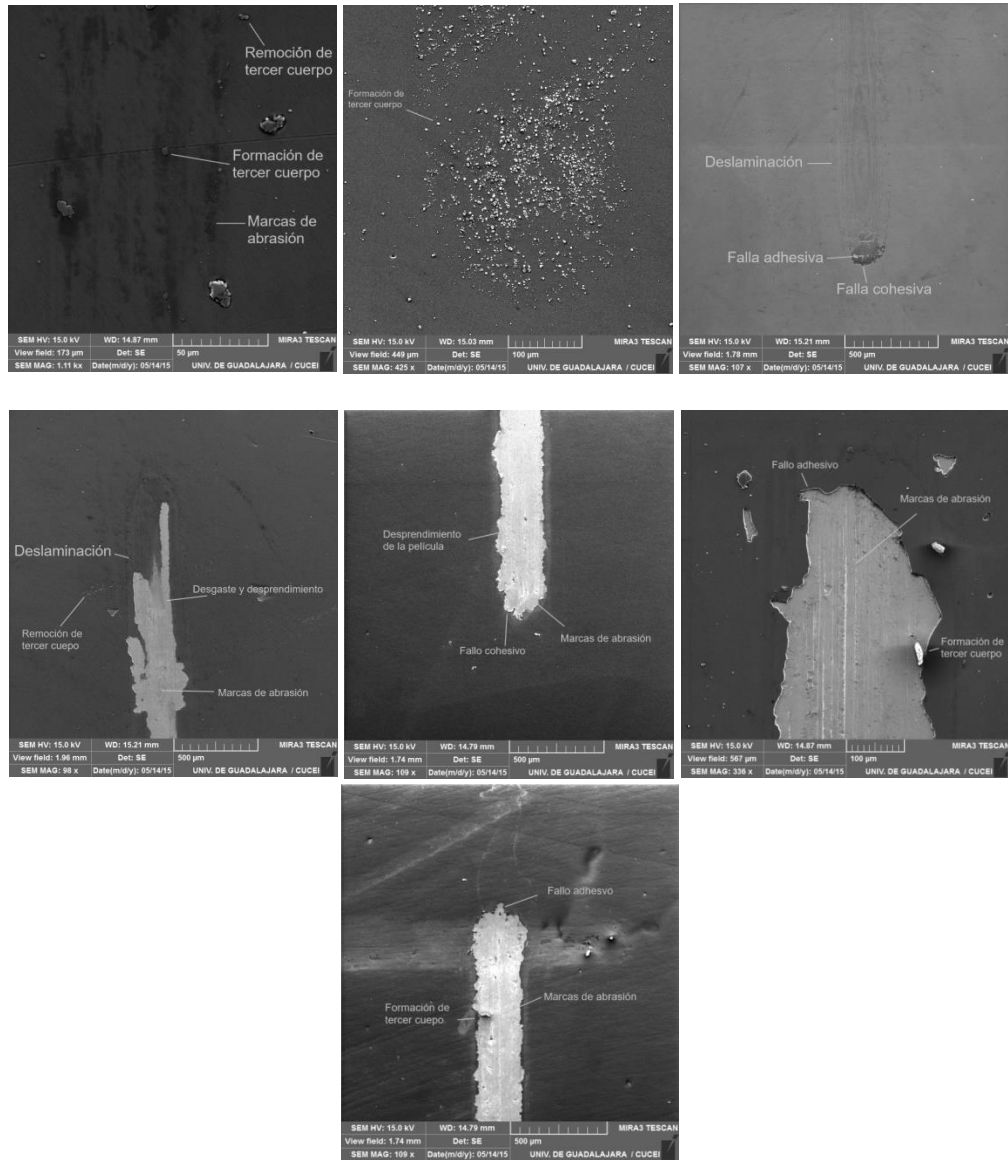


Figura 66 Micrografías de las huellas de desgaste para las muestras (de izquierda a derecha) 0 nm, 71 nm, 145 nm, 201 nm, 271 nm, 383 nm y Single

Las siguientes figuras muestran los resultados finales en conjunto para las diferentes pruebas en los experimentos de tribocorrosión.

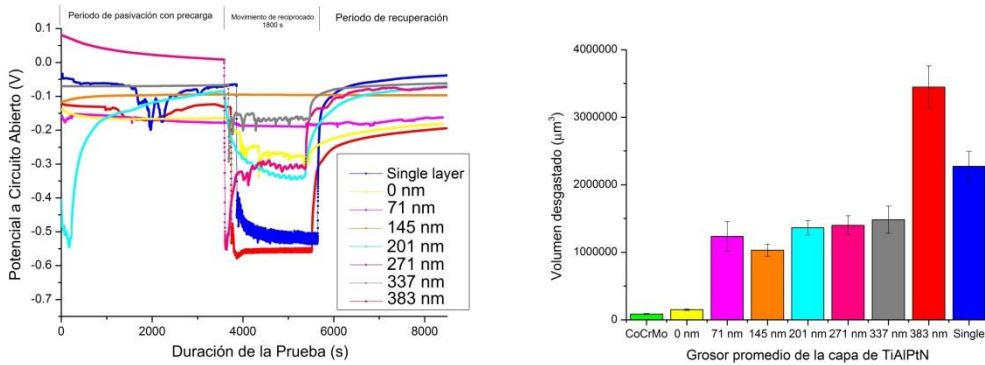


Figura 67 (Izquierda) Resultados finales de OCP y (derecha) volúmenes desgastados

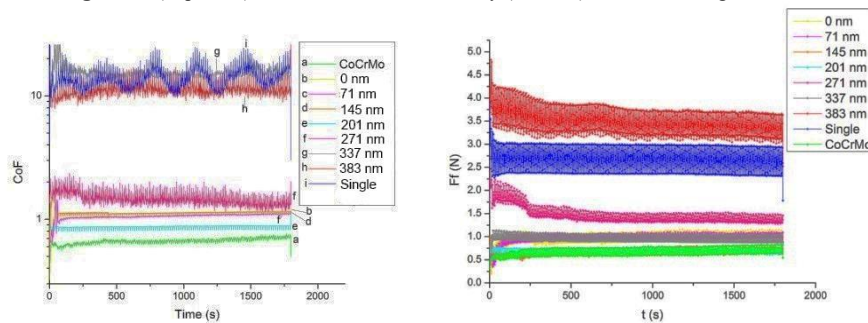


Figura 68 (izquierda) CoF y (derecha) fuerza de fricción como funciones del tiempo para todas las muestras

Resultados de las pruebas de corrosión

De la prueba de potencial a circuito abierto se obtuvo una gráfica del potencial como función del tiempo sin que ninguna corriente sea aplicada por el potenciostato, registrándose solamente los efectos provenientes de las reacciones de pasivación que surgen cuando la superficie en experimentación entra en contacto con el fluido corporal simulado; de dicha prueba se obtiene el valor del potencial de corrosión antes de que surjan cambios en la superficie debidos a la corrosión. Para la prueba potenciodinámica, se obtiene una gráfica de la corriente registrada entre los electrodos de la celda cuando se le aplican, por parte del potenciostato, distintas diferencias de potencial en términos del potencial de corrosión medido en la prueba anterior; como resultado de ésta prueba se obtiene una gráfica en la que pueden observarse distintas zonas de re pasivación, o de picadura.

Para determinar el valor de la corriente de corrosión y las constantes de Tafel asociadas con cada gráfica, se realizaron ajustes de Tafel mediante el programa del potenciostato conocido como *GAMRY Echem Analyst*, junto con el programa de cálculo *ORIGIN 8.5.1*. En la siguiente tabla se muestran los resultados para las pruebas OCP y PD. Se indican la densidad de corriente de corrosión y el potencial de corrosión, obtenidos usando el ajuste de Tafel de las curvas PD (62), junto con las constantes anódicas y catódicas de Tafel. La

Resistencia a la Corrosión por Polarización R_p , la Porosidad P , y la Tasa de Corrosión R_M , fueron calculadas utilizando las siguientes ecuaciones, y los resultados fueron tomados como indicativos de la habilidad del recubrimiento para proteger al sustrato de los efectos corrosivos del SBF.

$$R_M = W * \frac{i_{corr}}{F\rho} \quad (25)$$

$$R_p = \frac{\beta_A * \beta_C}{7.3 * i_{corr} * (\beta_A + \beta_C)} \quad (26)$$

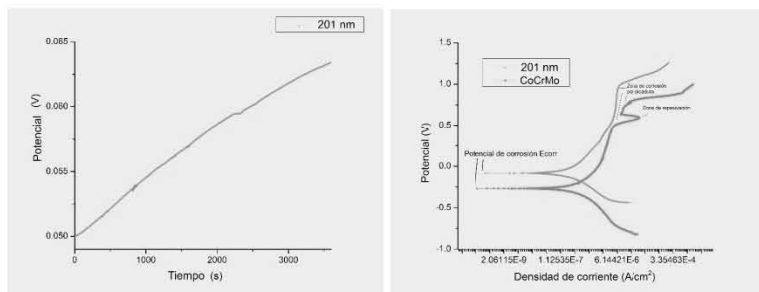
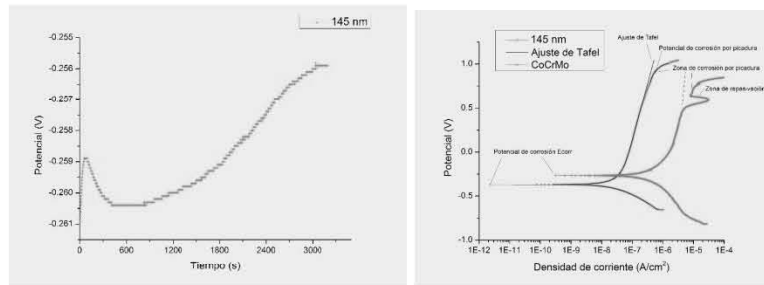
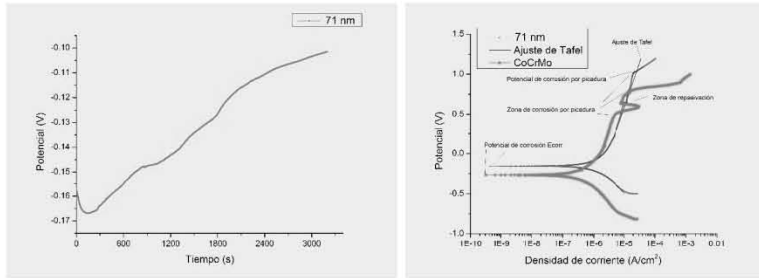
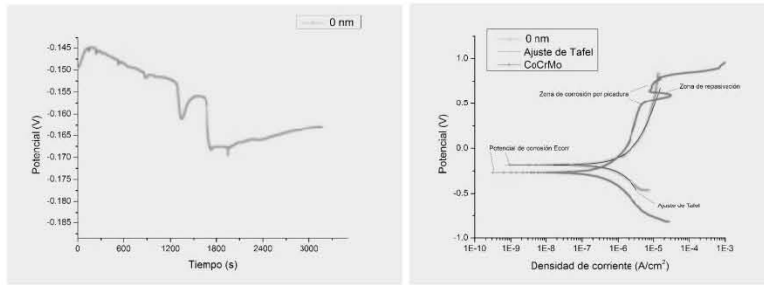
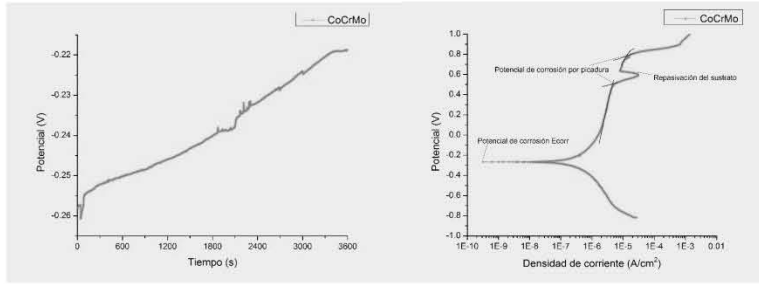
$$P = \left(\frac{R_{ps}}{R_p} \right) * 10^{-\Delta E_{corr} / \beta_A} \quad (27)$$

En donde W es el peso equivalente del recubrimiento, F es la constante de Faraday y ρ es la densidad volumétrica del recubrimiento. R_{ps} es la resistencia a la corrosión por polarización del sustrato y ΔE_{corr} es el valor absoluto de la diferencia entre el potencial de corrosión del sustrato y el del recubrimiento (63), (64). Para las constantes de Tafel mV/dec significa miliVolt por década, mientras que para la tasa de corrosión mpy significa milipulgada por año.

