

E.T.S. de Ingeniería Industrial, Informática  
y de Telecomunicación

Estudio comparativo de las propiedades  
tribomecánicas de recubrimientos DLC  
depositados mediante HIPIMS con pulsos  
positivos sobre aceros de herramientas



Máster Universitario  
en Ingeniería de Materiales y Fabricación

Trabajo Fin de Máster

Autor: Adrián Claver Alba

Director: José Antonio García Lorente

Pamplona, noviembre 2020

upna

Universidad Pública de Navarra  
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a José Antonio García, profesor de la Universidad y director de este trabajo, por darme la oportunidad de trabajar con el y realizar este trabajo. Esta oportunidad me ha servido para aumentar mis conocimientos sobre la ingeniería de los materiales y comenzar a familiarizarme con el mundo de la investigación, área a la que me gustaría dedicarme.

Agradecer también a los profesores tanto del Máster como del departamento que de un modo u otro me han ayudado a lo largo de este año a aprender más sobre esta área de conocimiento, me han enseñado como realizar diferentes ensayos de laboratorio y me han ayudado a prepararme para mi futuro profesional.

Por otro lado, me gustaría dar las gracias a José Fernández Palacio, Eluxka Almandoz, Jonathan Fernández de Ara y Jennifer Moriones, de la Asociación de la Industria Navarra (AIN); a Emilio Jiménez-Pique, de la Universidad Politécnica de Catalunya, a José Antonio Santiago e Iván Fernández de Nano4Energy y a Eneko Barba de NUCAP, por ayudarme con los ensayos y la contextualización del trabajo; así como, por ofrecerme siempre su ayuda a la hora de resolver cualquier tipo de duda. Además de darme la oportunidad de publicar junto a ellos en la revista *coatings*.

Agradecer también la financiación recibida mediante el proyecto PGC2018-096855-B-C43 del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades del gobierno de España.

Por último, tengo que acordarme de todas las personas que me acompañan y aguantan en el día a día. Aquí me gustaría destacar a mi familia, que siempre me muestra su apoyo y me ayuda a llevar mejor los días de mayor agobio. A mi madre, por recordarme siempre que puedo conseguir lo que me proponga y ayudarme con todo, y a mi padre por darme ese punto de tranquilidad que me falta de normal. También a mis amigos, especialmente los que han estado más a mi lado estos últimos meses, ayudándonos los unos a los otros a llevar de la mejor manera posible estos meses de incertidumbre y aprendiendo siempre algo nuevo en nuestras excursiones y charlas de horas y horas. Y cómo no, dar las gracias a 2 de las personas con las que más tiempo he compartido últimamente, por todas las comidas, cenas, entrenamientos, montes, etc. que hemos hecho y por todos los futuros planes que haremos, gracias, Sandra y Juan.

## RESUMEN

Los recubrimientos DLC (Diamond Like Carbon) tienen gran importancia en la actualidad gracias a que combinan excelentes propiedades; como una dureza relativamente alta y coeficiente de fricción muy bajo, con la posibilidad de personalizar las propiedades utilizando elementos dopantes como Cr, W, Si o H entre otros en su composición. Uno de los problemas de este tipo de recubrimientos es que su adherencia no es tan buena como la de otros recubrimientos PVD. En este estudio se analizarán las propiedades tribomecánicas (adhesión, nanodureza, resistencia al desgaste...) de recubrimientos DLC mediante el empleo del innovador sistema de HIPIMS con pulsos positivos depositados sobre diferentes aceros herramienta. Este sistema mejora la adherencia de los recubrimientos con el sustrato; aumentando así su interés industrial. Por tanto, el trabajo se centrará en la realización, análisis y comparación de los resultados de ensayos de nanoindentación, scratch test, fricción y desgaste.

Los ensayos se llevaron a cabo sobre 3 aceros herramienta; vanadis-4, vancron y K-360, recubiertos con los DLC ta-C y WC:C. Los aceros seleccionados son de gran interés por su aplicabilidad industrial y los recubrimientos mejoran considerablemente las propiedades tribológicas y la dureza superficial.

Los resultados obtenidos de los ensayos han mostrado un extraordinario comportamiento tribológico y mecánico de los recubrimientos; con valores de carga crítica LC3 en el scratch test superiores a los 70 N en alguno de los casos, durezas de entre 15 y 27 GPa dependiendo del recubrimiento y valores muy bajos de resistencia al desgaste en todos ellos.

**Palabras clave: DLC, PVD, Adherencia, HIPIMS, Aceros herramienta**

# Índice

1.- INTRODUCCIÓN.....	5
2.- OBJETIVO.....	6
3.- ESTADO DEL ARTE .....	7
3.1.- Aceros de las probetas.....	7
3.1.1.- VANCRON .....	7
3.1.2.- VANADIS-4 .....	8
3.1.3.- K360 .....	9
3.2.- Recubrimientos PVD.....	10
3.2.1.- Propiedades .....	11
3.2.2.- Técnicas .....	13
3.2.3.- Recubrimientos más comunes.....	19
3.2.4.- DLC .....	19
3.3.- Desgaste.....	23
4.- EXPERIMENTAL.....	27
4.1.- Fabricación de las probetas.....	27
4.1.1.- Preparación de las probetas .....	27
4.1.2.- Recubrimiento de las probetas .....	29
4.2.- Ensayos de laboratorio.....	31
4.2.1.- GDOES.....	31
4.2.1.- Calotest.....	33
4.2.3.- Espectroscopía Raman.....	33
4.2.4.- Scratch test .....	36
4.2.5.- Nanoindentación.....	40
4.2.6.- Tribología.....	42
5.- RESULTADOS .....	48
5.1.- GDOES .....	48
5.1.1.- Recubrimiento ta-C .....	48
5.1.2.- Recubrimiento WC:C .....	48
5.2.- Calotest .....	49
5.3.- Espectroscopía Raman .....	50
5.4.- Nanoindentación.....	53
5.4.1.- Probetas recubiertas con WC:C .....	53
5.4.2.- Probetas recubiertas con ta-C .....	55
5.4.3.- Resumen y discusión de resultados .....	56

5.5.- Scratch test.....	58
5.5.1.- Vanadis 4 con WC:C .....	58
5.5.2.- Vanadis 4 con ta-C .....	59
5.5.3.- K-360 con WC:C .....	61
5.5.4.- K-360 con ta-C.....	62
5.5.5.- Vancron con WC:C .....	63
5.5.6.- Vancron con ta-C .....	64
5.5.7.- Resumen y discusión de resultados .....	65
5.6.- Tribología.....	68
5.6.1- Vanadis 4.....	70
5.6.2.- K-360.....	75
5.6.3.- Vancron .....	79
5.6.4.- Resumen y discusión de resultados .....	83
6.- CONCLUSIONES.....	92
7.- REFERENCIAS .....	95
APÉNDICES.....	102
Apéndice A: Resultados ensayos tribológicos: vanadis 4.....	103
Apéndice B: Resultados ensayos tribológicos: K-360 .....	118
Apéndice C: Resultados ensayos tribológicos: vancron .....	134
Apéndice D: Resumen artículo presentado en Coatings .....	149

## 1.- INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos PVD (Physical Vapour Deposition) han tenido una gran evolución a lo largo de las últimas décadas. Desde que aparecieron alrededor de los años 80 han ido surgiendo diferentes recubrimientos que dan soluciones a una gran variedad de sectores de la industria; entre los que se pueden destacar algunos como la biomedicina, óptica, decoración, industria metalúrgica y; especialmente, la industria del mecanizado y el conformado, uno de los principales ámbitos de aplicación hoy en día [1]. Estos recubrimientos son comúnmente utilizados para mejorar propiedades superficiales como la dureza, la resistencia a la fricción o la resistencia al desgaste. Debido a exigencias cada vez mayores de la industria los recubrimientos PVD han tenido que ir evolucionando para dar soluciones a aplicaciones cada vez más exigentes; desarrollándose así recubrimientos que cumplen requerimientos de corrosión [2], mayores durezas y resistencias al desgaste [1] o mejor adherencia con el sustrato [3-7].

Unos recubrimientos que están ganando relevancia los últimos años son los recubrimientos de *carbono como diamante*; más conocidos por sus siglas en inglés DLC (Diamond Like Carbon). Estos recubrimientos son una forma metaestable del carbono amorfo que tienen una estructura que combina la del diamante y la del grafito. Entre las sus principales propiedades destacan una alta dureza, inercia química, bajo coeficiente de fricción, biocompatibilidad y gran resistencia al desgaste [8, 9, 10]. Una de las desventajas de estos recubrimientos frente a otros PVD es su adherencia con el sustrato.

Existen diferentes técnicas que permiten depositar las capas de DLC sobre los sustratos, siendo la pulverización catódica por magnetrón (magnetron sputtering) una de las más empleadas. Diferentes estudios han tratado de mejorar la adhesión de estos recubrimientos con el sustrato empleando técnicas novedosas. En este trabajo se utilizará la técnica HIPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) con pulsos positivos. Con ella, se pretende obtener recubrimientos que mantengan las extraordinarias propiedades de los DLC mejorando su adherencia.

Para realizar este trabajo se han seleccionado tres aceros herramienta con una gran aplicabilidad industrial que han sido recubiertos con 2 recubrimientos DLC diferentes. Los aceros seleccionados han sido vancron, vanadis-4 y K-360 y los recubrimientos de carbono amorfo tetraédrico sin hidrógeno (ta-C) y carburo de tungsteno (WC:C). El estudio se ha realizado sobre un total de 9 probetas; 1 de referencia y 2 recubiertas por cada material.

## 2.- OBJETIVO

**El objetivo principal de este proyecto es estudiar el comportamiento de los recubrimientos DLC sobre diferentes aceros herramienta y estudiar las mejoras que trae consigo la novedosa técnica de deposición por PVD HIPIMS con pulsos positivos.**

Como ya se ha comentado, una de las principales desventajas de los recubrimientos DLC frente a otros PVD es la baja adherencia. Por eso, en este trabajo se buscará una mejora de la adherencia gracias a la técnica de HIPIMS con pulsos positivos. Para comprobar esto se realizarán ensayos de adhesión scratch test y se comparará con la información que hay hasta la fecha para este tipo de recubrimientos.

Se realizarán ensayos Raman y GDOES para obtener información estructural y composicional de los recubrimientos; así como sobre el espesor de las capas. Por otro lado, se realizarán ensayos de fricción, desgaste y nanoindentación. De este modo se podrá obtener información sobre las propiedades mecánicas y tribológicas de las probetas. Es importante que los recubrimientos mantengan sus buenas propiedades tribológicas y mecánicas; ya que, estudios que trataron de mejorar la adherencia de este tipo de recubrimientos lo hicieron sacrificando otras propiedades. En este caso, el objetivo es lograr mantener las extraordinarias propiedades de los recubrimientos DLC mejorando la adhesión al sustrato.

Se utilizarán 2 recubrimientos diferentes de DLC; ta-C y WC:C, así que, también se compararán ambos para determinar cuál aporta unas mejores propiedades. El recubrimiento de WC:C es un recubrimiento que está dopado con W para tratar de mejorar su adherencia. Las combinaciones sustrato/recubrimiento se estudiarán para comprobar la aplicabilidad de cada una de ellas.

Se realizará la caracterización de todas las probetas. Para ello se realizarán ensayos de fricción y desgaste pin on disc, de adherencia scratch test, dureza superficial mediante nanoindentación y espectroscopía Raman. Después se observarán las probetas utilizando dos tecnologías de microscopía: óptica y confocal.

## 3.- ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se hablará de temas como los materiales empleados en la fabricación de las probetas, los recubrimientos que se han utilizado y los métodos para recubrir de mayor interés para este trabajo.

### 3.1.- Aceros de las probetas

En este apartado se hablará brevemente de los aceros seleccionados para este estudio; detallando sus principales propiedades y su ámbito de aplicación. Dos de los aceros de este trabajo son aceros pulvimetalúrgicos; **vancron** y **vanadis 4**, y el tercero se trata de un acero refundido; **K-360**. Los aceros pulvimetalúrgicos son aceros específicos de diferentes marcas; de la marca *Uddelhom* en el caso de los aceros pulvimetalúrgicos, y de la marca BÖHLER en el caso del K360.

Los aceros refundidos son aceros con una vida más larga que los convencionales debido a algunos factores como tener menos inclusiones no metálicas, menor número de micro y macrosegregaciones, distribución uniforme de carburos, homogeneidad y alta pureza. Los pulvimetalúrgicos, son aceros de una calidad superior; ideales para las aplicaciones más exigentes. Entre los principales motivos para que estos aceros tengan una elevada calidad están los siguientes: propiedades isotrópicas, óptima distribución de carburos, pureza metalúrgica máxima y no tener segregaciones.

#### 3.1.1.- VANCRON

Vancron es un acero para herramientas pulvimetalúrgico que proviene de polvo nitrurado y que está dirigido especialmente a producciones sometidas a ambientes en los que el recubrimiento es una solución insuficiente; por ello lleva integrado el recubrimiento de superficie en el acabado. Con él se logran tolerancias con márgenes muy bajos, diseños complejos, mantenimiento rápido y tiempos de entrega cortos. La vida útil de las herramientas se ve incrementada gracias a sus propiedades; entre las que destaca el antigripado. Con este material se logran superficies con muy bajo coeficiente de fricción [11].

Son muchas las **propiedades** que hacen que el acero pulvimetalúrgico vancron sea muy interesante, pero a continuación se destacan algunas de ellas [11 y 12]:

- Resistencia al gripado especialmente elevada
- Muy buena resistencia al desgaste adhesivo y a la adherencia de materiales en general
- Propiedades de baja fricción únicas
- Muy buena resistencia al desgaste abrasivo
- Alta dureza y resistencia a la compresión
- Buen mantenimiento de los bordes de la herramienta

- Fácil de mecanizar y pulir
- Estabilidad dimensional fiable

La composición química se muestra en la siguiente tabla:

C (%)	Si (%)	Cr (%)	N (%)	V (%)
1,3	1,8	4,5	1,8	10

**Tabla 1. Composición del acero herramienta vancron.**

Entre las principales **aplicaciones** de estos aceros destacan aquellas para trabajo en frío en las que el mecanismo de fallo que predomina sea la adherencia del material de trabajo o desgaste adhesivo. Las principales aplicaciones serían las siguientes [11 y 12]:

- Aplicaciones de trabajo en frío
- Compactación de polvo
- Corte fino
- Corte y conformado
- Extrusión en frío
- Embuticiones profundas

### **3.1.2.- VANADIS-4**

El acero Vanadis 4 es un acero pulvimetalúrgico para utillaje que destaca por su versatilidad; ya que combina una elevada resistencia al desgaste con una muy buena ductilidad y resistencia a las melladuras en los bordes. Es un material que facilita mucho su mecanizado tanto en blando como en duro, garantizando buenos resultados tanto en la fabricación como en el mantenimiento de las herramientas [13].

Entre las **propiedades** principales de estos materiales pueden destacarse algunas como las siguientes [13 y 14]:

- Buena resistencia a las melladuras
- Alta resistencia a la compresión
- Excelente ductilidad
- Alta dureza: valores alrededor de 58-64 HRC
- Resistencia al desgaste buena
- Buena estabilidad dimensional y resistencia al revenido
- Alta resistencia a desgaste abrasivo-adhesivo

La composición química del acero vanadis-4 se muestra en la siguiente tabla:

C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)
1,4	0,4	0,4	4,7	3,5	3,7

**Tabla 2. Composición del acero herramienta vanadis 4.**

Con respecto al ámbito de aplicación de este material, es especialmente bueno para aplicaciones en las que los fallos principales sean debidos a desgaste adhesivo o melladuras. A continuación, se muestran algunos ejemplos de **aplicaciones** [13 y 14]:

- Corte y conformado, especialmente para chapa de alta resistencia.
- Corte fino
- Utillajes para extrusión en frío
- Compactación de polvo
- Embutición profunda
- Cuchillas
- Substrato para recubrimiento de superficie

### **3.1.3.- K360**

El K360 es un acero para herramientas de trabajo en frío con 8% de Cromo que destaca por su excepcionalmente alta resistencia al desgaste junto a una buena resistencia a la compresión. Esto lo convierte en un material ideal para las aplicaciones de trabajo en frío más complejo. Entre sus principales **propiedades** pueden destacarse las siguientes [15 y 16]:

- Resistencia al desgaste muy buena
- Alta tenacidad y buena resistencia a la compresión
- Muy buena resistencia al revenido
- Acero para trabajo en frío de endurecimiento secundario con estabilidad dimensional
- Responde bien a tratamientos como: baño de sal, gas y nitruración con plasma. Y **muy bien a recubrimientos PVD**
- Muy apto para temple al vacío

Su composición química se muestra en la siguiente tabla:

C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)
1,25	0,9	0,35	8,75	2,7	1,18

**Tabla 3. Composición del acero herramienta K-360.**

Entre las **aplicaciones** más comunes de estos aceros pueden destacarse algunas como las cizallas, cuchillas, industria del reciclaje, conformación en frío, compactación de polvo, corte fino, estampación o troquelado [15 y 16].