Muestra	Potencial de Corrosión E_{corr} (mV) ± 0.05 mV	Densidad de Corriente de Corrosión i_{corr} ($\mu A/cm^2$) ± 0.001 $\mu A/cm^2$	Constante de Tafel Anódica β_A (mV/dec) ± 0.05 mV	Constante de Tafel Catódica β_C (mV/dec) ± 0.05 mV	Resistencia a la Corrosión por Polarización R_p ($k\Omega/cm^2$) ± 0.01 $k\Omega/cm^2$	Porosidad P (at %) ± 0.001 %	Tasa de Corrosión R_M (mpy) ± 0.0001 mpy
CoCrMo	-268.1	0.921	880.8	599.3	168.36	-	0.3996
0 nm	-185.0	1.861	1167.0	1996.0	172.14	0.373	0.2841
71 nm	-155.0	1.512	1237.0	1246.1	179.93	0.369	0.2291
145 nm	-369.0	0.041	1276.0	225.8	2074.95	0.068	0.0061
201 nm	-82.8	0.329	547.5	329.9	272.05	0.284	0.0502
271 nm	-270.0	0.085	565.4	217.0	806.87	0.207	0.0129
337 nm	-277.0	0.107	692.5	216.7	670.67	0.244	0.0163
383 nm	-140.0	0.745	1134.0	540.5	213.59	0.608	0.1138
Single	-105.3	0.261	1798.0	891.4	995.03	0.137	0.0398

Tabla 17 Resultados de las pruebas de corrosión

La información recabada para todas las muestras se presenta en las siguientes figuras:



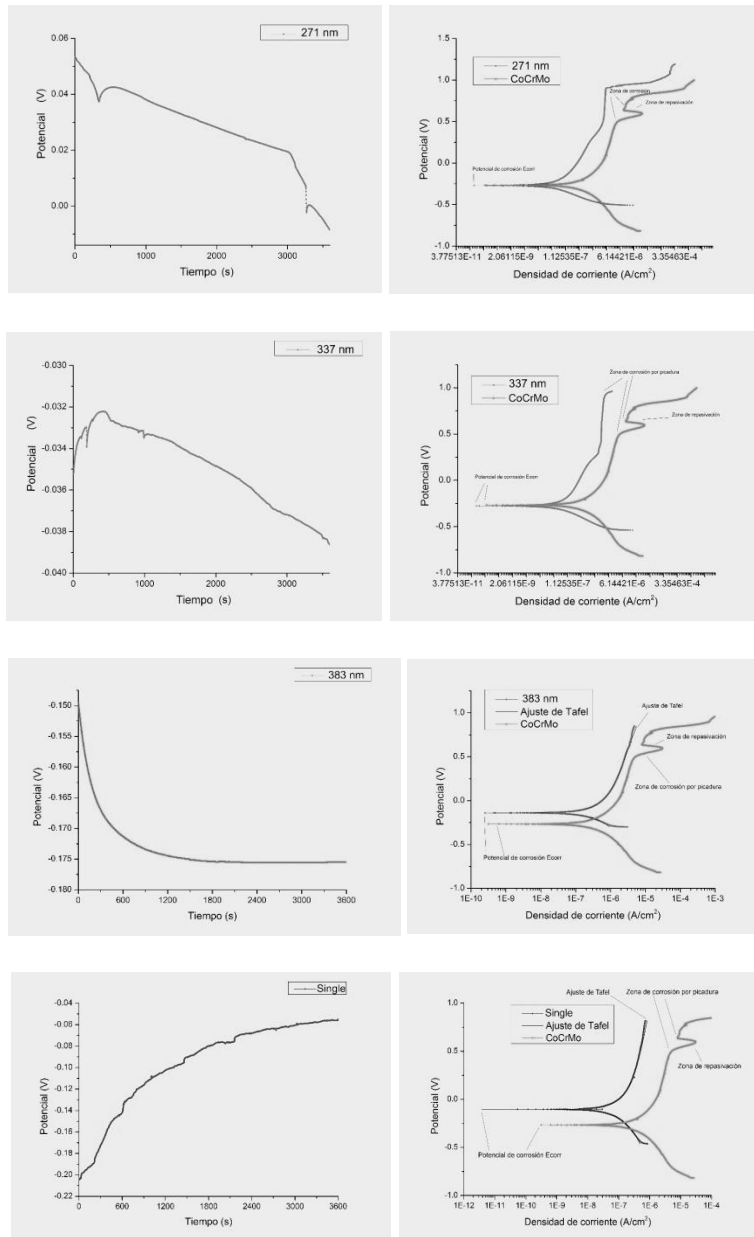


Figura 69 (Izquierda) Resultados OCP para las muestras y el sustrato, (derecha) resultados PD

En la siguiente figura se muestran los comportamientos en ambas pruebas, para todas las muestras, con el fin de comparar las dimensiones de los efectos presentados para cada caso.

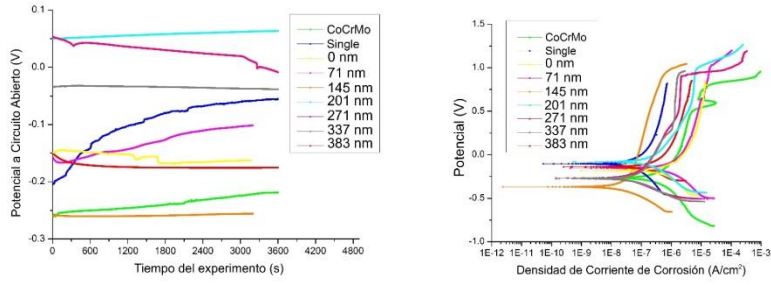


Figura 70 (Izquierda) OCP (Derecha) PD

A continuación se indica una gráfica en donde se comparan las densidades de corriente de corrosión para cada uno de los recubrimientos y el sustrato.

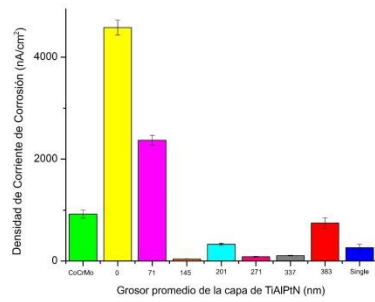


Figura 71 Densidades de corriente de corrosión

Capítulo 6

Discusión

Los experimentos realizados permiten obtener una imagen general del comportamiento que tendrán los sistemas recubrimiento – sustrato en una aplicación de prótesis de rodilla humana, al haberse simulado los esfuerzos y las condiciones de pH, temperatura y lubricación que se encuentran dentro del cuerpo humano. El desempeño de los distintos recubrimientos, en cada una de las pruebas, se encuentra relacionado entre sí y permite determinar al que tiene la mejor calidad para el fin con el que fueron diseñados.

Debido a que, durante el depósito de las películas, el flujo de los gases se mantuvo estable, la presión de trabajo fue similar en cada uno de los casos, las corrientes de los magnetrones no variaron ampliamente, el voltaje BIAS no varió más que para ciertos recubrimientos y la geometría del sistema se mantuvo estable, se puede suponer que el distinto desempeño de cada recubrimiento viene dado por los tiempos de depósito de cada tipo de capa y los voltajes aplicados a los dos magnetrones, los cuales modifican la estructura y el grosor de las nanocapas al cambiar el flujo de partículas provenientes de los magnetrones.

Dicho flujo alteró la estructura general de cada recubrimiento y fue uno de los promotores de diferentes mecanismos de desgaste en las películas, los cuales a su vez, alteraron el comportamiento triboquímico de los sistemas recubrimiento – sustrato alterando los fenómenos presentes en cada prueba y haciendo que las composiciones elementales, los volúmenes desplazados, las densidades de corrientes de corrosión, las estructuras cristalinas presentes y los poderes de penetración de cada película fueran distintas.

La inclusión de platino en los recubrimientos mediante la técnica de sputtering tiene diferentes efectos y está influenciada por los distintos parámetros de depósito como puede verse, por ejemplo, en (65), en donde se ilustra que el voltaje BIAS causa que el tamaño de grano en las películas de platino aumente con el incremento del voltaje negativo, originando así la aparición de estructuras columnares y la acumulación de oxígeno y óxidos en las capas interiores del recubrimiento que pueden promover, como incremento de la movilidad del oxígeno a través de las fronteras de dichas columnas granulares.

Esta presencia de óxidos y las estructuras columnares grandes hacen que el recubrimiento tenga un mal desempeño tanto en las pruebas de corrosión como de tribocorrosión, pues las columnas presentan grandes fuerzas de corte que promueven la creación de terceros cuerpos en los contactos tribológicos, mientras que los caminos de difusión de oxígeno sirven también para que los medios corrosivos alcancen el sustrato y las interfaces; por esta razón, se eligió un voltaje BIAS pequeño, suficiente para promover la adhesión, pero no tan grande como para adquirir los efectos perjudiciales sobre los recubrimientos. La mayor

presencia de oxígeno, inhibe las reacciones del Pt con los otros elementos pues promueve la generación de óxidos, las cuales inhiben la difusión del Pt.

El voltaje BIAS es un parámetro fundamental durante el depósito de los recubrimientos, ya que aumenta la cristalinidad de las películas formadas, promoviendo el crecimiento epitaxial del Pt y del Ti en estructuras químicamente inertes y térmicamente estables. Lo anterior también causa que las reacciones del Pt con los elementos de la matriz, que se dan por el impacto durante el sputtering y no durante el templeado posterior de la muestra, sean influenciadas por el valor del voltaje BIAS.

Por su parte, la temperatura durante el depósito puede afectar la forma en la que el Pt interactúa con la estructura sobre la que se deposita y, a temperaturas grandes, se promueve el templeado del Pt y la formación de compuestos con los elementos que constituyen la matriz base (Ti, Al y N en el caso de este trabajo), e inhibiéndose la interacción a temperaturas bajas. Dicha interacción también es función de la concentración de Pt, por lo que a concentraciones más bajas se requiere de una mayor temperatura para promover la formación de compuestos. Lo anterior parece evidenciarse en las primeras muestras al realizárseles las pruebas XRD, en donde no se observa la aparición de nuevos compuestos cristalinos, pero al aumentar la concentración, los compuestos formados modifican la red cristalina, perdiéndose con ello la cristalinidad del recubrimiento, todo esto, habiéndose depositado a una misma temperatura.

La elección de los parámetros de depósito se ve reflejada en los resultados de composición elemental obtenidos a través de las técnicas IBA. Dichos resultados muestran valores similares para cada elemento correspondiente en cada capa, lo que refleja una consistencia en el proceso de depósito de los recubrimientos y una adecuada formación de las películas. Dentro del error experimental, la composición de las capas TiAl es estequiométrica para todos los recubrimientos: 50 % Ti y 50 % Al, lo que se debe a que las tasas de emisión de los elementos son muy similares y a la estequiometría del blanco.

Las capas TiAlPtN variaron relativamente poco para cada una de las multicapas, siendo el N el elemento predominante y siendo el Ti un elemento con mayor concentración que el Al. Las bajas concentraciones de Pt fueron provocadas debido a la potencia baja que se le aplicó al blanco de Pt durante el depósito, aunque fue suficiente para cambiar el comportamiento corrosivo de las muestras. Esta baja concentración fue medida exitosamente debido a la relativamente alta sección transversal de RBS del Pt.

Las concentraciones de O y C son pequeñas y casi constantes en todas las capas. La determinación de estas concentraciones bajas es debida a la gran sensibilidad del método NRA. Como se señaló, la fuente de estas pequeñas concentraciones de O y C en las muestras fue la cámara de depósito, mientras que su presencia en diferentes capas se debe a la difusión por frontera de grano en el Pt y el Ti y al valor elegido del voltaje BIAS. Las

capas de TiAlN permanecieron, dentro del error experimental, con proporciones muy similares de Ti, N y Al: Ti 30 %, Al 20 % y N 50 %. Esto fue cierto para todas las multicapas hasta las muestras 201 nm y 271 nm, en donde la reducción de las capas de TiAlN causaron un incremento en la concentración de Ti con detrimento a la de N, permaneciendo el Al relativamente igual. Puede observarse también que el grosor promedio de la capa de TiAlPtN se incrementa casi linealmente con el tiempo de depósito de la capa.

Los perfiles de concentración elemental para cada una de las muestras indican, en general, que se obtuvo la periodicidad del recubrimiento para cada uno de los elementos, así como un grosor relativamente constante de cada periodo. La concentración de cada uno de los elementos varió ligeramente con el tiempo de depósito, esto debido a las fluctuaciones en los parámetros (presión interna de la cámara, temperatura, flujo de gases y potencias suministradas a los blancos). Un ejemplo claro de lo dicho con antelación es el de la muestra 145 nm, en donde los perfiles de concentración elemental muestran la periodicidad del recubrimiento para cada uno de los elementos, específicamente para el Pt, indicándose una mayor regularidad en las concentraciones de cada uno de los elementos para cada periodo. El grosor de cada periodo se mantuvo regular pero se observó difusión del N entre capas.

Las imágenes SEM tomadas para las secciones transversales de distintos recubrimientos muestran el crecimiento columnar para algunos casos como influencia directa del grosor promedio de las capas de TiAlPtN y de la estructura de multicapa utilizada. Dicha presencia de columnas influyó directamente en el desempeño de los sistemas recubrimiento – sustrato en las pruebas de tribocorrosión y corrosión potenciodinámica. Las imágenes SEM ayudaron también a determinar los grosores promedio de los diferentes tipos de capas constituyentes, incluyendo a la capa de adhesión, y a cotejarlos con los valores obtenidos a través de las simulaciones con el programa SIMNRA.

El caso de la muestra 201 nm fue uno especial, ya que se debió de alterar el voltaje BIAS para promover la adhesión de las películas, lo que tuvo el efecto de incrementar la difusión de los elementos constituyentes, generándose así cambios drásticos en las composiciones de cada periodo, así como efectos de difusión entre capas; dicho aumento del voltaje BIAS incrementó la presencia de esfuerzos residuales dentro de los recubrimientos, lo que cambió el comportamiento tribológico de la película.

Algo similar sucedió con la muestra 337 nm, en donde la composición de los periodos 4, 5 y 6 varió debido a fluctuaciones en los parámetros de depósito, aunque no se observó difusión de los elementos ligeros entre las capas, pero existió una disminución en la concentración de N a partir del ciclo 3, la cual fue debida a cambios en el flujo de éste gas a la cámara, la cual fue corregida paulatinamente para evitar la creación de tensiones en el recubrimiento. Para la unicapa, los perfiles de concentración elemental muestran una composición relativamente constante de la película para el N y el Al, sin embargo el Pt,

fluctuó ligeramente, debido a cambios en la fuente de alimentación del blanco de Pt, mismos que se vieron compensados en la concentración de Ti. Los casos anteriores muestran la importancia que tienen inclusive los cambios ligeros en los parámetros de depósito.

En general, las pruebas IBA realizadas permitieron determinar los mejores parámetros experimentales para el depósito de las películas, pues los recubrimientos finales producidos contaron con las composiciones deseadas y con una periodicidad, difusión y grosor de las capas constituyentes, aceptables, por lo que se pudo proceder con las pruebas de adherencia y de resistencia a los fenómenos de corrosión y tribocorrosión, teniendo bases para la explicación de sus comportamientos en cada caso y permitiendo tener recubrimientos comparables entre sí.

Los resultados obtenidos mostraron que las películas tuvieron grosores similares (lo que se buscaba para poder realizar comparaciones entre ellas) con un promedio de $4.43 \mu\text{m} \pm 0.18 \mu\text{m}$ y que sus rugosidades fueron muy cercanas a aquellas del sustrato; el valor promedio obtenido fue de $52.99 \text{ \AA} \pm 11.45 \text{ \AA}$, muy cercana al del sustrato pero con una incertidumbre relativamente alta. Los valores anteriores reflejan que las condiciones de depósito fueron correctas en términos de reproducir la situación de la superficie del sustrato y en otorgarle a las películas un grosor similar a todas y que pudiera ser penetrado por los haces de deuterio y de partículas alfa que serán utilizados en los experimentos de IBA. De igual modo nos permite descartar a las asperezas como principales causantes de los fenómenos de fricción y desgaste, al menos durante el inicio de las pruebas de tribocorrosión.

En lo que respecta a la microdureza, al eliminar la influencia del sustrato en las mediciones se pudo observar un efecto característico de la influencia del Pt. Como se teorizó, la presencia del Pt suavizó a los recubrimientos, pero todas las muestras desde 145 nm hasta 383 nm y la unicapa poseen valores muy similares, pese a tener distintas concentraciones de Pt y grosores promedio de TiAlPtN que van en incremento. Esto indica que existe un efecto de saturación en la reducción de la microdureza y señala que los cambios en el comportamiento tribocorrosivo no son influenciados únicamente por éste parámetro, sino también por la tasa de desgaste y los distintos mecanismos de activación y pasivación presentes en los experimentos de tribocorrosión, así como la presencia de distintos esfuerzos residuales dentro de las películas.

Los valores promedios obtenidos para cada una de las cargas fueron muy similares. Los resultados indican que el recubrimiento desarrollado con la película 0 nm casi triplicó la dureza del sustrato por sí sólo, lo que tuvo como consecuencia la aparición de mecanismos de fricción y desgaste en los que participan un sustrato suave y un recubrimiento duro, por lo que la formación de asperezas duras puede llevar a un mayor desgaste de las superficies

si es que dichas asperezas llegan a romperse y a formar escombros duros y con ángulos muy agudos.

Los modelos teóricos empleados permitieron eliminar el efecto de la presencia del sustrato y obtener únicamente los valores para los recubrimientos y discernir el efecto del incremento en el grosor de la capa de TiAlPtN en la microdureza de las películas; dicho efecto fue el de la reducción de la microdureza hasta un valor (identificado por la muestra 145 nm) a partir del cual el grosor promedio de la capa ya no tiene un efecto considerable y se mantiene relativamente constante en 360 kgf/mm^2 .

Un ejemplo distinto es aquel presentado por la multicapa 383 nm la cual mostró un ligero remonte en su dureza en comparación con la de 145 nm, el comportamiento tribológico de éste recubrimiento se vio más afectado que para otras películas, debido a la aparición de diferentes mecanismos de desgaste y fricción (causados, entre otras cosas, por la estructura columnar presente en el recubrimiento, la cual también puede ser una de las causas de su alta porosidad) que promovieron la liberación de material desgastado y al continuo adelgazamiento del recubrimiento. Dichos fenómenos causaron la falla del material y el contacto con el sustrato, teniendo como consecuencia la mayor disminución del potencial OCP durante las pruebas de tribocorrosión y formaron la evidencia de su poco uso práctico para recubrimiento de prótesis de rodilla con éstas condiciones de depósito.

Las pruebas de adherencia mostraron cambios en el desempeño de cada uno de los recubrimientos y evidenciaron el efecto de las diferentes estructuras de multicapa fabricadas. A continuación indico el comportamiento para las pruebas de adherencia en cada caso, ya que evidencia la influencia de los parámetros de depósito y el efecto que tiene la estructura de multicapa elegida.

Para la muestra 0 nm se observó que, durante el inicio de la prueba de adherencia, el recubrimiento se rompió rápidamente a una carga aproximada de -6.68 N Dicho resultado fue corroborado con el CoF el cual varió considerablemente alrededor de esa carga y presentó un ligero cambio en su pendiente; sin embargo, dicho fenómeno no afectó a la fuerza de fricción, la cual permaneció sin cambios en su pendiente.

Después de esto, el recubrimiento se recuperó rápidamente y comenzó a presentar la aparición de grietas en una segunda carga crítica de -11.63 N , fenómeno que se siguió observando en el CoF pero no en la Ff. A aproximadamente -32.17 N tanto el CoF como la fuerza de fricción sufrieron un cambio importante en su pendiente mismo que continuó hasta -47.12 N , ya que en la huella de rayado no se observan cambios, se supone que esto fue debido a la mayor interacción con los escombros. Finalmente, la película no se desprendió completamente, pero con una carga de -69.53 N , valor para el cual, tanto el CoF como la Ff cambiaron sus comportamientos, las abolladuras en la huella de adherencia comenzaron a ser más severas.

Estos resultados indican una buena adherencia del recubrimiento en términos de que la carga crítica final fue relativamente alta y que el recubrimiento no se desprendió en ese valor, pero se presentaron defectos y grietas a cargas muy bajas, así como la influencia de escombros, por lo que el método de depósito debería de incluir un mayor voltaje BIAS al inicio durante un tiempo corto, para promover la adherencia pero sin provocar grandes tensiones o defectos, por lo que la temperatura de depósito debió de incrementarse para promover la movilidad de las partículas. Previo a la aparición de la primera carga crítica, el recubrimiento sufrió un daño cohesivo evidenciado por la aparición de grietas Chevron y fracturas conformales. Después de dicha carga se comenzó a dar el daño adhesivo apareciendo astillamientos, abolladuras y recuperación en los bordes, los cuales se incrementaron y se volvieron más severos con el aumento progresivo de la carga aplicada.

En la muestra 71 nm el recubrimiento comenzó a agrietarse con una carga relativamente baja de -4.35 N, carga a la cual se presentó el astillamiento. Este comportamiento también se notó en el cambio en la pendiente del CoF pero no se observó en la Ff la cual mantuvo la misma pendiente durante todo el proceso. El desprendimiento total del recubrimiento no se observó pero a una carga de -62.79 N las abolladuras en la huella de rayado fueron más severas. Estos resultados indican una buena adherencia del recubrimiento en términos de que la carga crítica final fue relativamente alta y similar a la obtenida para la muestra 0 nm, pero se presentaron defectos y grietas a cargas muy bajas, reflejando una baja resistencia a las cargas externas. Por su parte, las pendientes relativamente constantes del CoF y de la Ff muestran que los rodamientos y los escombros tuvieron pocos efectos en la prueba.

Antes de la primera carga crítica, el fallo cohesivo se observó únicamente con la aparición de grietas Chevron. A partir de la primera carga crítica la recuperación los astillamientos y las abolladuras aparecieron constantemente y, con el aumento de la carga aplicada, las cuñas se hicieron presentes, sin llegar a la falla total adhesiva de la película.

Distinto a los dos anteriores fue el caso de la muestra 145 nm, en donde se observa que las grietas comenzaron con una carga más alta que la de los recubrimientos pasados, siendo ésta de -14.41 N, sin presentarse grietas previas a ese valor. Este comportamiento también se notó en el cambio en la pendiente del CoF y en una variación abrupta del mismo, debida a la aparición de los primeros escombros, sin embargo, no se observó en la Ff la cual mantuvo la misma pendiente durante todo el proceso ésta vez sin ninguna variación considerable, mostrando el bajo efecto de los escombros.

Antes de la carga crítica 1, las grietas Chevron y los arcos tensiles evidenciaron un daño cohesivo muy bajo, pero después de dicha carga se presentaron abolladuras ligeras y astillamientos marcados que se incrementaron hasta volverse muy marcados después de la segunda carga crítica. Durante toda la huella se siguen observando arcos tensiles pero sin llegar al daño adhesivo total.

En el caso de la muestra 201 nm, la película presentó grietas muy pequeñas con una carga de -4.59 N, un valor bajo, comparado con los otros recubrimientos, pero de menor consideración siendo que las grietas producidas fueron más pequeñas y causaron menos daño que en los otros recubrimientos. Esto se reflejó tanto en el CoF como en la Ff las cuales tuvieron variaciones muy abruptas, indicando un comportamiento diferente al de las películas ya analizadas y la mayor influencia de los escombros.

La siguiente carga crítica se presentó cuando aparecieron grietas mayores, pero sin destruirse el recubrimiento ni desprenderse, lo que no sucedió en toda la prueba. Dicho cambio se asocian con un incremento del CoF y de la Ff. Éstos resultados pueden deberse a la variación de la temperatura de depósito y el voltaje BIAS. En la huella se observan ligeras grietas Chevron y arcos tensiles así como fracturas conformales, mostrando un daño cohesivo considerable, pero como las abolladuras se presentaron a muy pequeña escala y hasta cargas muy altas, se puede inferir que no se presentó un daño adhesivo de seriedad.

La muestra 271 nm presentó grietas muy marcadas a una carga muy baja de -3.29 N, siendo ésta la segunda película menos adherida de todas las depositadas. La segunda carga crítica, que señaló el desprendimiento del recubrimiento, también fue en un valor muy bajo, -40.83 N. Tanto el CoF como la Ff variaron enormemente durante todo el recubrimiento, teniendo oscilaciones muy grandes durante toda la prueba. Esto indicó una mala adherencia de la película, lo cual hace que no sea recomendable para aplicaciones en prótesis, pese a su buen desempeño en las pruebas de corrosión y tribocorrosión.

El daño cohesivo antes de la primera carga es mínimo, presentándose principalmente grietas Chevron. A partir de ese punto, el daño adhesivo se observa rápidamente con la aparición de grandes astillas, abolladuras y cuñas que llevan a un rápido fallo adhesivo.

Para la muestra 337 nm, se observaron fracturas significativas a una carga de -1.26 N, siendo ésta la película con el peor desempeño. La segunda carga crítica, que señaló el desprendimiento del recubrimiento sucedió a -23.22 N. El CoF aumentó radicalmente desde el inicio de la prueba y se mantuvo oscilando con valores muy altos hasta que el recubrimiento se desprendió, punto para el cual se mantuvo en un valor bajo debido al sustrato; esto revela una mala adherencia de los recubrimientos para estas condiciones y la rápida creación de escombros.

Por su parte, la Ff se mantuvo oscilando en valores altos y comenzó a aumentar a partir de la fractura de la película. Todos estos parámetros revelan que el recubrimiento tuvo muchos esfuerzos formados en la capa cercana al sustrato los cuales contribuyeron a una baja resistencia a los esfuerzos perpendiculares y tangenciales. En este recubrimiento el fallo adhesivo es casi inmediato, siendo las cuñas, abolladuras y astillas las principales marcas observadas, las cuales llevan a un fallo adhesivo total a cargas muy bajas.

La multicapa con el mayor grosor de las capas TiAlPtN, esto es la muestra 383 nm, se comportó mejor que las dos muestras previas, principalmente debido a que tuvo menos esfuerzos en la formación de la capa de adherencia durante su depósito. En la primera carga crítica la película comenzó a presentar fracturas tangenciales a un valor relativamente alto de -13.28 N. Este valor se vio acompañado de dos cambios pronunciados en las pendientes del CoF y de la Ff, los cuales presentaron valores muy bajos, indicando un buen comportamiento del recubrimiento para ésta zona.