Estos aceros han sido elegidos por sus extraordinarias propiedades mecánicas y su alta aplicabilidad industrial; donde destacan las aplicaciones de herramientas de trabajo en frío como las de corte, estampación o extrusión. En estas aplicaciones, las herramientas están sometidas a un gran esfuerzo repetitivo; por tanto, los materiales deben ser duros y resistentes a la

compresión, deben tener suficiente tenacidad para soportar las condiciones de trabajo a las que están sometidos y deben tener una alta resistencia al desgaste [17]. De esta forma, será posible aumentar su vida útil y aumentar la productividad [18]. Además, cabe señalar que la resistencia de las aleaciones metálicas comerciales está aumentando, lo que requiere aceros para herramientas más duros, resistentes y duraderos para su conformado o corte [19]. La dureza de los aceros para herramientas es típica de la martensita del temple y está influenciada por los carburos depositados en la matriz martensítica [18]. Estos carburos son sustancias muy duras presentes en el acero en forma de inclusiones y que pueden transformarse en otros carburos más duros añadiendo elementos como cromo, molibdeno, vanadio, tungsteno, titanio, etc. [18]. La cantidad, forma, tamaño y naturaleza de estos carburos afectarán tanto a la dureza como a la resistencia al desgaste [20-23]. Los 3 aceros seleccionados para este estudio cumplen estos requisitos y son de una calidad superior a los aceros convencionales, pero los aceros vanadis 4 y vancron son de una calidad superior al K-360. Aunque los 3 tienen una buena estabilidad dimensional y una distribución de carburo más fina, el vanadis 4 y el vancron son aceros pulvimetalúrgicos, mientras que el K-360 es un acero ESR (refundición por electroescoria). La estabilidad dimensional y homogeneidad de los carburos es superior en el caso de los aceros pulvimetalúrgicos; además, presentan una mayor pureza metalúrgica y están libres de segregaciones, lo que hace que su calidad sea superior [24-29]. De todos modos, las propiedades que presentan los 3 aceros; como la estabilidad dimensional o la alta tenacidad los hacen ideales para tratamientos PVD.

### **3.2.- Recubrimientos PVD**

Los recubrimientos podrían definirse como capas finas depositadas en las superficies de materiales mediante diferentes técnicas que aportan protección o unas determinadas propiedades superficiales al sustrato. Existen diferentes métodos de recubrimiento que dan al material propiedades como la resistencia a la corrosión o a la fatiga; pero en este trabajo resultan de mayor interés los que se centran en la mejora de la dureza y, especialmente, de las propiedades tribológicas.

Hace varias décadas comenzaron a surgir muchos estudios relacionados con la obtención de recubrimientos de gran dureza debido a su relación con la resistencia al desgaste. Más tarde, en la época de los 80, se desarrollaron nuevos compuestos y técnicas, como son los recubrimientos de TiN [30] o TiAlN [31], y la ingeniería de superficies fue considerada disciplina técnica independiente [32]. Además, los recubrimientos duros comenzaron a utilizarse en aplicaciones para herramientas de corte y también en otras aplicaciones como moldes o punzones.

La combinación sustrato-recubrimiento dota a la pieza de una combinación de propiedades. Generalmente, el sustrato aportará buenas propiedades mecánicas y el recubrimiento aportará las propiedades tribológicas o de

protección. A pesar de que inicialmente se buscaba un aumento cada vez mayor de la dureza superficial, esta idea fue abandonada y se comenzó a buscar recubrimientos centrados en las propiedades tribológicas.

Hoy en día, muchas de las investigaciones se centran en la búsqueda de propiedades combinadas de dureza, coeficiente de fricción y tenacidad; así como de mejoras en la adherencia y la resistencia a la alta temperatura de los materiales. [33 y 34]

Las técnicas de **CVD** (deposición química de vapor) y **PVD** (deposición física de vapor) son las técnicas que dominan el mercado dentro de los tratamientos avanzados de superficie; ya que, con ellas es posible lograr capas finas con unas propiedades extraordinarias, como son una alta resistencia y buena adherencia [32]. En este trabajo la técnica empleada es PVD; más concretamente, la novedosa e innovadora técnica de HIPIMS (High Impulse Power Magnetron Sputtering) con pulsos positivos.

Cuando se habla de PVD se hace referencia a toda la familia de técnicas de deposición en vacío en las que se utiliza la evaporación de un metal por medios físicos para recubrir una superficie. De este modo se logra modificar las propiedades superficiales de la pieza recubierta mediante una capa de tan solo micras o nanómetros de espesor [35]. Las propiedades que se aportan al material de este modo pueden ser tanto protectoras como funcionales o decorativas. Una de las ventajas de este tipo de procesos de recubrimiento es que son limpios y sostenibles; ya que, no se utilizan precursores contaminantes ni se generan residuos. Una de las claves en los procesos PVD reside en la preparación superficial previa a la aplicación del recubrimiento. En este proceso el objetivo es eliminar la contaminación, óxidos y trabajo en frío para dejar la superficie totalmente limpia. Es importante eliminar la capa de trabajo en frío porque puede afectar muy negativamente a la adherencia de la capa al sustrato. Para hacerse una idea de la importancia de este proceso de preparación superficial basta con comentar que suele ser un secreto de la mayoría de las empresas y que puede llegar a durar muchas horas.

Los recubrimientos PVD tienen una gran importancia a nivel industrial; especialmente en sectores como el del mecanizado. Los recubrimientos han contribuido a que en este sector en los últimos años crezca la productividad y la sostenibilidad. Se han logrado acabados de mayor calidad con mayores velocidades de corte y un menor uso de lubricante [36 y 37]. Estos recubrimientos ya no solo se basan en proteger las herramientas de corte del desgaste abrasivo y adhesivo, sino que, ahora además se busca una protección frente a la oxidación a alta temperatura [33, 34, 38].

### **3.2.1.- Propiedades**

En este apartado se resumirá brevemente las principales propiedades de este tipo de recubrimientos. Existen muchos tipos de recubrimientos que pueden lograrse con las diferentes técnicas de PVD; por eso, se tratará de dar una idea general de las características que pueden lograrse. En la siguiente tabla se

muestran algunas de las propiedades más importantes de este tipo de recubrimientos y las principales ventajas y desventajas que presentan [32].

	<b>Espesor</b>	<b>Adherencia</b>	<b>T<sub>aplicación</sub></b>
<b>PVD</b>	Espesores típicos de 0,5-4 $\mu\text{m}$ , pero hay de más y de menos	Buena adherencia, pero menor que CVD Puede tener problemas de desprendimiento.	Se aplica en un rango de 70-450° C, cuanto mayor sea la temperatura las capas más compactas y por tanto mayor cristalinidad.
	<b>Limitaciones</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Aplicaciones</b>
	Es necesario vacío, equipos más caros. Añade 2-3 $\mu\text{m}$ a las herramientas Redondeo de filos Proceso previo de preparación superficial muy exigente Proceso direccional Puede tener influencia en dimensiones y forma, aunque sea muy poco Riesgo de desprendimiento del recubrimiento Puede tener problemas en desgaste abrasivo severo	Proceso limpio, sin precursores o residuos. Buen control de las propiedades que se logran. Diferentes métodos y materiales Pueden combinarse con otros tratamientos. Posibilidad de recuperación del sustrato.	Herramientas de corte. Matrices de: corte, embutición, laminación, extrusión. Moldes de inyección de: polímeros y aleaciones ligeras. Herramientas quirúrgicas. Prótesis. Implantes. Sector del automóvil.

**Tabla 4. Resumen de las propiedades generales de los recubrimientos PVD.**

Algunas propiedades como la dureza o el coeficiente de fricción dependerán mucho del tipo de recubrimiento; pudiendo alcanzarse durezas de hasta 4000 HV y coeficientes menores de 0.15. Mediante estos recubrimientos también pueden mejorarse propiedades como la resistencia a la corrosión; aunque existen otros recubrimientos más específicos para ello.

Como puede verse en la tabla una de las desventajas de este tipo de recubrimientos frente a otros como el CVD o la implantación iónica es la adherencia. Al tratarse de una unión física entre el recubrimiento y el sustrato es más difícil lograr las adherencias que se logran en otros procesos. Diferencias entre las propiedades mecánicas del sustrato y el recubrimiento o coeficiente de expansión serán un problema a la hora de lograr una buena adherencia, y, cuanto mayor espesor tenga la capa más se notará este efecto. A pesar de ello, estudios recientes muestran recubrimientos que mejoran en este aspecto y que combinan las buenas propiedades tribológicas y mecánicas de los recubrimientos PVD con buena adherencia [3-7].

### 3.2.2.- Técnicas

Como ya se ha comentado anteriormente, existen diferentes técnicas para realizar los recubrimientos PVD. En este apartado se explicará brevemente en que consiste alguna de las más extendidas y se hará especial hincapié en la técnica que concierne a este trabajo: HIPIMS (High Impulse Power Magnetron Sputtering) con pulsos positivos.

La primera técnica de la que se hablará será el proceso por **arco catódico**. El funcionamiento de esta técnica consiste en aplicar un arco de alto amperaje y bajo voltaje sobre la superficie de un cátodo, haciendo que parte de sus partículas sublimen, se evaporen en la cámara y obteniendo de este modo sus iones. Para que la chispa generada mediante el arco recorra toda la superficie el arco es guiado mediante un campo magnético. Los iones metálicos se dirigen al sustrato por la aplicación de una diferencia de potencial entre el sustrato y la cámara del reactor a través de un plasma altamente ionizado en vacío. En esta etapa los iones se focalizan y aceleran y la energía cinética se transforma en calorífica al chocar contra la pieza a recubrir. La presencia del gas en la cámara hará que reaccionen en la superficie del sustrato y así se logrará la composición deseada [39]. Cuando se genera el arco se crea un cráter en la superficie; este arco permanece activo durante poco tiempo y se autoextingue, activándose después en una zona cercana al cráter anterior. Es importante destacar que la alta energía del plasma ayuda a la nucleación y crecimiento del recubrimiento y a lograr una buena adhesión [40 y 41]. También da la posibilidad de obtener capas de espesores considerables en cortos periodos de tiempo y la evaporación simultánea de distintos metales; así como, la opción de introducir distintos gases reactivos de manera alternada.

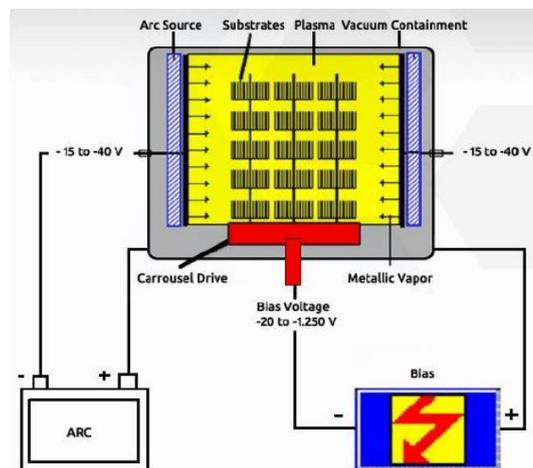
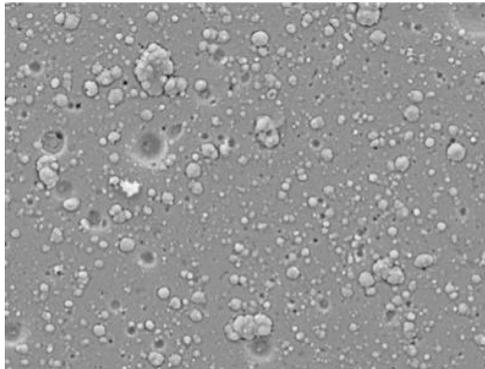


Figura 1. Esquema del proceso de arco catódico [42].

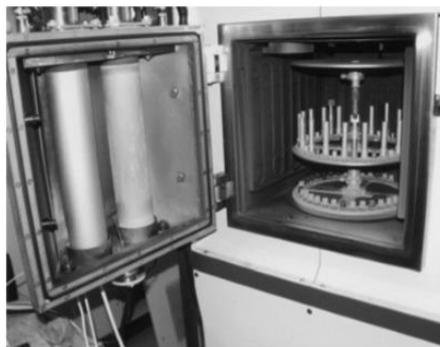
Uno de los mayores problemas de esta técnica es la aparición de gotas que hacen que la rugosidad superficial obtenida sea superior a la lograda mediante otras técnicas. Para evitar que esto ocurra se utilizan filtros magnéticos. Con estos filtros se logra evitar el paso de las partículas más pesadas y se logra

obtener buenos acabados con valores más pequeños de Ra y Sa. Al utilizar filtros se logra mejorar el acabado superficial, pero bajará la velocidad de crecimiento de capa y las características de la capa obtenidas serán peores.



**Figura 2. Ejemplo de imagen obtenida por SEM donde se aprecian las microgotas sobre una superficie recubierta por arco catódico [43].**

Entre los parámetros de ejecución en este tipo de procesos se pueden destacar algunos como intensidades de alrededor de 100 A, voltajes de 30 V y velocidad de deposición en torno a 2-5 micras/h. Los gases reactivos que se introducen estarán a una presión cercana a  $10^{-3}$  mbar y la temperatura del proceso será de 200-600° C. Por último, hay que mencionar que los espesores típicos serán de 2-5 micras, pero es posible lograr mayores valores [32].



**Figura 3. Cámara de arco catódico PVD [44].**

La siguiente técnica de la que se va a hablar se trata de **e-Beam** o evaporación por haz de electrones. En esta técnica se bombardea el material a depositar; que está alojado en un crisol, con un haz de electrones que procede de un filamento de tungsteno. Durante este proceso, la corriente pasa a través del filamento de tungsteno calentándolo en vacío por efecto Joule y permitiendo así la emisión de electrones. Después, para acelerar los electrones se aplica un alto voltaje entre el filamento y el crisol, dirigiéndolos así hacia el crisol donde está el material objetivo. Para enfocar el haz de electrones se utiliza un campo magnético. La energía de este haz se transfiere a la superficie del material de deposición, evaporándolo y logrando depositarlo sobre el sustrato [45].

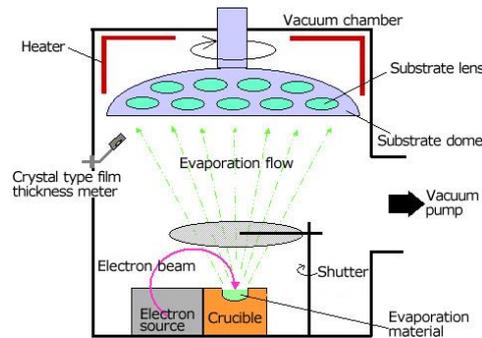


Figura 4. Esquema de proceso de e-beam [45].

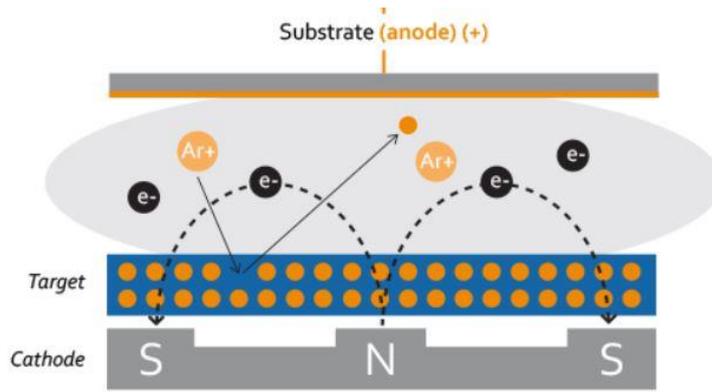
Con esta técnica es posible depositar materiales con puntos de fusión muy elevados gracias a la transferencia directa de energía entre el haz de electrones y el material [41]. Pero, esto también puede ser una limitación; ya que, no es fácil evaporar todos los materiales para lograr diferentes composiciones. Los recubrimientos logrados con este método presentan buena adherencia y una rugosidad nanométrica; de calidad óptica.