En la segunda carga crítica, -68.01 N, el recubrimiento terminó por desprenderse (pese a que se había adelgazado considerablemente desde antes) lo que ocasionó fluctuaciones menores tanto en el CoF como en la Ff, probablemente debidas a la producción de escombros. Estas pruebas demuestran una mejor adherencia del recubrimiento causadas por un mejor desempeño del depósito y a una estructura interna menos frágil en comparación a los recubrimientos pasados. Anterior a la primera carga crítica, las grietas Chevron dominan y el fallo cohesivo es el único fallo aparente, el cual resulta ser mínimo. A partir de la primera carga, las astillas están presentes en la mayoría de la huella, con la aparición de recuperaciones a cargas altas y un súbito fallo adhesivo amplio que conlleva al desprendimiento de la película.

La unicapa tuvo un comportamiento singular en comparación con el de las multicapas, debido a la homogeneidad de su estructura. La aparición de fracturas tangenciales se dio a un valor muy bajo de -4.46 N, valor a partir del cual comenzaron a aparecer pequeñas grietas y se dio un adelgazamiento rápido del recubrimiento. Previo a éste valor el CoF tuvo oscilaciones mayores de las que tuvo en el resto de la prueba, indicando un rápido desgaste inicial del recubrimiento; por su parte la Ff mantuvo una pendiente casi nula previa a éste punto y comenzó a aumentar a partir de la aparición de las grietas.

El sustrato comenzó a observarse mucho más en la segunda carga crítica con un valor de -57.62 N, punto para el cual se considera que la película comenzó a desprenderse y en donde tanto el CoF como la Ff aumentaron sus oscilaciones. Sin embargo, no fue sino hasta un valor de -73.15 N que la película se desprendió por completo y el CoF y la Ff cambiaron de pendientes nuevamente. La película muestra fallos cohesivos antes de la primera carga observándose grietas Chevron en el inicio de la huella, para aparecer después recuperaciones y abolladuras que se mantienen presentes por el resto de la huella hasta llegar al fallo adhesivo amplio a cargas muy altas.

De todas las pruebas realizadas, los recubrimientos que tuvieron un mejor desempeño fueron las multicapas 0 nm, 71 nm, 145 nm, 201 nm, 383 nm y Single, ya que éstas lograron no desprenderse o desprenderse para cargas muy grandes, de las que se destacan las películas 145 nm y 383 nm, por ser en las cuales la aparición de grietas se dio a cargas mayores.

En las pruebas de difracción de rayos X, sólo 2 muestras (aquellas con las capas de TiAlPtN más delgadas) resultaron ser cristalinas, las muestras 0 nm y 71 nm, con estructuras tipo sal de roca y tipo wurtzita. En estas películas se identificaron las estructuras cristalinas B4 – wurtzita para el AlN y la B1 – NaCl para el TiO₂, con direcciones preferenciales (101) y (200) respectivamente, lo que evidencia el desarrollo de una estructura hexagonal. La intensidad de los picos disminuyó con el incremento del Pt el cual causó distorsiones en la red cristalina. El incremento del grosor de las capas de TiAlPtN causó la pérdida de la cristalinidad en el resto de las muestras y un cambio en los mecanismos de desgaste presentes en los experimentos de tribocorrosión.

Para los dos recubrimientos cristalinos, los espaciamientos de la red cristalina y las distancias interplanares disminuyeron con el incremento del Pt, lo que causó que los picos AlN (101), TiO₂ (200) y TiO₂ (220) cambiaran a ángulos más grandes. La ausencia de nuevos picos de difracción indica que el Pt no formó compuestos cristalinos pero si cambió los parámetros de la red cristalina, incrementándose con el aumento en el grosor de la capa de TiAlPtN y por ende, aumentando el volumen de la celda unitaria en cada caso (66), (67).

Durante las pruebas de tribocorrosión se evaluó el desempeño del sustrato pulido de CoCrMo para tener un parámetro ante el cual comparar a los recubrimientos. Para este material, el volumen desplazado fue muy pequeño en comparación con lo obtenido para las otras superficies y la huella de desgaste generada causó un daño mínimo a la superficie del sustrato. Lo anterior es de esperarse debido a las excelentes propiedades de esta aleación en su desempeño durante aplicaciones biomédicas (68). Los valores de la fuerza de fricción y del CoF se mantuvieron relativamente estables durante todo el tiempo de la prueba, lo que revela que el sustrato no sufrió de un gran desprendimiento de material durante la misma.

En lo que respecta a las películas depositadas, la multicapa 0 nm tuvo un comportamiento tribológico muy bueno, en donde la huella de desgaste, el volumen desplazado y la profundidad transversal de la huella fueron mayores que aquellos obtenidos para el sustrato y se presentó la liberación de pequeños fragmentos de la película por lo que aumentaron el coeficiente de fricción y la fuerza de fricción (69), en comparación con los valores obtenidos para el sustrato. Lo anterior pudo darse por el efecto de la abrasión causada por dichos fragmentos, siendo entonces la abrasión y no la adhesión el principal causante de la fricción para esta película.

Sin embargo, los valores promedios del CoF y de la fuerza de fricción no difieren mucho de los obtenidos para el sustrato mostrando, en general, un buen desempeño tribológico durante toda la prueba (los valores del CoF y de la fuerza de fricción, se mantuvieron estables en dos regiones, antes de los 300 s y después de estos, lo que sugiere un pequeño cambio en el comportamiento tribológico de la superficie debido a la aparición de terceros cuerpos suaves, como se evidencian en la micrografía); dichos valores fueron considerados

para la incorporación del Pt en las películas, pues se busca que los CoF y fuerzas de fricción obtenidas estén, en un caso ideal, alrededor de estos valores.

Se observó la disminución del potencial de pasivación durante el tiempo que duró la prueba de reciprocado y se observa que la re – pasivación del material ocurre a un potencial menor que antes de la prueba; lo anterior se debe a un ligero daño sufrido por la superficie debido al desgaste y al consecuente aumento en la superficie efectiva de corrosión por la liberación de pequeños fragmentos de la película. En la micrografía pueden apreciarse las marcas de abrasión dejadas por el contacto tribológico así como la creación y expulsión de terceros cuerpos del contacto tribológico. Dichos terceros cuerpos parecen aplastados sin dañar a la película, lo que explica, junto con su rápida expulsión, los valores bajos y relativamente estables del CoF y de la fuerza de fricción.

En el caso de la multicapa 71 nm, tanto en el CoF como en la fuerza de fricción tuvieron valores promedio muy cercanos a los del sustrato, sin embargo, la inclusión de Pt en la matriz de la multicapa de TiAlN disminuyó su dureza y esto conllevó a un mayor desprendimiento de material, al promoverse la mayor aparición de terceros cuerpos en el contacto tribológico los cuales, debido a su permanencia en el contacto, desprendieron pequeñas cantidades del material cambiando la naturaleza de las superficies activadas durante el contacto. Durante la prueba de OCP, la película no alcanzó un valor de potencial de circuito abierto estable y durante la etapa de reciprocado la disminución del potencial fue menor a lo visto para la multicapa sin Pt, lo que muestra en cierta medida, la capacidad del Pt en la disminución de los efectos corrosivos, pero que también refleja el cambio de las superficies activas durante el proceso de reciprocado.

La mayor dureza del recubrimiento en comparación con la del sustrato y su relativo grosor permitieron que los fenómenos que ocasionaron la fricción incluyeran al soporte de la carga por parte del recubrimiento como el ocultamiento de las partículas. Ambos fenómenos no contribuyeron significativamente en el comportamiento tribológico del material, por lo que el valor de la fuerza de fricción sigue siendo cercano al del sustrato y al de la muestra 0 nm. Los mecanismos principales de desgaste debieron de ser el adhesivo y por fatiga, lo que se evidenció en la aparición de pequeños y a la creación de poros por los mismos.

La película con el mejor desempeño durante esta prueba fue 145 nm pues mostró un menor desprendimiento de material y obtuvo huellas con una profundidad incluso menor que la formada sobre el sustrato. Esto puede deberse a un efecto de suavizamiento de la película debido al aumento en la presencia de Pt (la película es una de las más suaves y tiene un valor muy semejante al del sustrato, lo que reduce los esfuerzos entre ellos durante la etapa de reciprocado (70)). Aunque los valores del CoF y de la Fuerza de fricción fueron estables desde el principio de la prueba, alrededor de los 460 ciclos se presenta un cambio en el comportamiento, tendiendo a nuevos valores que se mantuvieron durante el resto de la

prueba, esto puede deberse a un cambio en el método de fricción y de desgaste que sufre la película.

Al inicio, el mecanismo de desgaste fue el rayado por partículas, provocando el desprendimiento de una ligera cantidad de volumen, pero después de pasados los 460 ciclos, el material expulsado, debido en parte a su suavidad, comenzó a funcionar como un lubricante sólido (71) y a pulir la superficie, reduciendo la cantidad de material que se siguió desprendiendo y promoviendo el cambio a los nuevos valores del CoF y de la fuerza de fricción, cambiándose a un fenómeno de adherencia entre las superficies (72). El efecto de desgaste por arado fue mínimo debido a la poca liberación de partículas desgastadas y a la capacidad del material de deformarse plásticamente en la zona alrededor de la que pasaba la esfera de alúmina.

Tanto el grosor de los recubrimientos como la pequeña presencia de escombros produjeron que los principales mecanismos de fricción fueran el esquilado y el atrapado de partículas. De igual modo, la poca rugosidad de la superficie hizo que el fenómeno de penetración no fuera influyente. El potencial de la película durante el OCP fue el que menos disminuyó en el recíproco, debido en parte a las propiedades del platino, pero también a la poca liberación de material, lo que permitió que no se incrementara la superficie activa para el fenómeno de corrosión. En la micrografía se observa la ausencia de terceros cuerpos en la huella de desgaste y la presencia de fallas adhesivas y cohesivas mínimas, sobre todo en la orilla de la huella; también se nota la deslaminación de las superficies del recubrimiento y la preservación del mismo en todo el proceso de tallado, dicha deslaminación provocó una alteración en las distintas superficies activadas y un cambio en las películas pasivas que se formaron durante el contacto tribológico.

Para el caso de la multicapa 201 nm se notó algo muy similar a la muestra 71 nm en cuanto al volumen desplazado durante la prueba tribológica y la profundidad máxima de las huellas de desgaste, pero tuvo un comportamiento tribológico muy diferente; mientras que en la muestra 71 nm no se observaron marcas de abrasión considerables, éstas pudieron observarse de una manera muy marcada para la muestra 201 nm. Al igual que para la muestra 145 nm, la huella de desgaste mostró indicios claros de deslaminación, pero para ésta muestra la película no soportó completamente el proceso en todas las regiones, llegándose a exponer el sustrato en diferentes regiones, cambiando así las superficies activas presentes.

Los valores constantes y muy cercanos a los del sustrato en cuanto al CoF y a la fuerza de fricción indican que la remoción de la película en las zonas dañadas, se dio al inicio de la prueba y que los escombros producidos fueron expulsados rápidamente del contacto tribológico, puesto que no se presentan oscilaciones considerables en los valores debido a la presencia de objetos extraños en el comportamiento tribológico. Pese a esto, dichos cuerpos

debieron de permanecer durante periodos cortos de tiempo, ya que las oscilaciones coinciden con la frecuencia del movimiento de reciprocado.

Los diferentes niveles a los que se observa que se fracturó la película indican un fallo cohesivo del recubrimiento. La disminución del OCP en la etapa de deslizamiento son otro claro indicio del desprendimiento de material que conformaba la película, sin embargo, el hecho de que el potencial se recuperara a un valor muy similar al que tuvo antes del movimiento indican que se logró un equilibrio con las partes recubiertas y que la mayoría de la película resistió la prueba. Ya que se trata de un recubrimiento relativamente grueso y más suave que el sustrato, los tipos de contacto presentes incluyeron el arado, el rayado, la penetración y el atrapado de partículas.

En el caso del arado, éste comenzó al inicio del movimiento de deslizamiento, cuando las superficies eran poco rugosas y libres de escombros; aquí puede decirse que el aumento en el valor del CoF se debe al aumento de las deformaciones tanto elásticas como plásticas del recubrimiento y por el aumento en el área de contacto entre la superficie de la película y la de la esfera. Esto causó la deformación inicial del recubrimiento y posteriormente la aparición del desgaste adhesivo. Posterior a la etapa del arado, en la que un poco de material comenzó a ser desprendido, el rayado comenzó a ser el contacto tribológico principal y la deformación plástica el mecanismo de desgaste dominante debido al incremento en la rugosidad de las superficies en contacto, por la liberación de material, lo que conllevó al adelgazamiento del recubrimiento y al contacto por penetración así como al rayado por asperezas. Finalmente, la película habiéndose adelgazado en la zona media de la huella se fracturó pero expulsó rápidamente a los cuerpos generados dentro del contacto. Durante todo el proceso, la aparición de distintas superficies activas y la destrucción y regeneración de superficies pasivas causaron el aumento del desgaste por medios triboquímicos, lo que se aceleró por la rápida exposición del sustrato.