Los parámetros de ejecución más destacables en este tipo de procesos serían algunos como intensidades de alrededor de 0.5-2 A, voltajes de 2000-5000 V y velocidad de deposición en torno a 2-4 micras/h. Los gases reactivos que se introducen estarán a una presión cercana a  $10^{-3}$ mbar y la temperatura del proceso será de 200-600° C. Con esta técnica se logran espesores de 2-4 micras [32].



Figura 5. Cámara de e-beam [46].

Por último, se hablará del proceso de **pulverización catódica (Magnetron sputtering)** y de la novedosa técnica de HIPIMS. Esta técnica consiste en el bombardeo de iones energéticos en vacío, en un entorno de plasma y bajo un campo magnético, para extraer átomos de un blanco (target); que será el material de deposición. Esos iones condensarán después sobre el sustrato formando la capa de recubrimiento [47]. En el proceso del bombardeo se emiten electrones secundarios procedentes del blanco que sirven para alimentar el plasma.

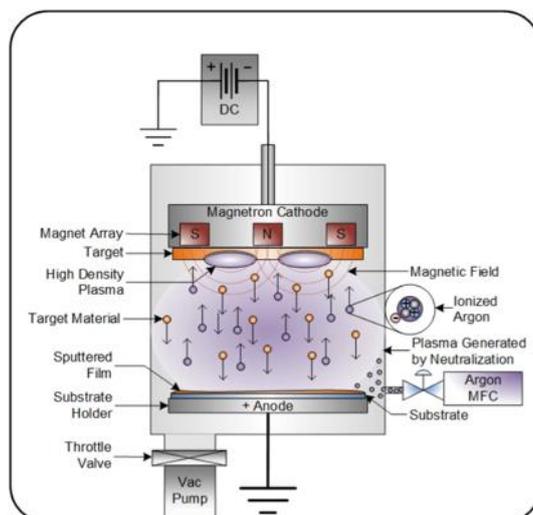


**Figura 6. Esquema del proceso de bombardeo [48].**

Para atraer los iones contra el material de deposición se utiliza un electrodo negativo; ya que, los iones están cargados positivamente. Al chocar se arrancan átomos y electrones y todos ellos son acelerados por un campo eléctrico. El campo magnético; paralelo a la superficie del blanco, es el encargado de acotar el movimiento de electrones secundarios aumentando la probabilidad de choque entre átomos y electrón secundario, provocando su ionización. Al producirse estos coques, se emite luz en la superficie del cátodo. Cuanto más eficiente sea la ionización más densa será el plasma en la zona del blanco; aumentado así la intensidad del bombardeo y con ello la tasa de deposición [49]. En la última etapa del proceso, se compensan las ionizaciones y neutralizaciones estabilizando el plasma y los átomos arrancados se depositan sobre el sustrato a recubrir.

Para lograr adherirse a la superficie del sustrato los átomos arrancados deben conseguir mucha energía; por eso muchos de ellos no lo logran. Mucha de la energía procedente del bombardeo se transforma en calor, que debe disiparse utilizando el sistema de refrigeración de la cámara para evitar sobrecalentar el cátodo.

A diferencia de otras técnicas, en este caso los blancos no tienen por qué ser conductores y, además, no se generan gotas en la superficie recubierta. Los gases que se utilizan suelen ser inertes de masas elevadas; facilitando así que la transmisión de momento a los átomos del blanco sea eficiente.



**Figura 7. Esquema de una cámara de pulverización catódica [50].**

En la imagen superior puede verse un esquema de una cámara de magnetron sputtering. El electrodo que cumple la función de ánodo está formado por un material conductor y se conecta a tierra por seguridad; igual que la campana de vacío (fig. 7).

Los parámetros en este tipo de procesos serían aproximadamente intensidades de 1-2 A, voltajes de 200-600 V y velocidad de deposición en torno a 1-2 micras/h. Los gases reactivos que se introducen estarán a una presión cercana a  $10^{-3}$ mbar y la temperatura del proceso será de 200-600° C. Y se logran espesores de 2-4 micras [32].

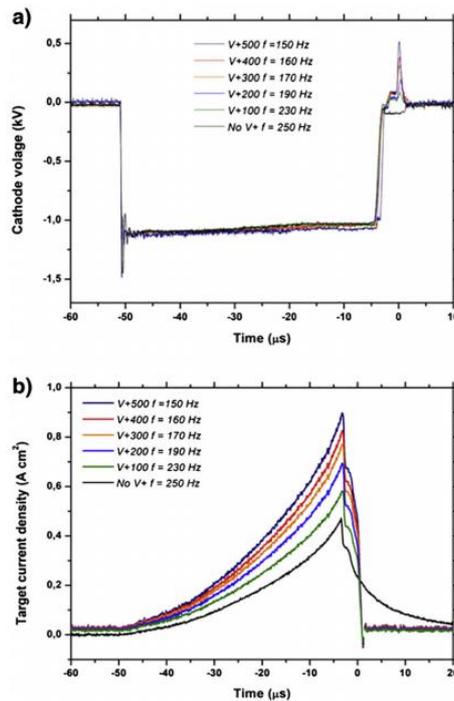
La pulverización catódica por magnetron es una técnica muy popular tanto en el ámbito industrial como en el científico y académico. La posibilidad de utilizarla con una gran variedad de materiales; logrando muy buenas propiedades, y los múltiples sectores en los que es utilizada, la convierten en una técnica muy interesante desde el punto de vista industrial. En investigación, abundan los estudios que buscan obtener capas homogéneas y diferentes avances en esta rama, como son su uso en aplicaciones antibacterianas, tribológicas o células solares [51-57].

La novedosa técnica de **HIPIMS** (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) permite recubrir piezas en tiempos similares (ligeramente superior) a la técnica de evaporación por arco catódico. Esta técnica es una evolución o mejora de la pulverización catódica que ha podido llevarse a cabo gracias a las mejoras que han venido dándose en campos como los magnetrones desbalanceados, campos magnéticos o la alimentación pulsada del bombardeo iónico. Esta innovación hace del *magnetron sputtering* una técnica más interesante desde el punto de vista industrial gracias a la mejora en el tiempo de proceso [58, 59 y 60].

Esta técnica utiliza densidades de potencia muy elevadas ( $> \text{kW/cm}^2$ ), pulsos muy cortos (orden de decenas de  $\mu\text{s}$ ) y ciclos de trabajo bajos ( $< 10\%$ ). Gracias a ello aumenta la ionización de las especies evaporadas; es decir, una

mayor densidad de plasma [61]. Mediante este método se logra recubrimientos más densos, compactos y de mayor adherencia. Esto es gracias que los iones se subliman sin pasar por el estado de fusión.

Como ya se ha comentado anteriormente, en este trabajo se han utilizado pulsos positivos en la fase de descarga; cuando se bombardea y acelera los átomos y electrones mediante el campo magnético, del proceso de HIPIMS. Mediante estos pulsos positivos se incrementa la energía y cantidad de iones que impactan en el recubrimiento [62]. Con esta mejora se mejoran tanto las propiedades mecánicas como la adherencia del recubrimiento al sustrato. Esto último es muy importante; ya que, es uno de los hándicaps que presentan las técnicas de PVD frente a otras como el CVD.



**Figura 8. Ejemplos de: (a) Formas de onda de voltaje para diferentes amplitudes de y frecuencia de voltaje positivo aplicado y (b) Evolución de la densidad de corriente durante la aplicación de voltaje positivo [62].**

Para acabar con este capítulo se realizará una comparación de manera breve de las técnicas que se han explicado en estas líneas. Desde el punto de vista de la **adherencia** el arco catódico es la que mejor resultados presenta junto a la pulverización catódica mejorada mediante HIPIMS y pulsos positivos. El **acabado superficial**, en cambio, es bastante mejor en pulverización catódica y e-beam que en arco catódico. La **velocidad de deposición** es similar en todos los procesos y el **coste** de blancos más alto se encuentra en el caso del arco catódico. Por último, desde un punto de vista comercial e industrial, el arco catódico sigue siendo la técnica más extendida y con mayor **aceptación**; seguida por la pulverización catódica y por último e-beam.

### **3.2.3.- Recubrimientos más comunes**

Entre los posibles recubrimientos que pueden lograrse mediante las técnicas de PVD puede diferenciarse 2 grandes grupos. Por un lado, estarían los **recubrimientos duros**; centrados en la obtención de recubrimientos de gran dureza superficial. Por otro lado, estarían los **recubrimientos tribológicos**, los cuales aportan al sustrato una mejora en sus propiedades tribológicas como son el coeficiente de fricción y la resistencia al desgaste. Ambos grupos pueden dotar al sustrato de otras propiedades a parte de las mencionadas, pero se distinguen de esta manera por ser esas las propiedades principales para las que son diseñados. Estos 2 son los principales grupos de trabajo que pueden diferenciarse, pero existen otros recubrimientos que dotan al sustrato de funcionalidad; como podría ser el caso de los recubrimientos decorativos o los térmicos.

Si se observan las **diferencias** entre las propiedades de los recubrimientos duros y los tribológicos puede verse como con los recubrimientos duros pueden lograrse durezas superficiales de alrededor de los 2000-4000 HV, mientras que con los tribológicos estos valores suelen ser cercanos a los 700-800 HV. El coeficiente de fricción en cambio es mayor en el caso de los recubrimientos duros, dando valores de entre 0.2 y 0.6. Para el caso de los tribológicos estos valores suelen ser menores de 0.15. El espesor de la capa también es mayor para los recubrimientos duros; siendo común encontrar valores de 2-20 micras para ellos y de 0.5-1.5 micras para los tribológicos. Las aplicaciones de los recubrimientos duros se centran principalmente en las herramientas de corte, mecanizado, matrices de corte y conformado o moldes de inyección. En el caso de los tribológicos algunas de las aplicaciones más comunes son en herramientas con problemas de desgaste adhesivo, moldes de inyección de aleaciones ligeras o el sector automovilístico [32].

Entre los recubrimientos duros más utilizados se encuentran los basados en aleaciones de Ti o Cr; como es el caso de los siguientes recubrimientos: TiN, TiCN, AlTiN, CrN o ZrN. Dentro de la familia de los tribológicos podrían destacarse los siguientes: MoC, TaC, WC, MeC:H y los DLC.

Los recubrimientos utilizados en este trabajo son DLC del tipo ta-C y WC:C. Por eso, el siguiente capítulo se centrará en hablar de estos recubrimientos en concreto.

### **3.2.4.- DLC**

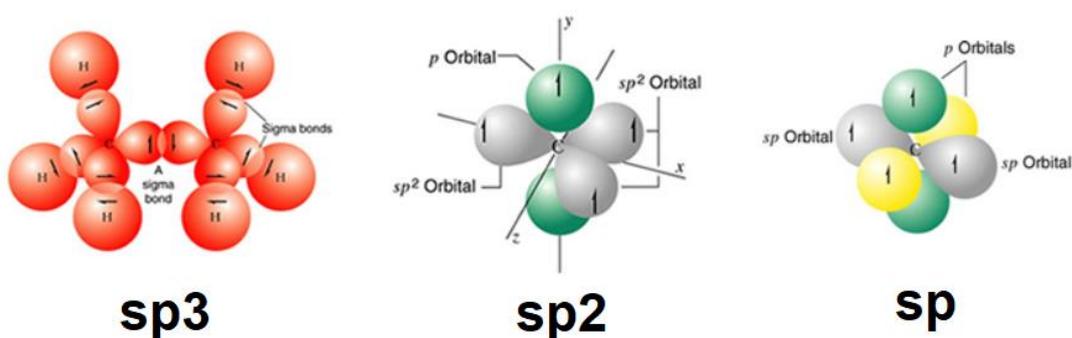
Los recubrimientos DLC toman este nombre del inglés y quiere decir diamond like carbon; es decir, carbono similar al diamante. Toman este nombre porque su estructura es una combinación de la del diamante (enlaces sp<sup>3</sup>) y el grafito (enlaces sp<sup>2</sup>). Los DLC son una forma metaestable del carbono amorfo que contiene una cantidad considerable de enlaces del tipo sp<sup>3</sup>, y sus propiedades dependerán mucho de la cantidad de enlaces sp<sup>3</sup> y sp<sup>2</sup> presentes en su estructura. Generalmente, estos recubrimientos presentan alta dureza,

inercia química y buenas propiedades tribológicas entre otras propiedades [63-67].

Antes de comenzar a hablar más a fondo de los recubrimientos DLC es importante definir que son las hibridaciones químicas y que son los enlaces sp.

La **hibridación química** es el proceso en el que se combinan varios orbitales atómicos para formar otros; los híbridos, de mayor estabilidad, misma energía y una mezcla de características electrónicas. Los orbitales que se combinan son el s y el p. Según la teoría de enlaces covalentes este fenómeno se da debido a la superposición de orbitales semillenos; es decir, con apenas un electrón. Las distintas combinaciones entre orbitales darán las hibridaciones químicas, las cuales tendrán diferentes propiedades. A continuación, se explicará que son las hibridaciones sp, sp<sup>2</sup> y sp<sup>3</sup>:

- **sp**: Combinación de un orbital s y uno p para lograr 2 orbitales híbridos sp que se disponen de forma lineal. El carbono está unido a 2 átomos y el ángulo de enlace es de 180°.
- **sp<sup>2</sup>**: Combinación de un orbital s y 2 p para lograr 3 orbitales híbridos sp<sup>2</sup>. En este caso el carbono está unido con 3 átomos formando un triángulo con ángulos de enlace de 120°. A esta geometría se le denomina trigonal.
- **sp<sup>3</sup>**: Combinación de un orbital s y 3 orbitales p para dar 4 orbitales híbridos sp<sup>3</sup> dispuestos de forma tetraédrica. Si un compuesto tiene un átomo central con hibridación sp<sup>3</sup>, solo podrá formar enlaces simples.



**Figura 9. Esquema de configuraciones sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup> y sp [68].**

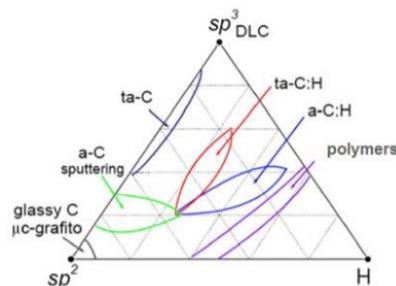
El carbono tiene la propiedad de la alotropía, lo cual le permite presentarse en el mismo estado físico bajo diferentes estructuras moleculares. El diamante, el grafito y el carbono amorfo son algunos de los alótropos que presenta el carbono [63-67].

El carbono puede formar muchas variedades de estructuras cristalinas y desordenadas debido a que puede existir en las hibridaciones sp, sp<sup>2</sup> y sp<sup>3</sup>. En este trabajo serán de especial interés los orbitales híbridos sp<sup>3</sup> y sp<sup>2</sup>; ya que, son los que determinarán las propiedades del recubrimiento DLC. La configuración sp<sup>3</sup> es; por ejemplo, el caso del diamante. En ella, hay 4 electrones

de valencia de un átomo de carbono que están asignados a un orbital  $sp^3$  tetraédricamente. Esto dará un fuerte enlace del tipo  $\sigma$  con el átomo adyacente. El caso de la configuración  $sp^2$  sería la del grafito. Aquí, 3 de los 4 electrones de valencia serán los que introduzcan orbitales  $sp^2$  que forman enlaces  $\sigma$  en el plano; mientras que el cuarto electrón estará en un orbital  $p\pi$  normal al plano de los enlaces tipo  $\sigma$ . El enlace formado por este orbital con otro tipo  $\pi$  en uno o varios átomos vecinos será más débil [69].

Los DLC tendrán propiedades del diamante y del grafito por ser una mezcla de ambas estructuras. Los orbitales  $sp^3$ ; los del diamante, aportarán propiedades como elevada dureza, modulo elástico, muy buen comportamiento tribológico o la inercia química. Estas propiedades vienen de que el diamante tiene enlaces direccionales  $\sigma$  muy fuertes; lo que lo convierten en el sólido con mayor módulo de compresibilidad, mayor densidad de átomos, mayor conductividad térmica a  $T_{\text{ambiente}}$  y menor coeficiente de dilatación térmica. El grafito; en cambio, tiene unas uniones más débiles y, por eso, los orbitales  $sp^2$  aportarán propiedades como la autolubricación o las propiedades antidesgaste. En los DLC, las propiedades del diamante se logran en una capa delgada e isotrópica pero su coste de producción es mucho menor que el del diamante. Por eso resulta tan interesante producir recubrimientos DLC [69].

El ratio entre la cantidad de  $sp^3$  y  $sp^2$  determinará si la estructura que se obtiene es GLC (*graphite like carbon*) o DLC. Las estructuras del tipo GLC tienen un mayor ratio de enlaces  $sp^2$ , mientras que los DLC tienen mayor cantidad de  $sp^3$ . Para determinar este ratio la técnica empleada es la espectroscopía RAMAN, de la cual se hablará más adelante. En la siguiente imagen puede observarse algunos de los diferentes recubrimientos que pueden lograrse en función de la cantidad de  $sp^3$ ,  $sp^2$  y la presencia de hidrogeno.



**Figura 10. Diagrama de recubrimientos DLC en función de  $sp^3$ ,  $sp^2$  y H [70].**

Los recubrimientos DLC pueden depositarse utilizando diferentes técnicas como arco catódico PVD, magnetron sputtering PVD o PACVD. Según el método y los parámetros que se empleen podrán conseguirse diferentes recubrimientos [71]. La pulverización catódica por magnetrón (magnetron sputtering) es una de las técnicas más habituales; y una de sus innovaciones es la utilizada en este trabajo. El proceso consiste en bombardear un electrodo de grafito con plasma de argón. Debajo del blanco se colocan los imanes y así se logra que los electrones circulen en espiral y aumenten la distancia que recorren. De este

modo la ionización del plasma aumenta. Además, realizar el bombardeo con iones favorece a la formación de hibridaciones  $sp^3$  [63-67].

Los recubrimientos DLC resultan muy interesantes gracias a sus propiedades como un bajo coeficiente de fricción, gran dureza, modulo elástico alto, inercia química, biocompatibilidad, gran resistencia al desgaste o en menor medida resistencia a la corrosión o en aplicaciones de modificación de conductividad eléctrica [69 y 71]. Pero estos recubrimientos tienen una desventaja, y es que tienen una mala adherencia con el sustrato. Esto es así debido a la baja densidad de enlaces químicos, un esfuerzo compresivo total muy elevado y las tensiones residuales generadas al aplicar el DLC. Como en otros recubrimientos PVD, una mala preparación superficial puede incrementar también los problemas de adherencia. Existen diferentes estudios que han tratado de mejorar esta propiedad sacrificando otras propiedades; pero eso le restaba interés industrial. Por eso, en los últimos años, han surgido nuevos estudios que han tratado de mejorar la adherencia de estos recubrimientos utilizando nuevas técnicas como la técnica PECVD con pulsos DC modificada [72] o HIPIMS y su variante con pulsos positivos [58-62].

A pesar de que hoy en día se sigue trabajando en mejorar este problema, los recubrimientos DLC están reconocidos como recubrimientos muy atractivos y de gran valor gracias a sus propiedades multifuncionales. Por eso, existen multitud de aplicaciones en las que se utiliza este tipo de recubrimientos; como pueden ser algunas de las mencionadas a continuación [71 y 73]:

- Relojería y joyería; gracias a su acabado y color
- Industria del automóvil
- Sector energético
- Biomedicina
- Óptica
- Componentes electrónicos
- Rodamientos
- Herramientas de corte
- Mecanizado

Informes de investigaciones recientes sugieren que la participación de los recubrimientos DLC en el mercado global ha pasado en la última década de los 800 millones de dólares a 1.7 billones de dólares. Este dato sirve para hacerse una idea de la importancia de estos recubrimientos y del modo en el que están aumentando sus desarrollos e investigaciones. Además, estos mismos informes dicen que la tasa de crecimiento en los últimos 5 años está siendo de un 14 % anual. Siendo los dispositivos médicos, los altavoces y los componentes electrónicos los mercados emergentes [73].

Para dar por acabado este capítulo se hablará brevemente de los 2 recubrimientos DLC que se han utilizado en este proyecto. Los recubrimientos DLC del tipo **ta-C** son recubrimientos de carbono tetraédrico amorfo sin hidrógeno que ofrecen unas propiedades que combinan gran dureza con baja

fricción y rugosidad. Los del tipo **WC:C**, en cambio, son recubrimientos de carburo de tungsteno dúctil que presentan una gran resistencia al desgaste (especialmente por adherencia) y a la fricción y que poseen una gran capacidad de carga. Este último recubrimiento se dopa con tungsteno para tratar de mejorar su adherencia.

### 3.3.- Desgaste

El desgaste puede entenderse como la pérdida de material debido al contacto entre 2 superficies. No es fácil determinar a qué se debe el desgaste en cada caso; ya que, existen múltiples mecanismos que influyen en este fenómeno. En este trabajo se estudiará la mejora de la resistencia al desgaste de los materiales utilizando diferentes recubrimientos DLC, por eso es importante explicar en qué consiste y hablar de los distintos tipos que hay.

Como se verá más adelante, la evaluación del desgaste normalmente se realiza con tribómetros universales; que son los equipos empleados en los ensayos de fricción. Para determinar y cuantificar el desgaste podría calcularse la pérdida de masa del material ensayado, pero es más común utilizar medidas geométricas de pérdida de volumen o de forma.

El parámetro que se utiliza para definir y poder comparar el desgaste es el **coeficiente de desgaste (K)**. Es posible diferenciar el coeficiente de desgaste adimensional; definido por la ecuación de Archard (1), y el dimensional; expresado en  $m^2/N$  (2). El coeficiente adimensional expresa la tasa de material perdido en función de la carga de contacto entre superficies y de la dureza del material [74].

$$\frac{V \text{ perdido}}{\text{Longitud}} = K \times \frac{\text{Carga}}{\text{Dureza}} \quad (1)$$

$$K = \frac{V \text{ perdido}}{\text{Carga normal} \times \text{longitud ensayo}} \quad (2)$$

Existen diferentes tipos de desgaste como son el adhesivo, el abrasivo, la tribocorrosión, fretting, etc. Dependiendo del mecanismo de desgaste la tasa de desgaste será mayor o menor.

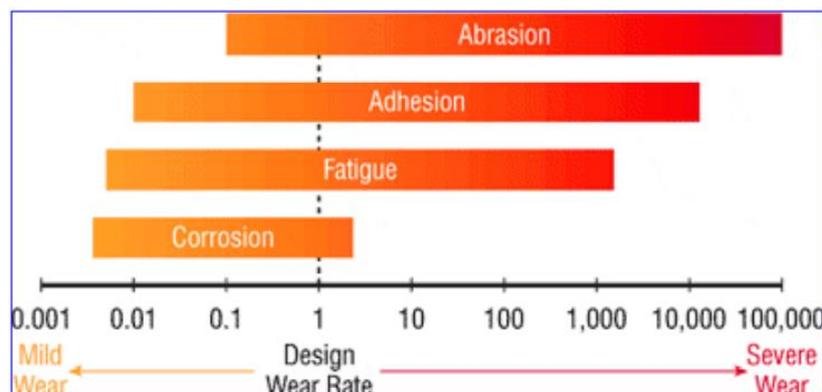


Figura 11. Tasa de desgaste en función del mecanismo de desgaste [75].

También será diferente el desgaste dependiendo de los materiales que estén en contacto. En este caso se prestará especial atención al caso de los metales; ya que, los materiales bases utilizados en el estudio son aceros.

El **desgaste adhesivo** se da cuando las partículas de una superficie quedan adheridas a la superficie contraria después de ser arrancadas. Esto es posible porque las nuevas uniones que se forman son más fuertes que las del propio material del que han sido arrancadas. Este desgaste es fácil que se dé entre superficies iguales y suele ser tolerable ya que no saca de dimensiones las piezas ni cambia la superficie en gran medida. Cuando hay movimiento relativo entre 2 materiales y se da este mecanismo de desgaste, se arrancará material del más débil de los dos y se adherirá a la superficie del otro material.



**Figura 12. Esquema del mecanismo de desgaste adhesivo [76].**

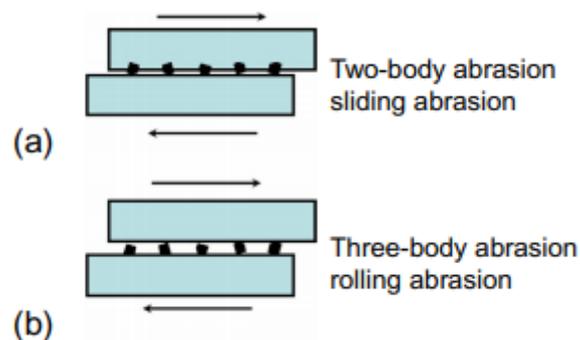
En el caso de los metales la fricción tiene este comportamiento adhesivo y la capa de óxido controlará este fenómeno. Cabe recordar que la mayoría de los metales están oxidados en condiciones de presión y temperatura normales. Otros parámetros que influirán en este desgaste serán la plasticidad del material, la presión de contacto entre las superficies y la velocidad de deslizamiento. En muchas ocasiones el material arrancado queda atrapado dentro del sistema formado por las 2 superficies y se una transferencia de material. Existen unas longitudes críticas de la zona de contacto y cuando se supera se desencadena el proceso de desgaste y comenzará la transferencia de material.

Es posible diferenciar este desgaste entre suave o severo dependiendo de si es tolerable o catastrófico. Que se dé un régimen de desgaste u otro dependerá de si es más rápido el arranque de metal o la regeneración de la capa de óxido de la superficie. Si se arranca material demasiado rápido y no es posible regenerar la capa de óxido superficial el arranque será mucho mayor. En el caso del **desgaste suave** se encontrarán partículas finas y oxidadas de pocas micras de tamaño ( $0.01 - 1 \mu\text{m}$ ) y la rugosidad superficial no aumentará excesivamente. Si se tiene **desgaste severo**, las partículas serán gruesas, de metal puro y de mayor tamaño ( $20 - 200 \mu\text{m}$ ). Al no regenerarse la capa de óxido el contacto entre superficies será metal con metal y se arrancará metal puro [74 y 75].

La carga, la velocidad y la temperatura influirán en el ritmo de desgaste. Si la carga aumenta aumentará el ritmo de desgaste y llegado a un punto, la carga será demasiado grande y se disparará el desgaste hasta ser severo. Después, vuelve a ser suave y por eso bajará la tasa de desgaste. La velocidad y la temperatura están relacionadas en este fenómeno. Al aumentar la velocidad aumentará el desgaste y puede llegar a ser severo; pero el aumento de velocidad

también traerá consigo un aumento de la temperatura local. Al aumentar la temperatura habrá una mayor regeneración de la capa de óxido lo que hará que baje el desgaste y sea suave. Con todos estos parámetros es posible construir mapas tribológicos que combinan su influencia y muestran el régimen de desgaste o la tasa de desgaste en función del valor de cada uno de ellos [75].

El **desgaste abrasivo** es un fenómeno que se da debido a grandes deformaciones plásticas. Este fenómeno puede tener una configuración de 2 cuerpos; en la que la superficie más dura arranca material de la más blanda, o configuración de 3 cuerpos; donde partículas duras atrapadas entre ambas superficies arrancan material de la superficie más blanda. En ambos casos el desgaste se dará por una deformación plástica muy intensa producida por partículas de gran dureza. Para que se de este mecanismo de desgaste es necesario que una de las superficies sea; al menos, un 20 % más dura que la otra.



**Figura 13. Esquema del mecanismo de desgaste abrasivo con 2 cuerpos (a) y con 3 cuerpos (b) [74].**

Al igual que en el caso del desgaste adhesivo existen diferentes parámetros que influirán en este fenómeno. La dureza de las partículas será uno de esos parámetros; ya que, cuanto más duras sean estas, mayor será el desgaste. El caso del tamaño de estas partículas será igual; ya que, a mayor tamaño de partículas más desgaste habrá. El último parámetro será la angulosidad de las partículas. Las partículas más agudas causarán mayor desgaste.

Un aspecto importante de este tipo de desgaste es que muchos tratamientos superficiales no sirven para evitarlo o proteger de él. Esto se debe a que el propio mecanismo de desgaste abrasivo es equivalente al trabajo en frío endureciendo la superficie.

Existen otros tipos de desgaste como el fretting o la tribocorrosión pero se ha hablado de estos 2 fenómenos por ser los más comunes. El fretting se trata del desgaste sin deslizamiento entre superficies. Este fenómeno ocurre debido a microdeslizamientos debidos a vibraciones. En un principio se tiene desgaste adhesivo suave, pero al quedar atrapadas partículas pequeñas y duras y continuar las vibraciones pasará a ser severo. La tribocorrosión, por su parte, es el fenómeno que combina el desgaste; tanto adhesivo como abrasivo, y la

corrosión. Al combinarse ambos fenómenos el resultado es un desgaste más grave [75].

Existen diferentes métodos para tratar de hacer frente al desgaste; como pueden ser la lubricación o los tratamientos superficiales. Sin duda, una de las mejores alternativas está en los recubrimientos. Existen muchos tipos de recubrimientos; como ya se ha comentado anteriormente, y unos de los que destacan en la protección frente al desgaste son los DLC. Por eso, estos recubrimientos son idóneos para este estudio.

## 4.- EXPERIMENTAL

En este capítulo se explicará el trabajo experimental que se ha realizado en este estudio; comenzando por la fabricación de las probetas para hablar después de las diferentes técnicas y ensayos que se han utilizado.

### 4.1.- Fabricación de las probetas

En este apartado se describirá el proceso llevado a cabo para fabricar las probetas con las que se ha trabajado en este estudio. Para empezar, se describirá la preparación de las probetas, donde se detallará como fue el proceso hasta lograr unas muestras con las medidas y aspecto superficial deseados. Después, se explicará el proceso de recubrimiento utilizado en estas probetas.

#### 4.1.1.- Preparación de las probetas

Para poder realizar este estudio se fabricaron probetas de cada combinación metal-recubrimiento y probetas de referencia para poder realizar una comparativa. En la siguiente tabla se resumen las combinaciones utilizadas y el nombre que se le dio a cada una para utilizar como referencia (a lo largo del trabajo se referirá a ellas de este modo en algunas ocasiones):

Material	Recubrimiento	Nº probetas	Referencia
K-360	Sin	2	NRK01 y 02
K-360	ta-C	1	TAK01
K-360	WC:C	1	WCK01
Vanadis 4	Sin	2	NR401 y 02
Vanadis 4	ta-C	1	TA401
Vanadis 4	WC:C	1	WC401
Vancron	Sin	2	NRV01 y 02
Vancron	ta-C	1	TAV01
Vancron	WC:C	1	WCV01

**Tabla 5. Resumen de las combinaciones de probetas utilizadas.**

Las medidas utilizadas para todas las probetas fueron las mismas:

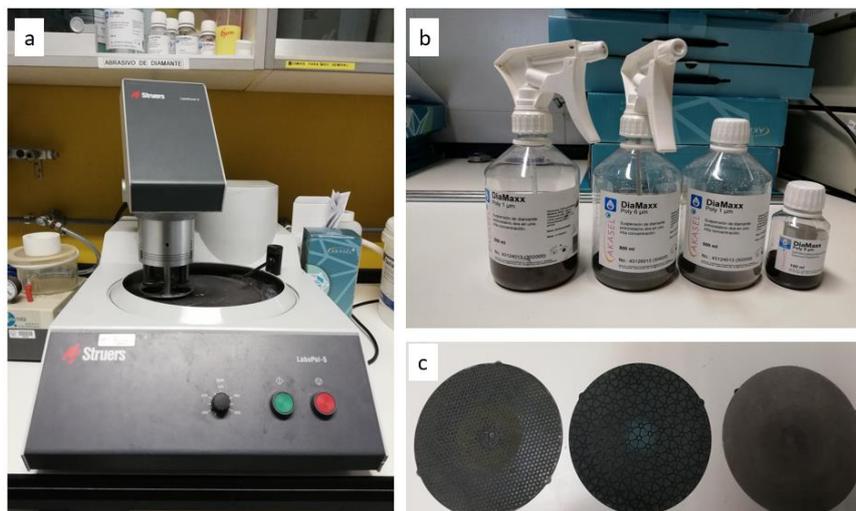
- Diámetro: 30 mm
- Espesor: 8 mm

Para fabricar las probetas se partió de barras en bruto de cada material de  $\varnothing$  32 mm. El proceso de fabricación de las probetas se resume de manera detallada en la siguiente tabla:

Fase	Proceso	Resumen
1	Torneado	En esta fase se rebaja el diámetro de cada barra hasta los 30 mm deseados.
2	Corte	Corte de discos de espesor 8,5 mm a partir de las barras ya rebajadas a $\varnothing$ 30 mm.
3	Temple	Tratamiento térmico para lograr la dureza deseada; en este caso 60 HRC.
4	Rectificado	Rectificado de cada disco hasta lograr un espesor de 8 mm.
5	Pulido	Pulido de las probetas con diferentes discos y abrasivos hasta lograr acabado espejo para ser recubiertas posteriormente.