Por lo observado en las secciones transversales de la huella de desgaste producida para la muestra 271 nm, se puede inferir la aparición de asperezas debidos a la abrasión y al contacto con el sustrato. Pese a que el volumen desgastado fue similar al de la muestra 201 nm, la remoción de material en las orillas de la huella fue más marcada para éste caso. Las marcas de abrasión son profundas y revelan un contacto muy rápido con el sustrato, esto quedó evidenciado por la rápida disminución del OCP a inicios de la fase de deslizamiento. Sin embargo, éste proceso alcanzó un estado estable alrededor de los 200 s, fase para la cual el OCP se estabiliza y mantiene un valor relativamente constante durante toda la etapa de reciprocado.

Dicho cambio en el comportamiento tribológico también se evidenció en el CoF y en la fuerza de fricción, en donde la pendiente de ambas variables cambió en el momento en el que el OCP comenzó a adquirir estabilidad y se mantuvo con la misma pendiente para toda la etapa. Posteriormente, después de que la punta de alúmina fue retirada, el OCP no volvió

a su valor previó a la prueba lo que revela un cambio en la composición de las superficies en contacto, debido a la destrucción de la película, el incremento de las superficies activas por los escombros producidos y la exposición del sustrato.

El fallo cohesivo en las orillas del sustrato debió de ser uno de los primeros en ocurrir en la etapa del recíprocado debido a la falta de evidencias de deslaminación presentes en la huella final. Por su parte, la aparición de terceros cuerpos fue importante durante todo el deslizamiento debido a la gran oscilación de los valores del CoF y de la fuerza de fricción para cada paso de la punta de alúmina; estos cuerpos debieron de permanecer en el contacto durante todo el proceso como se evidencia en la gráfica de OCP, pero no terminaron incrustados en la huella y fueron expulsados en el final del proceso.

El arado fue el primer contacto tribológico formado, pero terminó pronto por la rápida destrucción de la película y la aparición de rugosidades y escombros que promovieron la aparición del fenómeno de abrasión. Debido a que el CoF y la fuerza de fricción disminuyeron con el tiempo, se puede pensar que las partículas de escombros formadas fueron pequeñas y que eran constantemente removidas del contacto tribológico. Debido a las marcas presentes en el sustrato, el rayado debió de ser uno de los tipos de contactos que permanecieron durante más tiempo y la aparición del rayado por asperezas, como puede inferirse del corte transversal de la huella.

La sección transversal de la huella de desgaste tomada en la muestra 337 nm indica la poca presencia de asperezas pero una gran remoción del recubrimiento, debido a que se llegó a penetrar directamente hasta el sustrato en la mayor parte de la sección, lo que se vio reflejado en un mayor volumen desgastado en comparación a las películas anteriores. De igual modo, el CoF promedio es relativamente bajo y estable, en comparación a lo que podría esperarse de un recubrimiento que falló en la protección del sustrato, sin embargo esto puede deberse a la rápida remoción de escombros durante el tallado y a la expulsión de terceros cuerpos del contacto tribológico, razón por la que el valor del CoF y el de la fuerza de fricción, resultaron similares a aquellos esperados para el sustrato.

Por su parte, el OCP disminuyó rápidamente en los primeros instantes del recíprocado, indicando una fractura repentina del recubrimiento para llegar a una estabilización a un valor alto, puesto que la película no se fracturó por completo, lo que terminó por evidenciarse con la recuperación del OCP después de la prueba.

El desempeño de la película 383 nm no fue el ideal durante toda la prueba de tribocorrosión. La penetración de la esfera de alúmina en la superficie de la película fue total, lo que conllevó al desprendimiento del recubrimiento y al contacto con el sustrato, fallando así en su función de protección. En el comportamiento del CoF y de la fuerza de fricción producidas durante la etapa de recíprocado se observa que para ambos parámetros

ambos llegaron a valores estables, sin embargo, éstos fueron excesivamente grandes en comparaciones con las películas anteriores y el sustrato.

Lo anterior puede deberse a que la mayor cantidad de platino, pese a no suavizar tanto a la película como en el caso de la 145 nm, influyó en la facilidad de desprendimiento del material y promovió cambios en los mecanismos de fricción a unos más severos que los presentes en las películas anteriores. De igual modo, la liberación de escombros afectaron los mecanismos de desgaste, pero la estabilidad del CoF y de la fuerza de fricción sugieren que las partículas desgastadas no se mantuvieron mucho tiempo en el contacto tribológico.

Debido a la dureza de la película con respecto a la del sustrato, a su grosor y a la presencia de escombros, los mecanismos causantes de la fricción debieron de ser el soporte de la carga por parte del recubrimiento y el ocultamiento de las partículas. Sin embargo, a medida que se desprendían más partículas y el grosor del recubrimiento disminuían, otros mecanismos más severos aparecieron, como el aplastado de las asperezas y la deformación del sustrato, siendo éste, debido a la diferencia entre las elasticidades del recubrimiento y del sustrato, uno de los mecanismos principales involucrados.

El enorme incremento de las asperezas (como se observó en la huella tridimensional) promovió la aparición del mecanismo de fatiga de las asperezas como uno de los principales originadores de la fricción. Por lo anterior, los mecanismos principales de desgaste debieron de ser el desgaste adhesivo y la deslaminación, en un principio y, a medida de que el grosor fue disminuyendo y las asperezas presentándose, prevalecieron la fractura del recubrimiento y de las asperezas, así como el desgaste abrasivo, siendo estos últimos dos los más importantes.

Durante el cambio en el potencial a circuito abierto se alcanzó la pasivación durante la primera etapa y una disminución considerable del potencial en la etapa de recíproco, debido a la enorme liberación de material desgastado y al aumento del área efectiva para la corrosión; de igual modo la exposición del sustrato disminuyó de manera considerable el valor del potencial. Por la destrucción de la película, el potencial de pasivación se obtuvo para un valor menor que el original. En la micrografía puede notarse que muy pocas partes del recubrimiento permanecieron adheridas al sustrato, y en el caso de hacerlo fue solamente en las orillas en donde el contacto tribológico con la esfera de alúmina fue menor; se nota de igual forma que los terceros cuerpos no quedaron, en su mayoría, incrustados en el sustrato y que las marcas de abrasión en el CoCrMo fueron mayores que para las películas anteriores, lo que nos indica que la ruptura del material se dio en una etapa temprana del recíproco.

El desempeño de la unicapa produjo valores muy lejanos a los obtenidos para el sustrato y las primeras películas. Pese a la gran liberación de material desgastado, producto quizás de las tensiones formadas durante el crecimiento de la película a consecuencia de la estructura

de unicapa, la película protegió al sustrato de manera aceptable y tuvo una dureza muy similar a éste. La aparición de asperezas, debido al desprendimiento no uniforme del material y al consecuente incremento de la rugosidad de las superficies generadas, provocó que el volumen desprendido sea muy grande en comparación a otros materiales, generándose una mayor penetración de la esfera de alúmina en la parte central de la zona de rayado.

La variación constante y la falta de estabilidad del CoF indican cambios en los mecanismos de fricción y desgaste a medida de que la prueba iba avanzando en el tiempo y que la superficie se adelgazaba. Debido a que la dureza del recubrimiento y la del sustrato son muy similares, los mecanismos que originan la fricción son diferentes a aquellos que se presentaron en la multicapa 383 nm. Inicialmente el mecanismo debió de estar dominado por el efecto del arado, pero al comenzarse a desprender partículas de escombros (tal vez debido a la falta de elasticidad de la superficie del recubrimiento, lo que altera el arado) y su consiguiente cambio en la rugosidad superficial, prevalecieron la incrustación de partículas y el rayado.

A medida de que la película adelgazó el esquilado, la penetración y, sobre todo, el atrapado de partículas, se volvieron los mecanismos dominantes. De los anteriores, el atrapado de partículas se muestra como el principal ya que, como se nota del comportamiento oscilante del CoF y de la fuerza de fricción, los escombros comenzaron a actuar como rodamientos, alterando las áreas de contacto y las presiones ejercidas en distintas zonas de la película. El mecanismo de desgaste inicial debió de ser la deformación plástica, pero cambió con el adelgazamiento de la película al rayado de las asperezas y al rayado por partículas, siendo éste último el más importante. Esto se evidencia en la micrografía, en las que las marcas de abrasión son muy grandes y se muestran terceros cuerpos incrustados.

Finamente, la disminución del potencial a circuito abierto de la unicapa fue muy grande en comparación con las otras muestras, salvo por la de 383 nm, esto debido al mayor número de escombros presentes y al incremento del área útil para el fenómeno de corrosión. Al contrario de la multicapa de 383 nm, el potencial a circuito abierto volvió a su mismo valor que antes de la etapa de recíprocado, por la falta de exposición del sustrato en muchas partes del recubrimiento.

Los mejores resultados en las pruebas de OCP se obtuvieron para las películas 71 nm y 145 nm, evidenciando que la inclusión de una pequeña cantidad de platino puede disminuir los efectos corrosivos sin perjudicar en demasía el comportamiento tribológico de la superficie. Por su parte, los volúmenes desgastados fueron menores para las películas 145 nm, 71 nm y 201 nm, con lo que se muestra que se requiere de un grosor bajo de las capas de TiAlPtN para preservar la habilidad de protección del recubrimiento con este sustrato, debido a los distintos mecanismos de desgaste que se presentan. Los recubrimientos con los mejores comportamientos para el CoF y de la fuerza de fricción, esto es, los que fueron más

similares a los del sustrato, fueron aquellos con los grosores más bajos de TiAlPtN, siendo las muestras 0 nm, 71 nm, 145 nm y 201 nm.

Los mecanismos de desgaste cambiaron de poca abrasión para las muestras con poco platino, pasando por la delaminación en las muestras con cantidades moderadas de dicho elemento, hasta una combinación de ambos mecanismos así como la formación y no total remoción de terceros cuerpos en los contactos tribológicos para las muestras con mayores cantidades de Pt. Los mecanismos de corrosión y tribocorrosión que contribuyeron a la remoción del recubrimiento fueron la activación de distintas capas al mismo tiempo por la remoción de las capas de pasivación y la formación de distintos pares galvánicos los cuales aumentaron las tasas de corrosión y desgaste como función del tiempo.

Todas estas situaciones llevaron a fallos adhesivos y cohesivos que, al final, condujeron a la falla de los recubrimientos con las mayores cantidades de Pt, señalándose así, que la inclusión del Pt en la estructura TiAlN/TiAl, de la forma en la que fue hecha, tiene valores limitantes en cuanto a la concentración de dicho elemento para éste tipo de aplicaciones.

En lo que atañe a las pruebas de corrosión potenciodinámica, se espera que la resistencia a la corrosión sea similar o mayor que la del sustrato, porosidades bajas y similares entre los recubrimientos y tasas de corrosión más bajas que la del sustrato, en la medida de que debe de protegerlo contra la corrosión; de igual manera, los valores de la corriente de corrosión deben de ser más bajos que aquellos obtenidos para el sustrato, lo que mostraría una mayor protección a los fenómenos corrosivos.

Estos parámetros fueron obtenidos de los análisis de Tafel aplicados a las curvas potenciodinámicas en cada caso y a través de la aplicación de modelos teóricos. Los valores para cada parámetro se cotejaron entre sí para poder observar el desempeño total y se notó que la densidad de corriente de corrosión no es suficiente para poder determinar el comportamiento de resistencia la corrosión. También se busca que los comportamientos ante la corrosión de la multicapa sin Pt (0 nm) y del sustrato sean similares a aquellos reportados en la literatura (véanse (73), (74), (75), (76)).

El CoCrMo es una de las superficies con un potencial de corrosión más bajo en la prueba de OCP y con un crecimiento relativamente constante, sólo superado por la película 145 nm. De la gráfica potenciodinámica se observa que el potencial de corrosión en esta prueba difiere significativamente del obtenido anteriormente, esto puede deberse al cambio en la actividad química de la superficie y al aumento de la superficie activa químicamente, provocado por la liberación de iones en las zonas en las que se presentó la picadura. Son éstos fenómenos los que buscan evitarse con la presencia de los recubrimientos; sin embargo, antes de que se presente la picadura, el comportamiento de la aleación ante la corrosión es muy bueno, razón por la que se le usa popularmente como material para la fabricación de prótesis.

Todos los parámetros indicados en la tabla correspondiente para el CoCrMo marcan una línea base para el resto de los valores que se obtuvieron con los recubrimientos fabricados y se espera que dichos valores revelen un mejor comportamiento que el obtenido con el sustrato. Se observan principalmente una densidad de corriente de corrosión baja y una resistencia a la corrosión bajas, ambos parámetros son característicos de la aleación empleada; la tasa de corrosión estimada es relativamente alta y es el parámetro principal a mejorar.