**Tabla 6. Resumen del proceso de fabricación de las probetas.**

En la tabla se resume brevemente cada etapa del proceso para llegar a obtener las probetas; pero es importante destacar algunos aspectos de alguna de las fases. El rectificado debe realizarse después de que las probetas sean tratadas térmicamente; ya que, las dimensiones de las probetas cambian al ser sometidas a al proceso de temple. El rectificado, además, dará un mejor acabado a las probetas de cara al posterior proceso de pulido. El proceso de pulido se realiza en varias operaciones consecutivas en las que se va variando tanto el disco de lija como el abrasivo o fluido que se utiliza con él. En la primera parte del pulido el disco es de grano de mayor tamaño y se utiliza agua para lubricar.



**Figura 14. Equipo empleado para pulir las probetas. Pulidora (a), diferentes abrasivos de suspensión de diamante (b) y discos de pulido (c).**

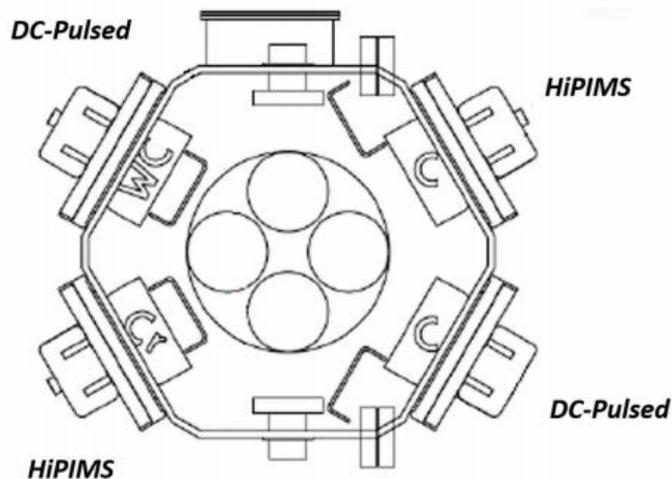
El objetivo de este disco es eliminar la primera capa de suciedad e impurezas de la superficie. Después, se utilizan discos con grano cada vez

menor y abrasivos; generalmente suspensiones de diamante, de grano también cada vez menor. Esto se hace así para lograr un acabado cada vez más fino que dé como resultado un acabado final de espejo. Es importante destacar también, que dependiendo de cada material los discos y abrasivos utilizados serán diferentes; por lo que, se debe escoger bien los elementos empleados en función del material y la dureza superficial de este. La importancia de un buen pulido reside en que el recubrimiento copiará el acabado del sustrato; de modo que, para lograr un acabado poco rugoso en el recubrimiento que no afecte en gran medida al coeficiente de fricción y desgaste, es necesario un buen pulido previo del sustrato. En los procesos de recubrimiento PVD la preparación previa de las probetas es una de las partes más importantes del proceso y esto queda en manifiesto en aspectos como este del pulido.

#### **4.1.2.- Recubrimiento de las probetas**

El recubrimiento de las probetas con capas de DLC se realizó mediante la tecnología de HIPIMS con pulsos positivos. Como ya se ha explicado en capítulos anteriores, esta novedosa técnica permite obtener capas homogéneas con unas características a la altura de las logradas mediante otras técnicas de PVD. Nano4Energy colaboró en esta etapa del proyecto y fue la empresa encargada de aplicar los recubrimientos.

Para las deposiciones se utilizó la técnica **Magnetron Sputtering** con una velocidad de bombeo de 600 l/s. Se utilizaron magnetrones rectangulares (HS100400) de Gencoa y como blanco grafito (99,95% C) y WC:C (6% C) con un área ambos de 400 cm<sup>2</sup> y otro circulas de Cr con un área de 20 cm<sup>2</sup>. Las distancias entre los sustratos y los blancos fueron de 10 cm para el caso del blanco de Cr y 13 cm para los blancos de WC:C y grafito. La presión de vacío se mantuvo en 10<sup>-4</sup> Pa y la de trabajo del argón fue de 0.5 Pa.



**Figura 15. Sección transversal horizontal de la cámara del proceso [77].**

El pretratamiento que se realiza antes de depositar el recubrimiento es una de las partes más importantes en cualquier proceso de PVD. La secuencia de

operaciones y parámetros utilizados durante este proceso y la deposición se describen a continuación:

1. **Bombardeo de argón:** se utilizó una tensión de polarización pulsada de corriente continua (DC) de -500 V y una frecuencia de 150 kHz para establecer una descarga de Ar + en el sustrato durante 15 min.
2. **Deposición de una capa de unión:** Se utilizó el blanco de Cr y una fuente de alimentación HiPIMS con un tiempo de pulsación de 150  $\mu$ s, una frecuencia de repetición de 300 Hz y una densidad de potencia promedio de 5 W/cm<sup>2</sup>. La polarización de voltaje del sustrato se ajustó de -750 V a -50 V, y se obtuvo una tasa de deposición de 0,5  $\mu$ m/h para una rotación de tres veces con una polarización de voltaje del sustrato de -50 V. La capa de unión de Cr lograda era de alrededor de los 100 nm.
3. **Deposición de la capa de anclaje** intermedia de WC: Esta capa sirve de unión entre el sustrato y el recubrimiento. Para este paso se utilizó el modo DC pulsado para depositar WC con los siguientes parámetros; una densidad de potencia de 7,5 W/cm<sup>2</sup>, una frecuencia de 150 kHz y un ancho de pulso de 2,7  $\mu$ s. Además, el sustrato estaba sesgado a -50 V. La tasa de deposición obtenida de esta manera para una rotación de tres veces fue de 0,38  $\mu$ m/h. El espesor logrado para esta capa fue de 1,2  $\mu$ m.
4. La última fase consistió en aplicar las **capas de ta-C y WC:C:**
  - a) En el caso de **ta-C** se conectó la fuente de alimentación de HiPIMS de 6 kW al blanco de grafito y después se aplicaron pulsos positivos. Los parámetros fueron los siguientes: pulsos aplicados al objetivo de grafito con densidades de potencia de hasta 10 W/cm<sup>2</sup>. Se utilizó una frecuencia de repetición de 150 kHz y un ancho de pulso de 2,4  $\mu$ s para aplicar el modo pulsado DC. Los parámetros de funcionamiento del modo HiPIMS fueron un tiempo de pulsación de 150  $\mu$ s, una frecuencia de repetición de 300 Hz y un pulso positivo de 350 V. Se aplicó una polarización de voltaje del sustrato de -50 V y la tasa de deposición que se obtuvo para una triple rotación fue de 0,25  $\mu$ m / h.
  - b) Para la capa de **WC:C** el procedimiento fue prácticamente el mismo; pero en la última etapa; para lograr una combinación de 60 % C y 40 % W, se aplicó voltaje al blanco de WC:C mientras se aplicaba el a-C. Los objetivos de grafito se hicieron funcionar en las mismas condiciones mencionadas en 4a. WC se depositó junto con carbono a 0,75 W/cm<sup>2</sup>, una frecuencia de 150 kHz y un ancho de pulso de 2,7  $\mu$ s. La tasa de deposición obtenida para una rotación de tres veces fue de 0,3  $\mu$ m/h.

Una vez resumida la fabricación de las probetas y el proceso de deposición de los recubrimientos se pasará a hablar de los diferentes ensayos que se realizaron posteriormente para caracterizarlas y analizar sus propiedades.

## 4.2.- Ensayos de laboratorio

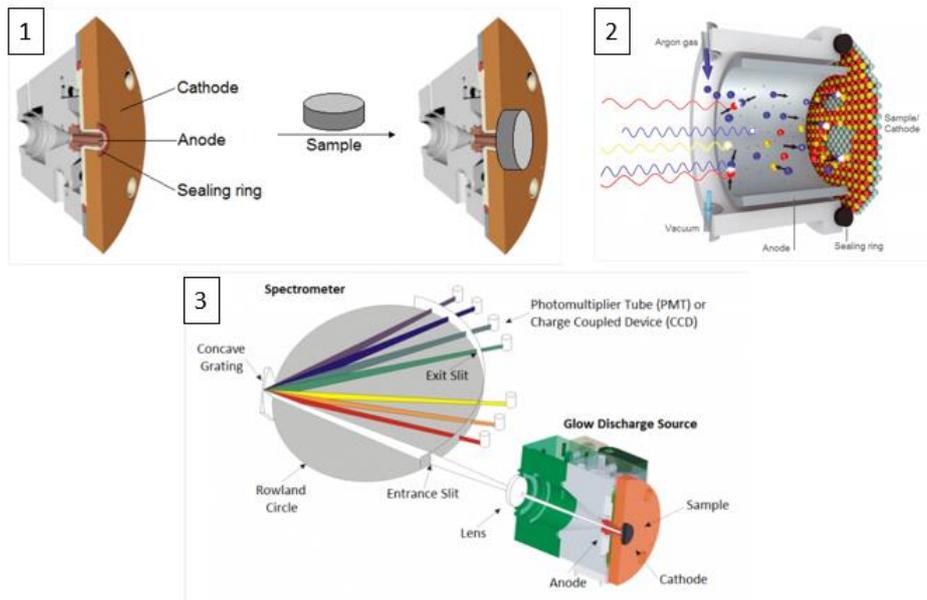
En este apartado se describirán los ensayos que se han utilizado en la caracterización de las probetas de este trabajo. Para empezar, se hablará de la espectroscopía Raman, que aporta la información sobre la estructura de los recubrimientos. Después se explicará en qué consisten los ensayos mecánicos y tribológicos que se han realizado.

### 4.2.1.- GDOES

La técnica de espectroscopía de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOES) se utiliza para analizar cualitativa y cuantitativamente materiales sólidos metálicos y no metálicos; permitiendo obtener información sobre la composición elemental, espesor de capa y estructura de capa de la muestra estudiada. También es posible determinar el peso y gradiente de concentración de las capas. Un aspecto importante es que esta técnica sirve para analizar capas con espesores que van desde capas muy finas de alrededor de los 50 nm, hasta capas más gruesas de hasta varios cientos de  $\mu\text{m}$  [78].

Esta técnica tiene su origen en el año 1968; cuando **Werner Grimm** investigando la composición química de materiales metálicos introdujo un tubo de descarga de luz como fuente para los análisis de espectroscopía. Después, vinieron muchas mejoras de la técnica a lo largo de los años hasta el punto de que hoy en día es una de las más precisas para el análisis elemental y medición de espesores de capa [78].

El funcionamiento de esta técnica comienza con la colocación de la muestra en la fuente de descarga junto al cátodo; haciendo que ella misma cumpla la función de cátodo. La fuente de descarga se llena con gas argón a baja presión; entre 0.5 y 10 hPa, y se aplica un voltaje directo (DC) entre ánodo y cátodo, liberando así los electrones de la superficie de la muestra y acelerándolos hacia el ánodo. Los electrones ganan energía cinética en esta fase, pero debido a colisiones inelásticas se la transfieren a los átomos de argón; provocando que se disocien en cationes de Ar y en más electrones. Esto hace que aumente la densidad y con ello el gas de argón se vuelve conductor. Los cationes y electrones de argón mezclados con los átomos neutros de argón forman un plasma [78].



**Figura 16. Esquema del proceso de GDOES [78].**

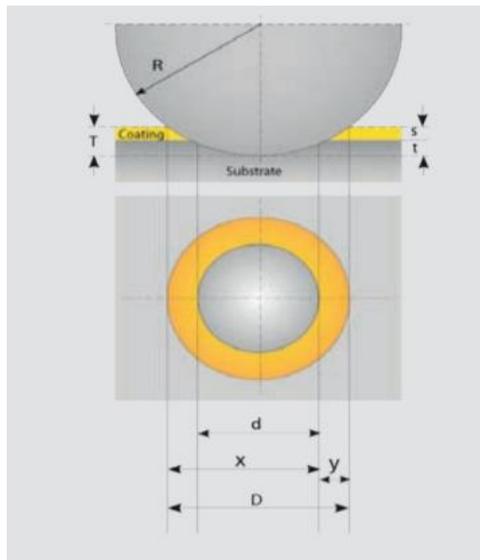
En la siguiente etapa del proceso se da proceso denominado *sputtering* (pulverización). Hay que destacar que es necesario que la muestra sea conductora para hacer el sputtering, sino deberá crearse plasma de argón mediante radio frecuencia. Este proceso consiste en que los cationes de argón se aceleran hacia la superficie de la muestra debido al alto voltaje negativo, arrancando átomos de la superficie al golpearla. Después, se da un proceso de difusión en el que los átomos arrancados de la muestra se difunden en el plasma y chocan con los electrones. En estas colisiones se da una transferencia de energía hacia los átomos de la superficie excitándolos. A continuación, los átomos vuelven a un estado de reposo y emiten luz en un espectro de longitud de onda característico. Esta luz se hace pasar por el espectrómetro y este será el encargado de determinar a qué elemento químico corresponde. La señal emitida por los átomos pasa por una rendija y es dispersada en sus componentes espectrales, que son registrados por los detectores. La intensidad de cada línea será proporcional a la concentración del elemento presente en el plasma que se esté detectando [77].

Hay algunos aspectos que hay que destacar. Para empezar la descarga tiene que hacerse en condiciones que favorezcan el proceso; como interesa saber que cada vez ves solo 1 capa es necesario que haya una zona abnormal; es decir cráteres planos que muestren solo una capa. Con esta técnica se obtienen perfiles de composición, no sirve para obtener mapas de composición. Por último, es importante decir que hacen falta tantos detectores como longitudes de onda; por lo que es importante saber que se está analizando [75].

En este trabajo la espectroscopia GDOES se empleará para determinar la composición de la capa a lo largo del espesor de los recubrimientos DLC y obtener información sobre el espesor de las capas.

### 4.2.1.- Calotest

Esta técnica se emplea para medir el espesor de los recubrimientos y en este proyecto la información obtenida será complementaria a la obtenida mediante GDOES. La técnica calotest consiste en utilizar una esfera para desgastar las capas superficiales hasta la aparición del sustrato. Para desgastar la superficie se utiliza pasta de diamante como abrasivo y se hace rodar la esfera.



**Figura 17. Esquema de ensayo de calotest [79].**

Para calcular el espesor del recubrimiento después de hacer el ensayo se utiliza la fórmula que se muestra a continuación:

$$e = h_{int} - h_{ext} = \sqrt{R^2 - \frac{D_{int}^2}{4}} - \sqrt{R^2 - \frac{D_{ext}^2}{4}} \quad (3)$$

Donde:

e = espesor del recubrimiento

R = radio de la esfera del ensayo

$D_{int}$  = Diámetro de la circunferencia interior que queda tras el ensayo

$D_{ext}$  = Diámetro de la circunferencia exterior que queda tras el ensayo

### 4.2.3.- Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una **técnica de espectroscopía** que se basa en la dispersión inelástica de la luz monocromática para obtener información química y estructural de materiales o compuestos orgánicos o inorgánicos [80 y 81]. Esta técnica se realiza haciendo incidir un haz de luz monocromática; fotones, sobre una muestra y se analiza la luz dispersada por la muestra. La frecuencia de los fotones de la luz incidente cambia al interactuar con la muestra

y esto es debido a la dispersión inelástica; siendo los cambios de frecuencia característicos del material sujeto a análisis e independientes de la frecuencia de la luz incidente. El cambio de frecuencia con respecto al original de la luz monocromática es a lo que se denomina efecto Raman. Gracias a estos cambios de frecuencia es posible obtener información sobre los modos de baja frecuencia como vibracional, rotacional y otros [80 y 81].

La espectroscopía Raman tiene su **origen** en 1928; cuando el físico indio del cual proviene el nombre de esta técnica; Chandrasekhara Ventaka Raman, descubrió el fenómeno en el que se basa [82]. Los estudios del físico indio comenzaron observando junto a Kariamanikkam Srinivasa Krishnan la dispersión de la luz en líquidos. En esta investigación los físicos observaron que al hacer incidir un haz de luz monocolor sobre un medio transparente parte de la luz se dispersaba en diferentes direcciones y con diferente frecuencia que el haz incidente [83]. Este hallazgo rompía con la teoría del físico y catedrático británico Lord Rayleigh; la cual decía que la frecuencia de la luz dispersada no variaba con respecto a la del incidente. De la investigación de Raman y Krishnan puede concluirse que una parte de los fotones del haz incidente realizan un intercambio de energía con las moléculas de la muestra, siendo dispersados a una frecuencia diferente a la de la luz de origen; denominando a esta dispersión característica de cada molécula dispersión inelástica [83].

Cuando se hace incidir un haz de luz monocromática sobre una muestra la densidad electrónica de las moléculas de la muestra oscilará debido al campo eléctrico oscilante del haz incidente. Este efecto provocará la aparición de un momento dipolar eléctrico oscilante inducido que será el origen de las dispersiones elástica (Rayleigh) e inelástica (Raman) [84 y 85].

Los fotones del haz de luz incidente pueden interactuar con las moléculas de la muestra excitándolas a niveles vibracionales o rotacionales de mayor energía. Este cambio puede provocar resultados diferentes en función al cambio de energía. Cuando la molécula pasa a un nivel de energía diferente al del origen se produce un fotón de energía diferente y la diferencia entre este fotón y el de origen se denomina cambio Raman. Si la energía del fotón fruto de la dispersión es menor que la del de origen, está dispersión se denominará dispersión Stokes y el estado de energía final será mayor que el inicial. Algunas moléculas también pueden comenzar en un estado de excitación vibratoria y después de relajarse acabar en un estado de energía menor que el inicial; a este caso se le denomina dispersión anti-Stokes. Cuando la energía del fotón dispersado es igual a la del incidente, el estado inicial y final será el mismo, y a este fenómeno se le denomina dispersión elástica o de Rayleigh.

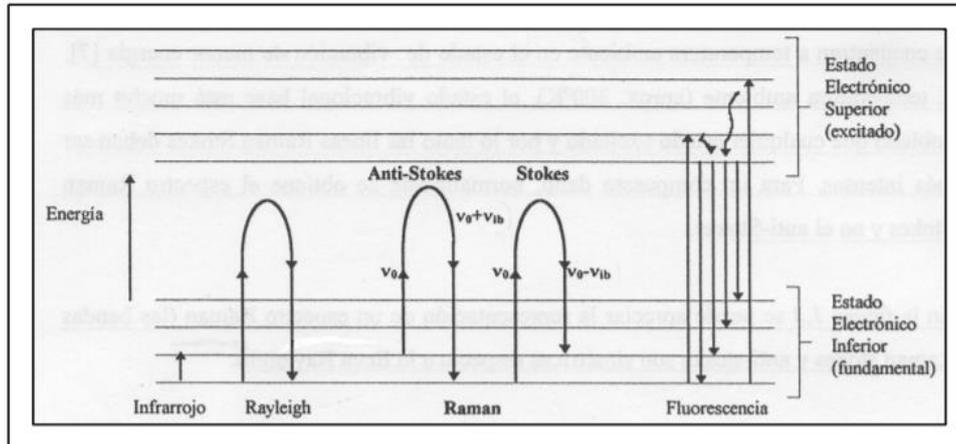


Figura 18. Ejemplo de los diferentes cambios de energía [81].

La dispersión resultante dependerá tanto de la cantidad de energía intercambiada como del número de moléculas irradiadas, relacionándose ambos factores; según relacionó Boltzman, de la siguiente manera [81]:

$$\frac{N1}{N0} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (4)$$

$N1$  y  $N0$  = Cantidad de moléculas en los niveles de energía superior e inferior.

$\Delta E$  = Diferencia de energía entre los 2 estados.

$K$  = Constante de Boltzman.

$T$  = Temperatura absoluta.

En la espectroscopía Raman se estudian los cambios en los enlaces moleculares; o lo que es lo mismo, la deformación de la nube de electrones de una molécula provocada por la interacción con el haz de luz incidente. Los modos activos Raman provienen de las transiciones de energía específicas que tienen los enlaces moleculares, en las que se producen los cambios de polarización. Como resultado a la espectroscopía Raman se obtiene un espectro Raman, del cual se obtiene la información química y estructural necesaria (fig. 19).

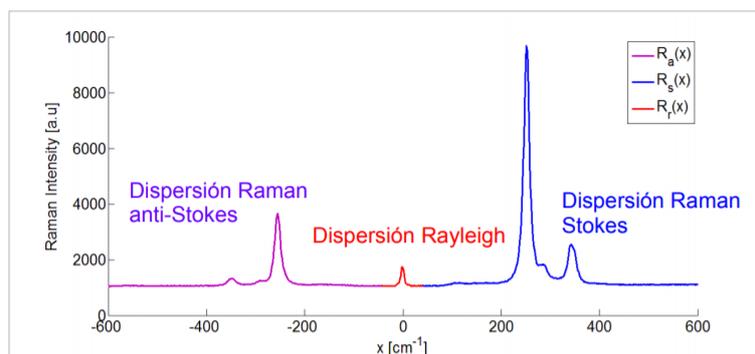


Figura 19. Ejemplo de espectro Raman [83].

Existen numerosas **aplicaciones** para las que resulta útil utilizar esta técnica de espectroscopía y algunas de ellas se muestran en la siguiente lista [84 y 85]:

- Procesos de cristalización
- Identificación de polimorfos
- Reacciones de polimerización
- Reacciones de hidrogenación
- Síntesis química
- Biocatálisis y catálisis enzimática
- Química de flujo
- Control de bioprocesos
- Aplicaciones en gemología para la caracterización de piedras preciosas
- Caracterización de materiales semiconductores: cristalinidad, homogeneidad y propiedades electrónicas
- Estudios in vivo de tejidos biológicos.
- Aplicaciones farmacéuticas.
- Estudios de interacciones ión-ión en electrolitos acuosos y no acuosos.
- Estudios de fibras y películas orgánicas.
- Aplicaciones en catálisis.
- Estudio de materiales carbonosos
- Caracterización de pigmentos en arqueología.

La espectroscopía Raman resulta muy interesante en este tipo de estudios porque permite obtener información sobre la hibridación química presente en el recubrimiento. La ratio entre hibridación química  $sp^3$  y  $sp^2$  será determinante a la hora de obtener una estructura DLC en el recubrimiento. Un mayor contenido de hibridación  $sp^3$  aporta mayor dureza, modulo elástico y mejora el comportamiento tribológico; mientras que un mayor contenido en  $sp^2$  aporta autolubricación y mejores propiedades antidesgaste. Los recubrimientos DLC contienen ambas hibridaciones químicas, pero una mayor cantidad de  $sp^3$ . Por eso, para este tipo de recubrimientos es importante conocer la ratio  $sp^3/sp^2$  que ayudará a caracterizarlos y comprender mejor su comportamiento mecánico y tribológico. También servirá para diferenciar los diferentes recubrimientos DLC y comparar su comportamiento.

En los recubrimientos DLC el espectro típico contará con dos bandas; una denominada D (desorden) y otra G (grafito) aproximadamente en  $1350\text{ cm}^{-1}$  y  $1530\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. La relación entre las intensidades de las bandas D y G  $ID/IG$  dará información sobre el tamaño de los dominios de  $sp^2$ . Por tanto, un alto valor de la relación  $ID/IG$  indicará una baja proporción de  $sp^3$ . Incluir hidrógeno u otros elementos en el recubrimiento afectará a la estructura y a la cantidad de  $sp^3$  [70].

El equipo empleado para realizar la espectroscopía Raman fue un espectrómetro Renishaw con láser verde de  $532\text{nm}$  y una potencia de  $100\text{mW}$ .

#### **4.2.4.- Scratch test**

El scratch test es una técnica empleada para determinar la adherencia de los recubrimientos al sustrato. La adherencia recubrimiento-sustrato es un factor clave en el estudio de los recubrimientos; ya que, influirá en el correcto funcionamiento de

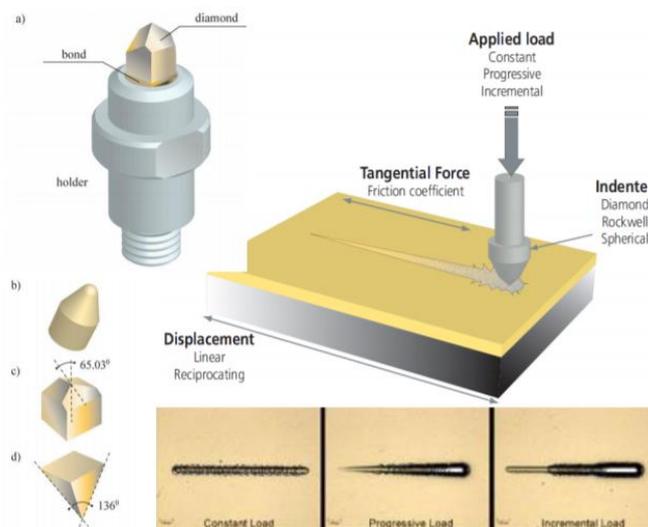
estos. La limpieza superficial o diferencias de módulo elástico entre el material recubierto y el recubrimiento pueden generar problemas de adherencia.

Esta técnica consiste en determinar cuantitativamente el grado de adhesión de un recubrimiento realizando un ensayo de rayado; obteniendo así las cargas que serán críticas para las propiedades de adhesión de un recubrimiento. Para ello, se aplica una carga a velocidad constante sobre la superficie del material recubierto.

Este ensayo puede emplearse también para medir la **dureza** de un material; aunque su uso más frecuente es el de determinar la adherencia. En su origen; año 1812, los ensayos de rayado se empleaban para medir durezas, pero alrededor de 1950 comenzó a utilizarse en el estudio de la adherencia [86]. Heavens introdujo esta técnica para medir cualitativamente la adhesión de los recubrimientos mediante la aplicación de una carga constante [87]. Después, fueron apareciendo diferentes modelos y ensayos que pretendían lograr una medición cuantitativa y más precisa de la adherencia mediante los ensayos de rayado, y de este modo se llegó a lo que hoy en día se conoce como scratch test o ensayos de rayado [87].

La manera de proceder con esta técnica es diferente si se utiliza para medir dureza o para medir adherencia. En el caso de la dureza, el scratch tester raya la superficie de la muestra de la que se quiere obtener información y de otra de referencia con una carga constante, y con la información de ancho de rayado obtenido se calcula la dureza.

Cuando se utiliza para determinar la **adherencia** de un recubrimiento con el sustrato, se aplica una carga progresiva mediante un indentador sobre la superficie a medir; aunque también es posible realizar el ensayo empleando una carga constante.



**Figura 20. Esquema de la técnica y marcas de rayado [86].**

Al ir aumentando la carga durante el ensayo, se registran los valores de la fuerza nominal y tangencial, la profundidad de penetración del indentador, el ancho del rayado y las emisiones acústicas, y, además, se obtendrán imágenes mediante microscopía del surco que deja el ensayo de rayado. Para obtener

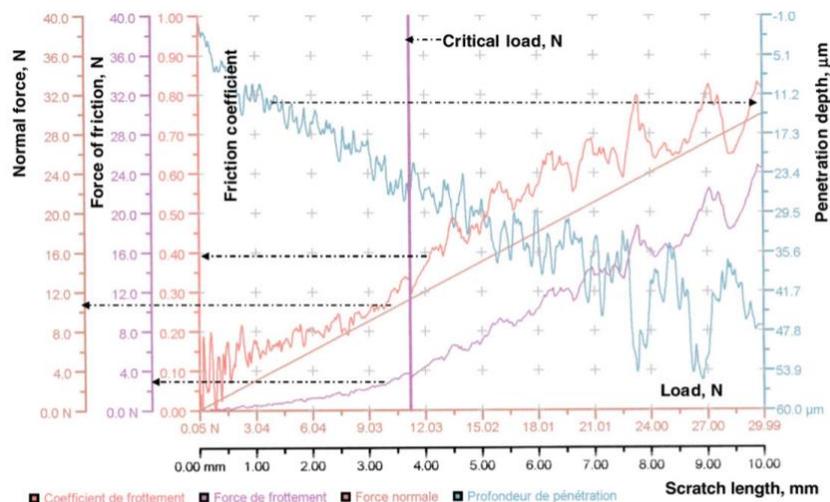
información sobre la adherencia de un recubrimiento es necesario combinar toda la información obtenida. El sensor acústico capta las ondas de alta frecuencia emitidas al producirse fisuras, delaminaciones, dislocaciones, etc. A su vez, otro sensor detecta los cambios de fricción que se producen.

La carga progresiva irá produciendo marcas y grietas en la superficie de la muestra debido a las tensiones en la interfase y se podrán diferenciar 3 puntos críticos que ayudarán a cuantificar la adherencia del recubrimiento. Estas fases vienen marcadas por las cargas críticas denominadas con la letra L. Estas cargas serán función de diferentes factores como son:

- La adhesión entre el recubrimiento y el sustrato
- El radio de la punta del indentador
- La velocidad de carga
- Propiedades mecánicas de sustrato y recubrimiento
- Tensiones internas
- Distribución del tamaño del fallo en la interfaz sustrato-recubrimiento
- La fricción entre sustrato y recubrimiento.

A parte de las señales registradas durante el ensayo es importante evaluar las imágenes obtenidas mediante microscopía y estudiar qué mecanismos de fallo se observan en ellas. Los mecanismos de fallo serán diferentes según el recubrimiento. En los casos en los que el recubrimiento sea más blando que el sustrato, este sufrirá deformación plástica considerable y la carga crítica rayará el recubrimiento dejando el sustrato expuesto [88]. En el caso contrario; recubrimiento muy duro, será posible observar fallos por pandeo o espalación debido a desprendimientos en la interfaz recubrimiento-sustrato; pudiéndose observar también grietas y regiones deformadas [88].

Existen múltiples fallos que pueden ocurrir al rayar la superficie de una muestra recubierta. Estos fallos pueden ser elásticos, plásticos o de fractura y existen normas como la ASTM G171 que definen este procedimiento y las técnicas de aplicación para cada caso [89]. El tipo de fallo dependerá de múltiples factores como: la carga del ensayo, el espesor del recubrimiento, la tensión residual en el recubrimiento y propiedades del sustrato como la dureza, así como de los siguientes parámetros del ensayo: el radio del indentador y velocidad de deslizamiento. Algunos ejemplos de mecanismos de fallo serían los siguientes: fallo cohesivo, fallo adhesivo, espalación, pandeo, agrietamiento, astillamiento, etc.



**Figura 21. Ejemplo de resultado de scratch test [90].**

El resultado de los ensayos de rayado será una gráfica similar a la que puede verse en la figura S3, donde se recoge parte de la información registrada durante el ensayo. A parte de eso; como ya se ha mencionado, es necesario observar con detenimiento las marcas y grietas que surgen a raíz del ensayo. Estas marcas están normalizadas y en función a ellas es posible diferenciar las 3 zonas o cargas críticas, que serían las siguientes:

- **LC1:** Carga crítica para la aparición de un daño cohesivo
- **LC2:** Carga crítica para la aparición del sustrato; fallo adhesivo
- **LC3:** Carga crítica para la delaminación del recubrimiento mayor al 50 %

A pesar de que la mayoría de los estudios solamente diferencian estas 3 cargas, es posible encontrar trabajos que definen una cuarta carga crítica (L4), la cual hace referencia al fallo total, donde el sustrato estará totalmente expuesto [91].