En los resultados para la película 0 nm, para la parte del OCP el comportamiento del potencial es descendente como función del tiempo, al contrario del visto para el sustrato, hasta que sufre un cambio abrupto, después del cual comienza a ser creciente. Esto puede deberse a que la presencia de los elementos nuevos del recubrimiento causan reacciones químicas distintas con el SBF a aquellas ocurridas en el sustrato sólo. La película no permite la aparición de picaduras en el intervalo tratado, protegiendo al sustrato de la liberación de iones; de igual forma el potencial a circuito abierto y el de corrosión no son tan diferentes entre sí, indicando que no hubo cambios significativos en la muestra.

Por su parte, parece existir un efecto considerable en el comportamiento ante la corrosión debido al grosor de la muestra, como puede observarse en (77), en donde se indican los resultados para el mismo análisis de muestras similares a esta pero con grosores distintos, en ellos se nota que los valores de la densidad de corrosión pueden disminuir hasta los 1100 nA/cm^2 para muestras muy gruesas, en comparación con los obtenidos en éstos experimentos en donde el valor fue de 1860 nA/cm^2 . La película se comportó de manera similar al sustrato, pero con una densidad de corriente de corrosión muy alta, por lo que con respecto a ésta parámetro el recubrimiento no mejora mucho al desempeño que ya se obtiene con el CoCrMo sólo.

La resistencia a la corrosión tiene un valor muy similar al del sustrato, mientras que la tasa de corrosión, si bien es más baja que la del sustrato, no implica una mejora significativa al desempeño del recubrimiento. Cabe añadir que éste recubrimiento fue el segundo más poroso de todos los fabricados, lo cual es una de las razones por las que su corriente de corrosión es tan alta.

Para la película 71 nm se observa que el comportamiento del potencial es creciente y relativamente continuo para todo el rango de tiempo, al contrario de lo sucedido para la muestra anterior, lo que indica uno de los efectos de la adición del platino, al menos en la región superficial. Sin embargo, dicha adición también presenta el efecto del aumento del potencial a un valor mucho más alto que el esperado del sustrato, cambiando el comportamiento ante la corrosión. En la prueba PD la diferencia entre el potencial de corrosión obtenido en este caso y para el OCP es grande indicando un cambio en la superficie debido a una picadura que también se observa, aunque ésta se encuentra a un potencial más alto que para el caso del sustrato, protegiendo en menor grado, al sustrato.

La corriente de corrosión obtenida es menor que para la película anterior, indicando una mejora por la adición del platino, pero mayor que la del sustrato, por lo que esta multicapa aún no representa una mejora del todo el desempeño del sustrato. Por su parte, la resistencia a la corrosión tiene un valor mayor que para el recubrimiento anterior, lo que indica una mejora con la aparición de las capas de TiAlPtN, pero sigue presentando un valor muy similar al del sustrato; esto contribuyó a que la tasa de corrosión fuera menor que en los casos anteriores pero aun relativamente alta debido a la alta porosidad del recubrimiento, siendo el tercero más poroso de los fabricados.

En el comportamiento a circuito abierto de la muestra 145 nm, en donde se observa que es creciente sin ningún cambio abrupto considerable, también puede notarse que el valor del potencial de corrosión de ésta prueba es muy similar al del sustrato. En la prueba PD se obtuvo un potencial de corrosión mucho mayor que el anterior, lo que es evidencia de los cambios sufridos por la superficie, quizás debido a la picadura que se presenta a un potencial mayor que para el sustrato.

Sin embargo, todo el comportamiento se da a corrientes menores que aquellas para el sustrato y la densidad de corriente de corrosión es la más pequeña de las obtenidas en esta prueba, siendo un orden de magnitud menor que para el CoCrMo. La resistencia a la corrosión fue la más alta de todas, superando por un orden de magnitud a la del sustrato, esto combinado con la porosidad más baja de los recubrimientos permitió que la tasa de corrosión fuera dos órdenes de magnitud menor que la del sustrato. Por éstas razones es que ésta película fue la que tuvo los mejores resultados tanto corrosivos como tribocorrosivos.

Para la película 201 nm el comportamiento del potencial para llegar al potencial de corrosión es creciente y mantiene la misma pendiente, cambiando de manera significativa el valor del potencial entre el inicio de la prueba y el final; esto indica que el aumento del grosor de la capa superficial de TiAlPtN causó la aparición de mayores reacciones de pasivación y activación en el sistema de la celda de corrosión. En este recubrimiento se obtiene un potencial de corrosión a un valor más alto que el esperado del sustrato, cambiando el comportamiento ante la corrosión.

La prueba PD evidencia que la diferencia entre el potencial de corrosión obtenido en este caso y para el OCP es baja, lo que indica que la superficie no sufrió picaduras considerables sino hasta valores del potencial muy alto, el cual es mayor que el del sustrato y a una densidad de corriente de corrosión más baja que para el caso del sustrato, protegiendo al sustrato. La densidad de corriente de corrosión fue un tercio de la línea base, lo que refleja un mejor comportamiento ante el fenómeno de corrosión, aunque su desempeño no fue tan bueno como para la muestra 145 nm. Ya que la resistencia a la corrosión es más baja que la del sustrato, pero del mismo orden de magnitud, y al ser la película relativamente porosa, la tasa de corrosión fue un orden de magnitud más pequeña que la del sustrato (lo cual es un buen resultado) pero no tan buena como para el recubrimiento anterior.

En el caso de la película 271 nm el comportamiento del potencial en la prueba de OCP fue negativo en función del tiempo, aunque en un rango ligeramente pequeño, pero con caídas abruptas. Al compararse el potencial de corrosión obtenido a circuito abierto con el obtenido en la prueba PD la diferencia entre ambos valores es debida a que la película no alcanzó a pasivarse durante la etapa OCP, quizá por la presencia de pequeños hoyos (lo que se refleja en la porosidad del recubrimiento) en la superficie los cuales ofrecieron una mayor superficie activa para las reacciones presentes.

El potencial de corrosión fue casi el mismo tanto para el sustrato como para el sistema sustrato recubrimiento, mostrando que la película no cambió su comportamiento con respecto a éste parámetro. Al igual que en la película anterior, el recubrimiento se picó, aunque a valores de la corriente más bajos y a potenciales más altos, por lo que mantuvo al sustrato protegido durante más tiempo del que lo habría estado sin recubrirse. La densidad de corriente de corrosión tuvo el segundo valor más bajo y la resistencia a la corrosión uno de los más altos en las películas fabricadas, por lo que fue uno de los mejores recubrimientos hechos en cuanto a su desempeño ante el fenómeno de corrosión estática; sin embargo, su relativamente alta porosidad contribuyó a que la tasa de corrosión fuera casi el doble que para la muestra 145 nm, siendo aun así, un valor muy bajo.

La película 337 nm tuvo un potencial en la prueba de OCP decreciente y tendió a su valor estable de pasivación en el tiempo que dura la prueba, lo que se refleja en los resultados de la prueba PD, en donde el potencial de corrosión fue el mismo tanto para el sustrato como para el sistema sustrato recubrimiento. La película se picó aunque a valores de la corriente más bajos y a potenciales más altos que el sustrato; la densidad de corriente de corrosión fue ligeramente más alta que para la muestra anterior pero un noveno de aquella obtenida para el sustrato, mientras que la resistencia a la corrosión fue bastante alta comparándola con la del sustrato. La tasa de corrosión fue la segunda mejor y su desempeño no fue mejor debido a la porosidad del recubrimiento; pese a esto, el recubrimiento tuvo el tercer mejor desempeño en la prueba.

La última de las multicapas, 383 nm, mostró un comportamiento decreciente en el OCP que se estabilizó rápidamente a un valor de potencial cercano pero superior al del sustrato. Los efectos anticorrosivos del platino se observan en su estabilidad y en la ausencia de zonas de picadura para la prueba potenciodinámica, evidenciados en la cercanía entre el potencial de corrosión obtenido para esta prueba y en la anterior. La densidad de corriente de corrosión es inferior a la del sustrato aunque de un valor muy cercano a él por lo que no hubo mejora considerable en el desempeño. La resistencia a la corrosión fue muy cercana a la del sustrato y la tasa de corrosión fue relativamente alta, esto debido a la gran porosidad del recubrimiento, lo que también influyó en su comportamiento tribológico.

El potencial de corrosión de la unicapa se adquirió de una forma estable, aunque tuvo el segundo valor más grande para todas las pruebas. En el caso PD el valor del potencial de

corrosión fue mucho más alto que el del sustrato sólo; la película no se picó en toda la zona estudiada y se comportó con corrientes menores que las del sustrato, mostrando una buena protección con respecto a éste parámetro. La densidad de corriente de corrosión fue baja y cercana a la del recubrimiento 201 nm; la resistencia a la corrosión fue la segunda más alta y la tasa de corrosión una de las más bajas, debido a la estructura compacta de la unicapa. Esto indica que una unicapa se comporta de una manera útil para éste tipo de pruebas y que el uso de las multicapas se ve justificado en las pruebas de tribocorrosión.

En el caso de la unicapa, la microdureza obtuvo un valor muy similar al de la muestra 145 nm y presentó mecanismos de fricción y desgaste muy similares a los ocurridos en ésta, sin embargo el comportamiento tribológico de la película fue deficiente en cuestión del OCP y del material desgastado, debido principalmente, a que la estructura de unicapa permitió un crecimiento columnar único que no se vio cambiado por la presencia de capas diferentes, como es el caso de las películas en multicapa; dicho crecimiento columnar pudo promover tensiones de corte demasiado grandes como para que fueran soportadas por la película generando el desprendimiento del material por deslaminación.

Al contrario del contacto formado en la película 383 nm, en donde los valores del coeficiente de fricción y de la fuerza fricción son muy altos, pero relativamente estables, en la unicapa la variación de dichos valores parece mostrar un efecto considerable de rodamiento debido a la presencia de escombros que permanecen dentro de la zona de contacto (en la película 383 nm dichos escombros parecen ser expulsados rápidamente del contacto) y con una dureza baja y de ángulos no muy agudos por lo que no promueven el desgaste de la película pero si hacen variar el CoF y la fuerza de fricción. Pese a lo anterior, la unicapa tuvo un comportamiento excelente en las demás pruebas y los problemas de desgaste podrían solucionarse disminuyendo el grosor de la película y reduciendo así los esfuerzos cortantes.

En general, de las curvas OCP se observa que la mayoría de las muestras alcanzaron un valor estable durante la prueba, lo que significa que las corrientes catódicas y anódicas llegaron a un nivel de equilibrio. De todas las muestras, 145 nm, fue la que tuvo el potencial más bajo y, junto con 201 nm y 337 nm, llegaron al potencial sin mucha variación.

Las curvas PD pueden ser divididas en 4 secciones (78). En la primera, la cual abarca la región para los potenciales por debajo del de corrosión, la corriente es regulada por la reducción del agua en el SBF. En la segunda región, la transición entre las regiones anódica y catódica, las diferentes cantidades de Pt cambiaron el valor de E_{corr} . En la tercera sección, conocida como la sección pasiva que abarca desde el potencial de corrosión hasta el potencial en el que cambia la pendiente de la curva, la química de la solución no parece tener efecto en la densidad de corriente pasiva. En la cuarta región, la región transpasiva, la

corriente se incrementa por la disolución transpasiva y por la formación de una película pasiva en la parte superior del recubrimiento así como por la oxidación del agua.

En las pruebas PD, la muestra 145 nm tuvo de nuevo el mejor desempeño alcanzando el potencial de corrosión en un valor más bajo que el sustrato y con una densidad de corriente de corrosión más pequeña que las otras muestras. En general, todas las muestras protegieron al sustrato, pero las muestras 201 nm y 271 nm se comportaron casi igual que el sustrato pero a valores más pequeños de la corriente de corrosión.

La densidad de la corriente de corrosión disminuyó para los recubrimientos comparada con la del sustrato con la excepción de las muestras 0 nm y 71 nm que tuvieron valores mayores pero tasas de corrosión más bajas que la del CoCrMo. Las muestras 145 nm, 271 nm y 337 nm tuvieron las densidades de corriente de corrosión más bajas así como las tasas de corrosión más pequeñas, junto con la unicapa. La resistencia a la corrosión fue mayor para la muestras 145 nm, seguida por Single y 271 nm, por lo que fueron las que mejor se desempeñaron ante la corrosión para este parámetro.

Las pruebas de corrosión electroquímica demostraron que todos los recubrimientos protegieron al sustrato contra los efectos del SBF, pero dicha protección varió en función del grosor promedio de las capas de TiAlPtN, obteniéndose la mejor protección (dada por la menor densidad de corriente de corrosión, la más alta resistencia a la corriente de polarización y la más baja tasa de corrosión) para un grosor promedio de 145 nm y la segunda mejor protección para 271 nm. Este comportamiento puede deberse a una estructura más densa de los recubrimientos y no sólo a la cantidad de Pt presente.

De todas las pruebas realizadas se encontró que la muestra que se comportó de la mejor manera en cuanto a su resistencia a las condiciones corrosivas y tribocorrosivas fue la llamada 145 nm.

Capítulo 7

Conclusiones finales

El proceso de depósito de las películas mediante la técnica de sputtering reactivo asistido por magnetrones resultó exitoso y permitió determinar los parámetros de depósito más eficientes (entre los que se incluyen la temperatura de los sustratos, el voltaje BIAS aplicado a éstos y el flujo de los gases) para que los recubrimientos fueran producidos sin la presencia de picaduras o defectos considerables, obteniéndose también valores de la rugosidad lo suficientemente bajos como para disminuir el efecto de las asperezas en los mecanismos de fricción y desgaste que podrían aparecer en las aplicaciones finales de las superficies.

La aportación del presente trabajo al campo de conocimiento de los recubrimientos cerámico – metálicos desarrollados mediante la técnica de sputtering reactivo es la del estudio y la caracterización del efecto que tiene la introducción del platino a las multicapas de TiAlN / TiAl. Dichas multicapas han sido estudiadas ampliamente por diversos autores pero el efecto que un metal noble, como el platino, tiene en su comportamiento corrosivo y tribocorrosivo no ha sido, hasta mi conocimiento, estudiado a profundidad.

Ya que la inclusión de este tipo de metal en pocas cantidades (lo que podría facilitar para su uso comercial) puede disminuir los efectos de corrosión ocasionados por el plasma sanguíneo y el fluido sinovial, considero que es muy importante determinar los mejores parámetros de depósito que permitan disminuir el poder de penetración de estos fluidos y que, a su vez, no afecten en gran medida el excelente comportamiento tribocorrosivo que posee el CoCrMo de grado quirúrgico, puesto que esto ayudará a la fabricación posterior de prótesis internas de rodilla (y posiblemente también de cadera) con mayores tiempos de vida, mejorando así la calidad de vida de los pacientes.

La hipótesis fundamental del proyecto fue evaluada y comprobada hasta cierto punto, observándose que distintos grosores de las capas TiAlPtN tienen diversos efectos en los comportamientos triboquímicos estudiados, pero es posible que dicho efecto no se dé únicamente por la presencia del platino si no por la estructura total de las multicapas formadas. Es por lo anterior que la hipótesis fue reevaluada para considerar los grosores de las capas de TiAlPtN en vez de las concentraciones de Pt. Lo mismo aplicó a las hipótesis sobre la relación de la concentración del Pt con la microdureza de los recubrimientos (la cual se observó que no es lineal sino que posee un punto a partir del cual el aumento del grosor de las capas de TiAlPtN no tiene mayor efecto) y a la de los mecanismos de fricción que fueron cambiadas para tener como variable al grosor promedio de las capas de TiAlPtN.

El objetivo principal de observar el desempeño de los sistemas recubrimiento – sustrato en las situaciones de corrosión estática y de tribocorrosión, fue evaluado exitosamente, pero únicamente a nivel de diseño y desempeño de superficie, ya que no se elaboraron piezas con la forma de las prótesis y las pruebas de tribocorrosión fueron llevadas a cabo en un tribómetro el cual no necesariamente aplica la cantidad total de esfuerzos presentes en una rodilla real.

El objetivo de la elaboración de las series de recubrimientos fue realizado al depositar 7 tipos de muestras distintas sobre un sustrato formado por una aleación de CoCrMo en el cual se varió el grosor de las capas en una estructura de multicapa de TiAlPtN/TiAlN/TiAl. Se logró obtener un espesor promedio de 4 micrómetros para todas las películas, lo cual resultó ideal para reducir los efectos que podrían aparecer debidos a las tensiones de corte en las películas, y también para evitar los fenómenos en los cuales una película excesivamente delgada pudiese promover fenómenos tribológicos perjudiciales. De igual forma, el objetivo del análisis de la composición elemental de los recubrimientos fue realizado exitosamente.

Para mejorar la primera aproximación a la que se ha llegado en este trabajo se propone el siguiente plan el cual, al menos en parte, me gustaría realizar en los siguientes años, pues considero que la investigación tiene futuro y puede tener una aplicación que ayudaría a muchas personas:

Planeo continuar la investigación fabricando modelos que posean la forma deseada de las prótesis (al menos en las zonas de contacto) y recubrirlos (optimizando el arreglo de la cámara de sputtering) con los tres recubrimientos que se comportaron mejor en las pruebas ya realizadas. Una mejor evaluación del desempeño de los recubrimientos puede obtenerse al someterlos a los esfuerzos característicos de una rodilla, para este fin han sido diseñados aparatos que simulan el movimiento constante de una rodilla durante cantidades de tiempo determinadas, por lo que el siguiente paso sería trabajar con alguien que posea dicha tecnología y así mejorar la aproximación desarrollada.

Se espera realizar también estudios complementarios de XPS y RAMAN para determinar los compuestos en los recubrimientos formados que no resultaron cristalinos.

Otro de los puntos clave a tratar es el de mejorar el fluido corrosivo al que fueron sometidas las películas, lo que puede hacerse usando plasma sanguíneo real y fluido sinovial bobino (los cuales por el precio no fueron usados en esta investigación), una primera aproximación para el fluido puede lograrse incluyendo albúmina al SBF lo que agrega proteínas al medio corrosivo y permite simular la adhesión de dichos agentes a la superficie del recubrimiento, la cual tiene un efecto real muy importante en el desempeño de las prótesis pues puede promover la aparición de una capa lubricante y anticorrosiva, pero también promueve la

adhesión de terceros cuerpos que, en nuestros experimentos, pudieron haber sido desplazados fuera del área de contacto tribológico.

La siguiente etapa sería la de cultivos celulares (posiblemente hepatocitos) que permita determinar la biocompatibilidad de los recubrimientos al observarse si puede o no crecer una película orgánica sobre las prótesis, lo que se requiere para promover la osteointegración. Finalmente, las pruebas de biocompatibilidad deben de desarrollarse en sujetos vivos para determinar su desempeño y evitar efectos necróticos, para que puedan ser usadas posteriormente en humanos. Todo lo anterior puede realizarse, por ejemplo, en el laboratorio de Biomateriales de la Doctora María Cristina Piña Barba, en el IIMUNAM, quien tiene experiencia haciendo análisis similares, o en el laboratorio de materiales del Dr. Martín Flores Martínez del CUCEI, quien está implementando una nueva línea de investigación al respecto.

Referencias

1. **Brushan B, Gupta B. K.** *Handbook of Tribology - Materials, Coatings and Surface Treatments*. Nueva York : Mc Graw Hill, 1991. pp. 1 - 14.
2. *Deposition and mechanical properties of multilayered PVD Ti-TiN coatings*. **Mats Larsson, Michael Bromark, Per Hendeqvist, Sture Hogmark**. 1, s.l. : ELSEVIER, Noviembre 1995, Surf. Coat. Technol., Vols. 76-77, pp. 202 - 205.
3. *The effect of Pt and Pd alloying additions on the corrosion behavior of titanium in fluoride-containing environments*. **M. Nakagawa, Y. Matono, S. Matsuya, K. Udoh, K. Ishikawa**. 15, s.l. : Elsevier, 2005, Biomaterials, Vol. 26, pp. 2239-2246.
4. **Pierson, Hugh O.** *Handbook of Chemical Vapor Deposition Principles , Technology, and Applications*. second. Norwich New York : Noyes Publication, 1999. p. 506.
5. **Ohring, Milton.** *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. second. St Luis Missouri : Academic Press, 2001. p. 794.
6. **A. Edemir, W. B. Carter, R. F. Hochman, E. I. Meletis**. 69, 1995, *Materials Science and Eng.*, pp. 89 - 93.
7. *Biotribological study of multilayer coated metal-on-metal hip prostheses in a hip joint simulator*. **J.A. Ortega-Saenz, M. Álvarez-Vera, M. A. L. Hernández-Rodríguez**. 1-2, s.l. : ELSEVIER, Abril 2013, *Wear*, Vol. 301, pp. 234-242.
8. *Bioactivity of TiN-coated titanium implants*. **Stefano Piscanec, Lucio Colombi Ciacchi, Erick Vesselli, Giovanni Comelli, Orfeo Sbaizero, Sergio Meriani, Alessandro de Vitta**. 5, s.l. : ELSEVIER, Marzo 8, 2004, *Acta Materialia*, Vol. 52, pp. 1237-1245.
9. *Synthesis and characterization of TiN, TiAlN and TiN/TiAlN biocompatible coatings*. **M. Braic, M. Balaceanu, V. Braic, A. Vladescu, G. Pavelescu, M. Albulescu**. 1-4, s.l. : ELSEVIER, Octubre 1, 2005, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 1014-1017.
10. *A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants*. **B. Subramanian, C. V. Muraleedharan, R. Anathakumar, M. Jayachandran**. 21-22, s.l. : ELSEVIER, Agosto 25, 2011, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 5014-5020.
11. *Microstructure and mechanical properties of TiN/TiAlN multilayer coatings deposited by arc ion plating with separate targets* . **Yong-qiang WEI, Chun-wei LI, Chun-zhi GONG, Xiu-bo TIAN, Shi-quin YANG**. 5, s.l. : ELSEVIER, Mayo 2011, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 21, pp. 1068-1073.
12. *TiN coatings on steel* . **R. Buhl, H. K. Pulker, E. Moll**. 1-3, s.l. : ELSEVIER, Junio 19, 1981, *Thin Solid Films*, Vol. 80, pp. 265-270.

13. Problems in the physical vapour deposition of titanium nitride. **A. Matthews, A. R. Lefkow.** 3-4, s.l. : ELSEVIER, Abril 26, 1985, *Thin Solid Films*, Vol. 126, pp. 283-291.
14. Dependence of microstructure of TiN coatings on their thickness. **V. Valvoda, R. Cerny, R. Kuzel Jr., J. Musil, V. Poulek.** 2, s.l. : ELSEVIER, Abril 1988, *Thin Solid Films*, Vol. 158, pp. 225-232.
15. TiN formed by evaporation as a diffusion barrier between Al and Si . **Ting, C. Y.** 14, 1982, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 21, pp. 14-18. 10.1116/1.571700.
16. Reactively sputtered TiN coatings for tribological applications . **S Ramalingam, W. O. Winer.** 2, s.l. : ELSEVIER, Noviembre 17, 1980, *Thin Solid Films*, Vol. 73, pp. 267-274.
17. The structure and colour of some nitride coatings. **Perry, A.J.** 1, s.l. : ELSEVIER, Enero 2, 1986, *Thin Solid Films*, Vol. 135, pp. 73-85.
18. Deformation and Fracture in Microlaminates. **Foecke, G. S. Was y T.** 285, 1996, *Thin Solid Films*, pp. 1 - 31.
19. Corrosion of sputtered titanium nitride films deposited on iron and stainless steel. **Y. Massiani, A. Medjahed, P. Grabier, P. Crousier.** 45, s.l. : ELSEVIER, 1991, *Surf. Coat. Technol.*, Vols. 1-3, pp. 115-120. doi:10.1016/0257-8972(91)90213-G.
20. Thick Ti/TiN multilayered coatings for abrasive and erosive wear resistance. **A. Leyland, A. Matthews.** 1, s.l. : ELSEVIER, Noviembre 1994, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 70, pp. 19-25.
21. **Hutchings, Ian M.** *Tribology: friction and wear of engineering materials.* [ed.] Edward Arnold. Londres : Elsevier Limited, 1992. p. 284.
22. **Strokes, Joseph.** *Theory and Application of the High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Thermal Spray Process.* Dublin : Dublin City University, 2008. 1-87232-753-2.
23. Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials. **J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, Frank J. Worzala, Ngoc C. Tran.** 11, Agosto 20, 1987, *Journal of Applied Physics*, Vol. 62, pp. 4591-4596.
24. Ion beam assisted coating and surface modification with plasma source ion implantation . **J. R. Conrad, R. A. Dodd, S. Han, M. Madapura, J. Scheuer, K. Sridharan, F. J. Worzala.** 4, Febrero 17, 1990, *Journal of VACuum Science and Technology A*, Vol. 8, pp. 3146-3151.
25. Small grain size zirconium-based coatings deposited by magnetron sputtering at low temperatures. **O. Jimenez, M. Audronis, A. Leyland, M. Flores, E. Rodriguez, K. Kanakis, A. Matthews.** s.l. : ELSEVIER, Mayo 20, 2014, *Thin Solid Films*.
26. Improving surface properties and wear behaviors of duplex stainless steel via pressure carburizing. **Sharidah Azuar Abdul Azis, Iswadi Jauhari, Nor Wahida Ahamad.** s.l. : ELSEVIER, Octubre 15, 2012, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 210, pp. 142-150.