Este ensayo resulta especialmente interesante para este trabajo debido a que uno de los objetivos es estudiar la adherencia de los recubrimientos DLC. Como ya se ha comentado anteriormente, la adherencia es una de las desventajas que presentan este tipo de recubrimientos frente a otros PVD y por eso es importante estudiar esta propiedad y tratar de obtener recubrimientos DLC que combinen sus buenas propiedades con una adherencia cada vez mejor.

Los ensayos de adherencia entre el sustrato y el recubrimiento se llevaron a cabo con un scratch tester CSM REVETEST equipado con un indentador cónico de diamante Rockwell EURO 150518 C&N con un radio de 200 μm. Los parámetros de ensayo que se utilizaron fueron una tasa de carga de 100 N/min, una carga final de 100 N, una velocidad de 9,58 mm/min y una longitud total de ensayo de 10 mm.

#### 4.2.5- Nanoindentación

En este apartado se explicará en que se basan los ensayos de nanoindentación; pero para poder hablar de ellos, primero es necesario explicar que son los ensayos de indentación. Los ensayos de **indentación** son métodos convencionales para obtener el valor de dureza de un material que se basan en la aplicación de una fuerza normal sobre una muestra y la medición posterior mediante microscopía óptica de la huella que deja el indentador en la superficie. El indentador más habitual es de diamante y su geometría suele ser piramidal. Para calcular el valor de la dureza del material se divide la carga que se ha aplicado con el indentador por el área de la huella.

Si el tamaño de la huella es demasiado pequeño para ser medido con precisión por microscopía óptica se deberá hablar de **nanoindentación**. Este caso es muy común en los estudios de recubrimientos y de capas finas; pocos  $\mu\text{m}$  de espesor, donde es necesario utilizar cargas bajas para evitar la influencia del sustrato en las mediciones. Un criterio que se utiliza generalmente es que el indentador no debe penetrar más de un 10 % del espesor de la capa para evitar de este modo la influencia del sustrato [32]. Por eso, para poder medir la dureza en este tipo de superficies mediante nanoindentación se realiza un registro continuo de la posición del indentador y de la carga aplicada; con el que luego se logra la curva de carga-desplazamiento P-h (fig.16) [92].

El aumento de las aplicaciones en las que se utilizan recubrimientos de espesores micro y nanométricos y el uso de componentes y dispositivos de tamaños cada vez menores ha sido uno de los factores que ha hecho que el desarrollo de tecnologías de nanoindentación crezca [92]. Existen muchos estudios en los que se utiliza este método para determinar la dureza superficial de materiales recubiertos; así como para determinar las propiedades elásticas-plásticas de los materiales [93-96].

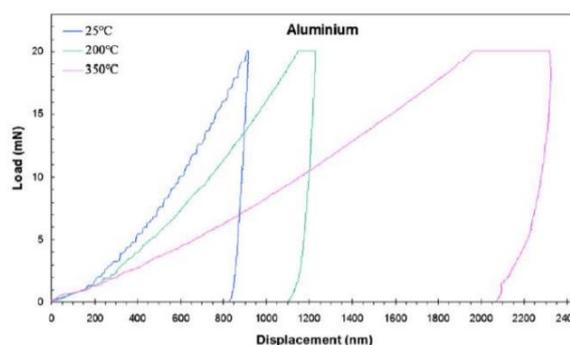
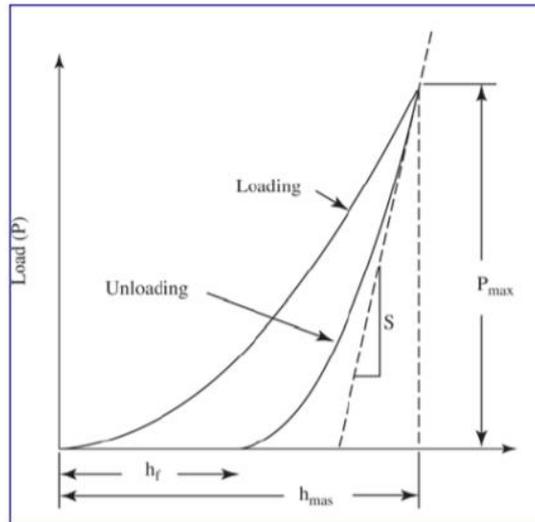


Figura 22. Ejemplo de curvas P-h para el caso del Al a diferentes temperaturas [92].



**Figura 23. Esquema explicativo de curva P-h. [32]**

La gráfica de la figura anterior sirve para entender cómo funciona un ensayo de nanoindentación. La primera curva (loading); la de subida, muestra la fase en la que el indentador está aplicando la carga hasta llegar a la fuerza máxima. En ese punto máximo se mantiene durante un breve periodo de tiempo para controlar la fluencia del material. Por último, la curva de bajada (unloading) muestra la fase en la que se da la descarga del indentador; es decir, cuando se va disminuyendo la carga. Con esta última curva es posible calcular también los valores del módulo de elasticidad o de Young. Debido al comportamiento plástico de la superficie estudiada la posición inicial y final del indentador no es la misma; como puede apreciarse claramente en la gráfica. La penetración del indentador dependerá de cómo de dura sea la superficie; ya que, cuando más dura sea, menos penetrará.

El área que queda entre las curvas de carga y descarga representa la energía de disipada en el recubrimiento como consecuencia de la deformación plástica; mientras que el área recogida debajo de la curva de descarga representa la energía elástica.

La relación entre la dureza y el módulo de elasticidad está directamente relacionada con la deformación plástica de los materiales. La relación entre dureza y módulo elástico se expresa mediante el siguiente ratio:

$$H^3/E^2 \text{ y } E^* = E (1-\nu^2) \quad (5)$$

Cuanto mayor sea el valor de este ratio, mayor será la resistencia a la deformación. Esto quiere decir que durezas altas y módulos de elasticidad bajos supondrán un aumento de la resistencia a la deformación.

Como ya se ha comentado anteriormente, existen limitaciones que impiden que los ensayos de dureza convencionales tengan aplicabilidad en el caso de capas muy finas. Este es el caso de los recubrimientos y por eso la nanoindentación resulta muy interesante en el presente trabajo. A parte de la

consideración de que para penetraciones mayores al 10 % del espesor de la capa la influencia del sustrato puede influir en la medida de la dureza; pudiendo ser esta consideración excesivamente generosa en función de la capa, existen otros aspectos por los que la nanoindentación es la técnica ideal para caracterizar la dureza en recubrimientos y no otras técnicas más convencionales [32]:

- El tiempo de permanencia de la carga puede afectar a los resultados obtenidos en el caso de sustratos con tendencia a la fluencia.
- Los ensayos de dureza como Brinell o Vickers ignoran la deformación elástica del material; ya que, solo se mide la huella plástica.
- Para valores superiores a los 20 GPa los ensayos convencionales dejan de tener sentido, y, para recubrimientos superduros (> 40 GPa) y ultraduros (> 70 GPa) es necesario tener en cuenta la deformación del indentador simultánea a la deformación de la superficie de ensayo.
- En los ensayos convencionales puede darse una pérdida de correlación entre la dureza y el comportamiento tribológico (Cociente H/E).

En resumen, son muchos los motivos que hacen que la nanoindentación sea la técnica ideal para caracterizar la dureza de recubrimientos, y por eso ha sido la elegida para este trabajo.

El equipo empleado para realizar los ensayos de dureza superficial es un nanoindentador MTS NANOINDENTER XP, con una punta Berkovick calibrada, una profundidad máxima de 2000 nm, una velocidad de  $0.05 \text{ s}^{-1}$  y carga máxima de 25 mN. La dureza y el módulo de Young se obtuvieron por el método de Oliver y Pharr [97] con la influencia del sustrato en la dureza y el módulo de Young corregidos mediante el método de Bec et al. modelo de película fina [98, 99].

#### **4.2.6- Tribología**

La tribología es la ciencia que se centra en el estudio de la fricción, el desgaste y la lubricación. Cuando dos materiales están en contacto se producen los fenómenos estudiados por la tribología y es importante destacar que son muchos los campos en los que se basa esta ciencia; como son la ingeniería de los materiales, la mecánica o la química.

La **fricción** podría definirse como la resistencia al movimiento que se da cuando 2 cuerpos en contacto se mueven el uno contra el otro en deslizamiento o rodamiento. Son muchos los factores que influyen en este fenómeno y dependerá mucho de las características superficiales de cada material. El **desgaste** por su parte define la pérdida de material como consecuencia del movimiento entre los 2 cuerpos en contacto; y la **lubricación** se refiere al uso de fluidos entre los materiales para minimizar tanto la fricción como el desgaste.

El estudio de la tribología permite buscar soluciones a problemas industriales relacionados con el mantenimiento, desgaste de componentes,

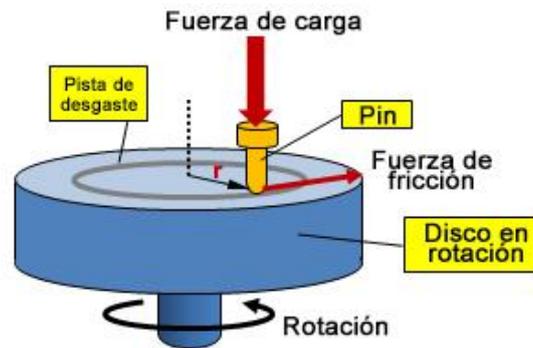
desarrollo de nuevos componentes de propiedades superiores, desarrollo de materiales y lubricantes o mejora de la confiabilidad de los equipos. Los problemas y fallos derivados de la fricción y el desgaste hacen que sea necesario el recambio de componentes de máquinas y equipos, lo que provoca pérdidas económicas y paradas evitables de la producción. Mediante el estudio de la tribología se pretende entender los mecanismos de fallo de las piezas para evitar que ocurran fallos y mejorar los diseños [100, 101, 102].

Existen diferentes equipos y técnicas para tratar de evaluar la fricción entre materiales. En algunos casos los equipos tribológicos se basan en simular casos reales; como sería el frenado de un disco de freno. En otros casos, los equipos son universales, y sirven para obtener información general sobre las propiedades tribológicas de cada material. El equipo empleado en este trabajo es uno universal; ya que, con él se obtendrán las propiedades globales de la fricción del material ensayado y no las de un caso en concreto. En concreto se trata de un tribómetro del tipo pin on disc; de la empresa MicroTest serie MT [103] para ser exactos, y se utilizará para evaluar las propiedades tribológicas de los recubrimientos. Para poder entender el funcionamiento de estos tribómetros es necesario explicar la base teórica sobre la que se basan estos equipos.



**Figura 24. Tribómetro Pin on Disk utilizado en este trabajo.**

Estos equipos tribológicos están formados por un pin y un disco; en el disco se coloca la muestra de la cual se quiere obtener información y en el pin un material de referencia que será el que estará en movimiento contra el material de ensayo. Para poder obtener las propiedades tribológicas del material es necesario simular la fuerza tangencial o de fricción que habrá entre los 2 materiales y para ello en estos ensayos se aplica una fuerza de carga sobre el pin que estará en contacto con el disco. Al hacer girar el disco aparecerá una fuerza tangencial debido al rozamiento entre ambas superficies.



**Figura 25. Esquema de fuerzas y componentes [104].**

Según la teoría de la fricción, el coeficiente de fricción entre dos superficies será proporcional a la fuerza de contacto y se expresa de la siguiente manera:

$$\mu = \frac{F_n}{F_t} \quad (6)$$

La fuerza tangencial aumentará al aumentar la fuerza normal, y las leyes de la fricción determinan lo siguiente:

1. Existe una fuerza de fricción que es opuesta al movimiento y proporcional a la fuerza normal que hay entre superficies en contacto.
2. La fuerza de fricción es independiente del área de contacto
3. La fuerza de fricción es independiente de la velocidad de deslizamiento.

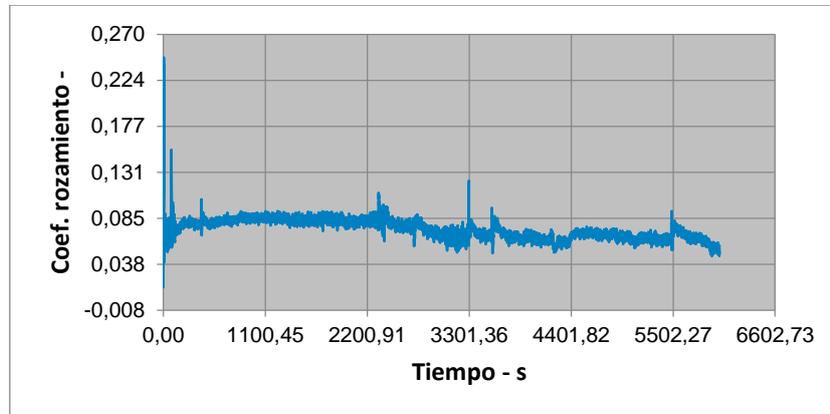
Para explicar la segunda ley puede decirse que, en el caso de la mayoría de los metales, al aumentar la fuerza de contacto aumentara el área real de contacto entre superficies; generalmente de manera proporcional a la fuerza ejercida.

Cuando se estudia la fricción es importante destacar que este estudio se realiza sobre todo un sistema y no sobre un solo material. Por eso es necesario definir y tener en cuenta el entorno en el que se realizan los ensayos en cada caso. El sistema de estudio estará formado por los 2 materiales que se encuentran en contacto, pero también por las condiciones de ensayo. Cuando se obtiene el valor de un coeficiente de fricción este valor hará referencia a todo el sistema y a las condiciones en las que se ha realizado el ensayo; por eso no se puede definir un valor de coeficiente de fricción concreto para un material en todas las condiciones.

También es importante destacar que en condiciones normales de temperatura y presión la superficie de la mayoría de los metales, exceptuando algunos como el oro, se encontrará oxidada. Es importante recordar esto porque cuando un metal esté en contacto con otro material la superficie que estará en contacto no será metálica, sino que será una capa de óxido superficial (cerámica) [32].

Los equipos como el utilizado en este estudio registran en tiempo real la fuerza de rozamiento y otros parámetros como el coeficiente de rozamiento o el

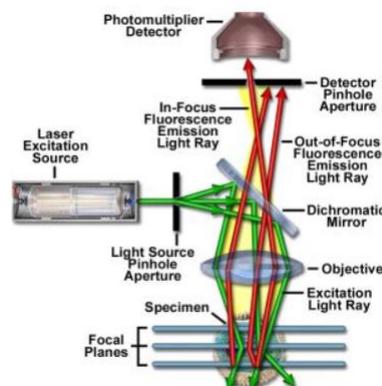
desgaste bajo unas condiciones determinadas. Para controlar el equipo y ajustar los parámetros de ensayo se utiliza un ordenador y el programa de control de ensayos Tribotester de Microtest; y los resultados se obtendrán en forma de tabla y gráfica en él. En la siguiente imagen se muestra un ejemplo de resultados obtenidos mediante este equipo.



**Figura 26. Ejemplo de gráfica de coeficiente de fricción obtenida como resultado de ensayo tribológico sobre muestra recubierta con DLC.**

Una vez obtenida la información sobre la fricción de los ensayos tribológicos es necesario calcular las propiedades de desgaste. Para calcular el desgaste se utilizarán dos metodologías diferentes. Por un lado, se calculará el volumen de desgaste siguiendo lo establecido por el estándar ASTM G99-17 [105], y, por otro lado, se calcularán estos mismos valores empleando la información obtenida mediante microscopía confocal y el software SensoView.

La **microscopía confocal** permite obtener imágenes de mayor calidad gracias a que elimina la luz proveniente de planos que están fuera de foco. Para ello, utiliza un diafragma o “pinhole” que funciona como un filtro óptico espacial. Este filtro evita que la luz que proviene de zonas que estén por encima o por debajo del plano de foco sean detectadas; ya que, no convergen en él. La fuente de luz empleada en estos microscopios es un láser que al iluminar la muestra a diferentes alturas genera secciones ópticas [106]. La radiación del área iluminada es recogida por un detector y la imagen es generada al sincronizar el barrido de la fuente del láser y el detector. La imagen se genera punto a punto utilizando los puntos de iluminación de la muestra [107].