27. Nitriding duration reduction without sacrificing mechanical characteristics and fatigue behavior: The beneficial effect of surface nano-crystallization by prior severe shot peening. **S.M. Hassani-Gangaraj, A. Moridi, M. Guagliano, A. Ghuidini.** s.l. : ELSEVIER, Marzo 2014, *Materials and Design*, Vol. 55, pp. 492-498.
28. Friction and wear behaviour of unfilled engineering thermoplastics. **H. Unal, A. Mimaroglu.** 3, s.l. : ELSEVIER, 2003, *Materials and Design*, Vol. 24, pp. 183-187.
29. **Wei-Kan Chu, James W. Mayer, Marc A. Nicolet.** Backscattering spectrometry. s.l. : Academic Press, 1978. p. 384.
30. Microstructure control in TiAlN/SiNx multilayers with appropriate thickness ratios for improvement of hardness and anti-corrosion characteristics. **Yu-Chen Chan, Hsien-Wei Chen, Pen-Shen Chao, Jenq-Gong Duh, Jyh-Wei Lee.** s.l. : ELSEVIER, Enero 2013, *Vacuum*, Vol. 87, pp. 195-199.
31. The corrosion behavior of TiAlN coatings prepared by PVD in a hydrofluoric gas atmosphere. In **S. Choi, Jong C. Park.** 1-3, s.l. : ELSEVIER, Septiembre 1, 2000, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 131, pp. 383-385.
32. Electrochemical corrosion and materials properties of reactively sputtered TiN/TiAlN multilayer coatings. **R. Ananthakumar, B. Subramanian, Akira Kobayashi, M. Jayachandran.** 1, s.l. : ELSEVIER, Enero 2012, *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 477-485.
33. Microabrasion–corrosion of cast CoCrMo alloy in simulated body fluids. **D. Sun, J. A. Wharton, R. J. K. Wood, L. Ma, W. M. Rainforth.** 1, s.l. : ELSEVIER, Enero 2009, *Tribology International*, Vol. 42, pp. 99-110.
34. Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates. **Scully, J. R.** 2, Febrero 2000, *Corrosion, The Journal of Science and Engineering*, Vol. 56, pp. 192-218.
35. **Jones, Denny A.** Principles and Prevention of Corrosion. [ed.] Rose Kernan. Lóndres : Prentice Hall, 1995. p. 572.
36. Failure modes in scratch adhesion testing. **Bull, S. J.** 1, s.l. : ELSEVIER, 1991, *Surface and coatings Technology*, Vol. 50, pp. 25-32. doi:10.1016/0257-8972(91)90188-3.
37. Adhesion of diamond-like carbon films on polymers: an assessment of the validity of the scratch test technique applied to flexible substrates. **B. Ollivier, A. Matthews.** 6, 1994, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 8, pp. 651-662. DOI: 10.1163/156856194X00401.
38. The relationship between hardness and scratch adhesion. **P.J. Burnett, D.S. Rickerby.** 1-2, s.l. : ELSEVIER, Noviembre 12, 1987, *Thin Solid Films*, Vol. 154, pp. 403-416. doi:10.1016/0040-6090(87)90382-8.

39. **Birkholz, Mario.** *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering.* s.l. : Wiley - VCH, 2006. ISBN: 9783527310524.
40. *Grazing Incidence Diffraction of X-Rays at a Si Single Crystal Surface: Comparison of Theory and Experiment.* **N. Bernhard, E. Burkel, G. Gompper, H. Metzger, J. Peisl, H. Wagner and G. Wallner.** 1987, *Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter* , Vol. 69, pp. 303-311.
41. *Grazing - incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces.* **Vineyard, G. H.** 1982, *PRB*, Vol. 26, pp. 4146-4151.
42. *Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W.* **T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro.** 6, Junio 1990, *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol. 24, pp. 721 - 734.
43. *Ion beam analysis at the University of Mexico.* **Andrade, E.** s.l. : ELSEVIER, Mayo 1, 1991, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* , Vols. 56-57, pp. 802-805.
44. *Improving the Accuracy of Low-load Vickers Microhardness Testing of Hard Thin Films.* **Gabriela Strnad, Laszlo Jakab - Farkas.** Romania : ELSEVIER, 2014, *Procedia Technology*, Vol. 12, pp. 289 - 294.
45. *Hardness measurements of Ti and TiC multilayers: a model.* **D. Chicot, Y. Benarioua, J. Lesage.** s.l. : ELSEVIER, 2000, *Thin Solid Films*, Vol. 359, pp. 228 - 235.
46. *Characterisation of DLC coating adherence by scratch testing.* **H. Zaidi, A. Djamai, K. J. Chin, T. Mathia.** 2, s.l. : ELSEVIER, Febrero 2006, *Tribology International*, Vol. 39, pp. 124-128.
47. *Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc.* **Xing-zhao Ding, A.L.K. Tan, X.T. Zeng, C. Wang, T. Yue, C.Q. Sun.** s.l. : ELSEVIER, 2008, *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 5716-5720.
48. **Tribology, Center For.** *CETR UMT Multi - Specimen Test System Hardware Manual.* Campbell : Center For Tribology, 2007. p. 15.
49. *Wear and corrosion behaviour of various surface treated medical grade titanium alloy in bio-simulated environment.* **F. Yildiza, A.F. Yetim, A. Alsaran, I. Efeoglu.** 5-8, s.l. : ELSEVIER, Junio 15, 2009, *Wear*, Vol. 267, pp. 695-701.
50. *Wear and corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys in simulated physiological solution.* **I. Cvijović-Alagić, Z. Cvijović, S. Mitrović, V. Panić, M. Rakin.** 2, s.l. : ELSEVIER, Febrero 2011, *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 796 - 808.
51. *Measurement of (d,p) and (d,α) differential cross-sections for ^{14}N .* **A. Gurbich, S. Molodtsov.** 8, s.l. : ELSEVIER, April 2008, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 266, pp. 1206-1208. doi:10.1016/j.nimb.2008.02.038.

52. La microanalyse de l'azote par l'observation directe de réactions nucléaires applications. **David, G. Amsel and D. 3**, September 1969, *Revue de Physique Appliquée*, Vol. 4, pp. 383-392. <http://dx.doi.org/10.1051/rphysap:0196900403038300>.
53. Application of IBA techniques to silicon profiling in protective oxide films on a steel surface. **A. F. Gurbich, S. L. Molodtsov. 4**, s.l. : ELSEVIER, December 2004, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 226, pp. 637-643. doi:10.1016/j.nimb.2004.08.006.
54. A detailed study of the $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ reaction at detector angles between 135° and 170° , for the energy range $E_d, \text{lab} = 900\text{--}2000$ keV. **M. Kokkoris, P. Misaelides, S. Kossionides, Ch. Zarkadas, A. Lagoyannis, R. Vlastou, C.T. Papadopoulos, A. Kontos. 1-2**, s.l. : ELSEVIER, August 2006, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 249, pp. 77-80. doi:10.1016/j.nimb.2006.03.083.
55. **Mayer, M.** SIMNRA User's Guide Technical Report IPP 9/113. Garching : Max Plank Institut für Plasmaphysik, 1997.
56. Hardness measurements of thin films. **B. Jonsson, S. Hogmark. s.l.** : ELSEVIER, 1984, *Thin Solid Films*, Vol. 114, pp. 257-269.
57. **Kenneth Holmberg, Allan Matthews.** *Coatings Tribology - Properties, Techniques and Applications In Surface Engineering*. [ed.] D. Dowson. Segunda. Londres : ELSEVIER, 1998. p. 442. Vol. 28.
58. Crystal structure refinement of AlN and GaN. **Heinz Schulz, K. H. Thiemann. 11**, s.l. : ELSEVIER, Septiembre 1977, *Solid State Communications*, Vol. 23, pp. 815-819.
59. Average and peak contact stress distribution evaluation of total knee arthroplasties. **John A. Szivek, Philip L. Anderson, James B. Benjamin. 8**, s.l. : ELSEVIER, Diciembre 1996, *The Journal of Arthroplasty*, Vol. 11, pp. 952-963.
60. **Gwidon W Stachowiak, Andrew W Batchelor.** *Engineering Tribology*. Tercera. s.l. : ELSEVIER Butterworth and Heinemann, 2005. p. 852.
61. Tribological characterization of surface modified UHMWPE against DLC-coated Co-Cr-Mo. **D. Sheeja, B. K. Tay, L. N. Nung. 2-3**, s.l. : ELSEVIER, Enero 21, 2005, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 190, pp. 231-237.
62. The determination of tafel slopes by the successive approximation method. **Rocchini, G. 6**, s.l. : ELSEVIER, June 1995, *Corrosion Science*, Vol. 37, pp. 987-1003. doi:10.1016/0010-938X(95)00009-9.
63. Tribological and corrosion testing of surface engineered surgical grade CoCrMo alloy. **J.A. Ortega-Saenz, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, V. Ventura-Sobrevilla, R. Michalczewski, J. Smolik, M. Szczerek. s.l.** : ELSEVIER, 2011, *Wear*, Vol. 271, pp. 2125-2131. doi:10.1016/j.wear.2010.12.062.

64. Corrosion-wear evaluation of a UHMWPE/Co–Cr couple in sliding contact under relatively low contact stress in physiological saline solution. **Célio Gabriel Figueiredo-Pina, Armanda Agostinho Matos Neves, Bruno Miguel Bandarra das Neves.** s.l. : ELSEVIER, 2011, *Wear*, Vol. 271, pp. 665–670.
65. The interaction between platinum films and silicon substrates: Effects of substrate bias during sputtering deposition. **J. Shi, D. Kojima, M. Hashimoto.** 3, Agosto 2000, *Journal of Applied Physics*, Vol. 88, pp. 1679 - 1683. doi: 10.1063/1.373871.
66. A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants. **B. Subramanian, C.V. Muraleedharan, R. Ananthakumar, M. Jayachandran.** s.l. : ELSEVIER, 2011, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 5014-5020.
67. Comparison for mechanical properties between TiN and TiAlN coating layers by AIP technique. **Seog-Young Yoon, Kwang O Lee, Sung Soo Kang, Kwang Ho Kim.** s.l. : ELSEVIER, December 20, 2002, *Journal of Materials Processing Technology*, Vols. 130-131, pp. 260-265. doi:10.1016/S0924-0136(02)00746-X.
68. Bio-tribocorrosion mechanisms in orthopaedic devices: Mapping the micro-abrasion–corrosion behaviour of a simulated CoCrMo hip replacement in calf serum solution. **K. Sadiqa, R. A. Black, M. M. Stack.** 1-2, s.l. : ELSEVIER, Agosto 15, 2014, *Wear*, Vol. 316, pp. 58-69.
69. Tribological properties and deformation mechanism of TiAlN coating sliding with various counterbodies. **Radhika Ramadossa, N. Kumar, R. Pandian, S. Dash, T. R. Ravindran, D. Arivuoli, A. K. Tyagi.** s.l. : ELSEVIER, Octubre 2013, *Tribology International*, Vol. 66, pp. 143-149.
70. Tribocorrosion mechanisms of NiCrMo-625 alloy: An electrochemical modeling approach. **N. Papageorgiou, A. von Bonin, N. Espallargas.** s.l. : ELSEVIER, 2014, *Tribology International*, Vol. 73, pp. 177-186.
71. A study of the reciprocating-sliding wear performance of plasma surface treated titanium alloy. **G. Cassar, J.C. Avelar-Batista Wilson, S. Banfield, J. Housden, A. Matthews, A. Leyland.** s.l. : ELSEVIER, 2010, *Wear*, Vol. 269, pp. 60-70.
72. **Albella, José María.** Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones. Madrid : Consejo superior de investigaciones científicas, 2003.
73. Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN-coated 316L stainless steel in simulated proton exchange membrane fuel cell environment. **Nguyen Dang Nam, Mahesh Vaka, Hung Tran Nguyen.** s.l. : ELSEVIER, Julio 7, 2014, *Journal of Power Sources*, p. En prensa.
74. Corrosion performance of duplex treatments based on plasma nitriding and PAPVD TiAlN coating. **Sugehis Liscano, Linda Gil, O. A. León, Marlon Cruz, Mariana H. Staia.** 7, s.l. : ELSEVIER, Diciembre 20, 2006, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 4419-4423.

75. Corrosion resistance of TiN/TiAlN-coated ADI by cathodic arc deposition. **Cheng-Hsun Hsu, Ming-Li Chen, Kuei-Laing Lai.** 1-2, s.l. : ELSEVIER, Abril 15, 2006, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 421, pp. 182-190.

76. Micro-abrasion–corrosion of a CoCrMo alloy in simulated artificial hip joint environments. **P.E. Sinnett-Jones, J. A. Wharton, R. J. K. Wood.** 7-12, s.l. : ELSEVIER, Agosto 2005, *Wear*, Vol. 259, pp. 898-909.

77. Corrosion resistance of multilayer coatings deposited by PVD techniques onto the brass substrate. **L.A. Dobrzański, K. Lukaszewicz, A. Zarychta, L. Cunha.** s.l. : ELSEVIER, Mayo 15, 2005, *Journal of Materials Processing Technology*, Vols. 164-165, pp. 816-821.

78. A metal ion release study of CoCrMo exposed to corrosion and tribocorrosion conditions in simulated body fluids. **N. Espallargas, C. Torres, A. I. Muñoz.** s.l. : ELSEVIER, 2015, *Wear*.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2014.12.030i>.