**Figura 27. Esquema del funcionamiento de un microscopio confocal [106].**

La lente refracta la luz de todos los planos, pero solo atravesará el pinhole la que procede del plano central; es decir, el plano que está en foco. De este modo, se generará una imagen nítida y con muy buena definición de la parte de la muestra situada en el plano de foco, evitando las interferencias del resto de planos.

Con esta técnica de microscopía es posible obtener secciones ópticas en profundidad con las que se logran imágenes tridimensionales de la morfología de la probeta que se esté estudiando. Resulta muy útil en la medición de perfiles de superficie.

El estándar ASTM G99-17 establece el método de medición del desgaste mediante el ensayo con tribómetro Pin on Disk [105]. Para calcular el volumen de desgaste el estándar ASTM G99-17 indica que debe medirse el ancho del surco que se genera como consecuencia del movimiento entre los 2 cuerpos que forman parte del ensayo tribológico. Una vez medido el ancho del surco se debe aplicar la siguiente fórmula para obtener el valor del volumen perdido debido al desgaste:

$$V_{\text{perdido}} (\text{m}^3) = \frac{\pi \times (\text{radio de ensayo}) \times (\text{ancho del surco})^3}{6 \times (\text{radio esfera del pin})} \quad (7)$$

Y una vez calculado el volumen perdido es posible calcular el valor del coeficiente de desgaste aplicando la siguiente fórmula:

$$k = \frac{V_{\text{perdido}}}{2 \times \pi \times R \times N \times P} \quad (8)$$

k = Coeficiente de desgaste [ $\text{m}^3 / \text{Nm}$ ]

R = Radio de ensayo (m)

N= Número de ciclos del ensayo

P = Carga aplicada en el ensayo (N)

Para calcular el volumen perdido y el coeficiente de desgaste mediante microscopia confocal y el software SensoView, se obtendrá una imagen de una zona del surco y se calculará directamente el volumen perdido de esa zona. Con este valor se extrapolará esa medida a todo el surco utilizando la siguiente fórmula:

$$V_{\text{perdido total}} = \frac{V_{\text{perdido zona}} \times 2 \times \pi \times (\text{radio de ensayo})}{\text{Longitud de la zona de medida}} \quad (9)$$

Una vez calculado el volumen perdido para todo el surco se aplicará la misma fórmula que en el caso de los cálculos del estándar ASTM G99-17 (8) para calcular el coeficiente de desgaste.

El microscopio empleado es un perfilómetro óptico 3D S mart (Sensofar) con 3 tecnologías; confocal, interferometría y variación de foco, que se combina con el software de adquisición SensoSCAN y el de procesamiento de imágenes

SensoView. Todos los objetivos empleados fueron calibrados antes de realizar las mediciones y en total se han utilizado 3:

- 5X / 0.15 A
- 10X / 0.30 A
- 20X / 0.45 A

Como se demostrará más adelante, el cálculo realizado empleando el estándar ASTM G99-17 es menos preciso que el realizado utilizando el microscopio confocal y el software SensoView. Esto es así debido a que al realizar la medida con el ancho de surco se supone una geometría perfecta del mismo; es decir, la parte de la esfera que ha penetrado en la probeta. En la realidad la forma que tomará el surco no será la de esa porción perfecta de esfera. Además, al utilizar el valor del ancho del surco es posible que se esté tomando como parte del surco zonas que se han visto ligeramente afectadas durante el ensayo tribológico pero que realmente no forman parte del surco. Por tanto, los valores obtenidos de volumen de desgaste serían mayores de lo que deberían. Utilizando confocal; en cambio, es posible medir el volumen real desgastado en la zona del surco que se está observando y diferenciar las zonas del surco donde realmente hay desgaste.

Los parámetros de ensayo que se han utilizado para este trabajo son los siguientes:

- Carga aplicada: 40 N
- Radios de ensayo: 12 mm, 10 mm y 8 mm
- Velocidad de ensayo: 200 rpm
- Pin: bola de alúmina de diámetro 6 mm

La elección de estos parámetros se ha llevado a cabo consultando estudios de recubrimientos similares a los estudiados en el presente trabajo [59, 77, 108]. Al tratarse aceros herramienta y recubrimientos de altas prestaciones y de muy buenas propiedades tribológicas era necesario utilizar una carga grande que generará un surco medible y homogéneo. Estas condiciones se asemejan más a los casos reales de aplicación de estos recubrimientos; como son la estampación en frío o aplicaciones de conformado, donde se ejercen grandes presiones. A pesar de que en algunos estudios con este tipo de recubrimientos se emplean valores más bajos de cargas [59, 108] en otros como el de J. A. García et al. [77] se utilizan las mismas condiciones de ensayo.

## 5.- RESULTADOS

Una vez descrito el apartado experimental y la parte teórica relacionado con este trabajo, en este capítulo se presentarán y estudiarán los resultados obtenidos en los diferentes ensayos que se han realizado.

### 5.1.- GDOES

Mediante esta técnica de caracterización se obtendrá información sobre la composición de cada recubrimiento; pudiendo observar cómo varía en función al espesor. Primero se estudiarán los resultados del recubrimiento ta-C y después del de WC:C.

#### 5.1.1.- Recubrimiento ta-C

Los resultados obtenidos para este recubrimiento; figura 28, muestran como el elemento que predomina en la zona más exterior de la capa es el carbono, llegando a suponer el 90 % de la composición los primeros 1.2  $\mu\text{m}$ . Después de esta zona más exterior, puede observarse como aumenta el porcentaje de tungsteno mientras baja el del carbono cuanto más se penetra en la capa; siguiendo esta tendencia hasta llegar al sustrato. Esta transición es la denominada capa de anclaje, la cual se utiliza con el objetivo de mejorar la adherencia, porque la afinidad del tungsteno con el sustrato es mayor que la del carbono. El hecho de que el recubrimiento tenga un porcentaje tan alto de carbono al principio le aporta gran dureza y valores muy bajos del coeficiente de fricción. El sustrato empieza a tener presencia a partir de los 2  $\mu\text{m}$ , donde el hierro empieza a aparecer.

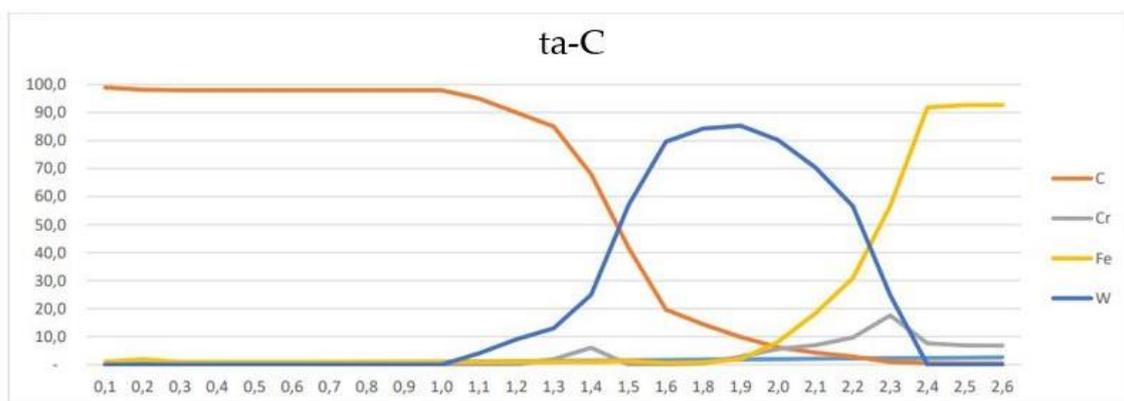


Figura 28. GDOES del recubrimiento de ta-C [77].

#### 5.1.2.- Recubrimiento WC:C

En el caso del recubrimiento de WC:C, cabe recordar que está dopado con W para mejorar la adherencia con el sustrato. Por eso, el porcentaje de carbono y tungsteno está más equilibrado desde el principio; con valores de 60 % para el

carbono y 40 % para el tungsteno durante los primeros 0.9  $\mu\text{m}$ . Después, ocurre lo mismo que en el caso anterior; ya que, el porcentaje de tungsteno sube y baja el del carbono en la capa de anclaje. El sustrato empieza a tener presencia a partir de los 1.2  $\mu\text{m}$ , donde el hierro empieza a aparecer.



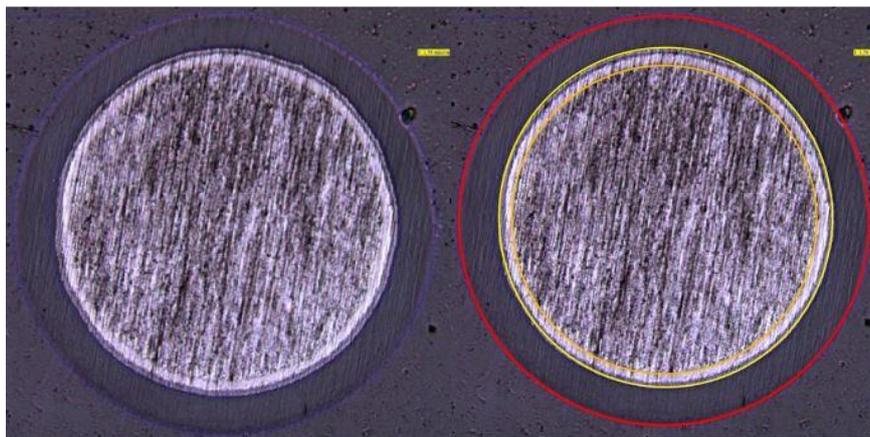
**Figura 29. GDOES del recubrimiento de WC:C [77].**

Por último, hay que comentar que en ambos recubrimientos es posible observar un pico del porcentaje de cromo entre la capa de anclaje y el sustrato. Esta capa, de alrededor de 0.2  $\mu\text{m}$ , tiene también el objetivo de mejorar la adherencia.

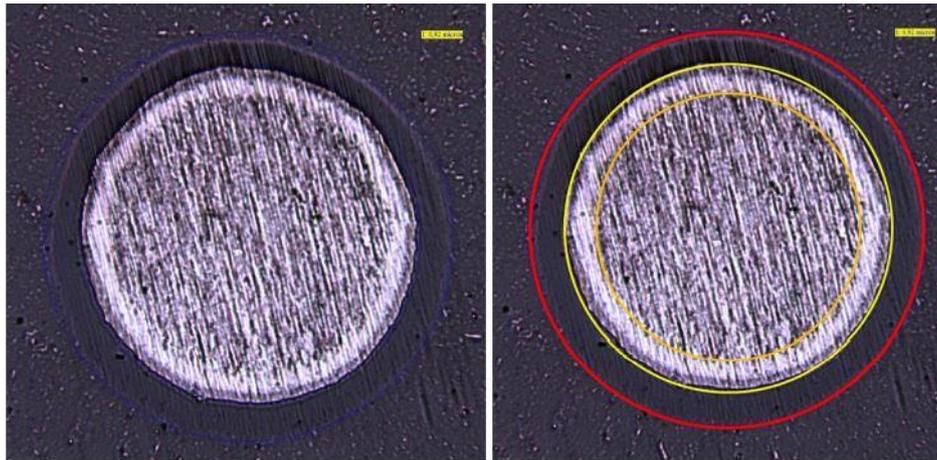
## 5.2.- Calotest

Los resultados de calotest son complementarios a los de GDOES y sirven para corroborar lo observado en los resultados anteriores.

En las figuras 30 y 31 pueden observarse los resultados obtenidos para cada recubrimiento.



**Figura 30. Resultados del ensayo calotest del recubrimiento ta-C [77].**



**Figura 31. Resultados del ensayo calotest del recubrimiento WC:C [77].**

Si se observan los resultados del recubrimiento ta-C puede verse como la circunferencia roja determina la cota 0, que sería la parte exterior del recubrimiento. La circunferencia amarilla por su parte indica una profundidad de  $1.56 \mu\text{m}$  y la naranja  $2.24 \mu\text{m}$ . En el caso del recubrimiento de WC:C la línea amarilla marca la cota de  $0.92 \mu\text{m}$  y la naranja  $1.42 \mu\text{m}$ . Estos resultados son consistentes con lo visto mediante GDOES.

### 5.3- Espectroscopía Raman

Como ya se ha comentado en capítulos anteriores los recubrimientos DLC pueden presentar diferentes estructuras y pueden presentarse como carbono amorfo (a-C) o como carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) con un alto porcentaje de enlaces  $\text{sp}^3$ . Los DLC con mayor contenido de  $\text{sp}^3$  son conocidos como carbono amorfo tetraédrico ta-C y si son hidrogenados ta-C:H. Por eso, uno de los parámetros clave a determinar en estos ensayos será el contenido en  $\text{sp}^3$ ; además de otros parámetros como: la agrupación de la fase  $\text{sp}^2$ , la orientación de la fase  $\text{sp}^2$ , las estructuras cruzadas y el contenido en H.

A pesar de que el contenido en  $\text{sp}^3$  es el que controla las constantes elásticas; capas con misma cantidad de  $\text{sp}^3$  e hidrógeno, pero diferentes agrupaciones  $\text{sp}^2$ , orientación de  $\text{sp}^2$  o nanoestructura transversal pueden presentar diferencias en las propiedades ópticas, mecánicas y electrónicas. Obtener el máximo contenido en  $\text{sp}^3$  y con ello una mayor dureza es posible con unas condiciones de deposición óptimas.

En el caso de los carbonos pueden considerarse un proceso resonante. En ellos las configuraciones en las que los espacios de banda coinciden con la energía de excitación serán las que se exciten preferentemente. Las mezclas de átomos de carbono  $\text{sp}^3$ ,  $\text{sp}^2$  y  $\text{sp}$  tendrán un espacio entre  $0\text{-}5.5 \text{ eV}$  y este rango coincide con los sistemas de RAMAN IR-UV-UV. Debido a ello, si se realiza la compresión del proceso resonante RAMAN en sistemas de carbono, será posible caracterizarlo estructural y electrónicamente.

En el capítulo 4 ya se ha mencionado a los picos G y D. Si se observan los resultados obtenidos para estas probetas (fig. 32) puede verse como estos 2 picos aparecen para valores de alrededor de  $1560\text{ cm}^{-1}$  (pico G) y  $1360\text{ cm}^{-1}$  (pico D) para la excitación visible. El pico G procede de la vibración de estiramiento de cualquier par de enlaces  $sp^2$ . Esto puede ser para cadenas  $C = C$  o para anillos hexagonales. El pico D; en cambio, procede de los modos de respiración  $sp^2$  del anillo. Por último, el pico T solo aparecerá para la excitación UV y proviene de las vibraciones C-C de  $sp^3$ . Para poder conocer el contenido en  $sp^3$  es necesario conocer la relación entre las intensidades de los picos G y D; es decir  $I(D)/I(G)$ , y la posición del pico G. Esta relación definirá la relación entre alturas máximas y no entre áreas. Se pueden ver claras diferencias para cada caso en la dispersión del pico G, D e  $I(D)/I(G)$ .

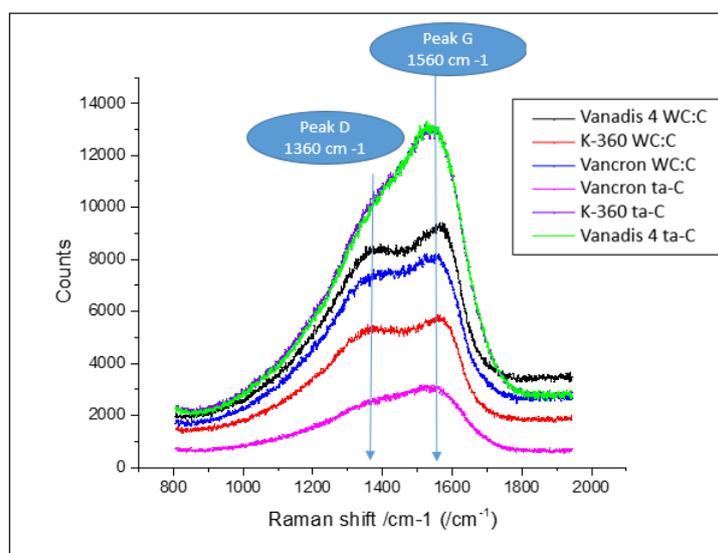


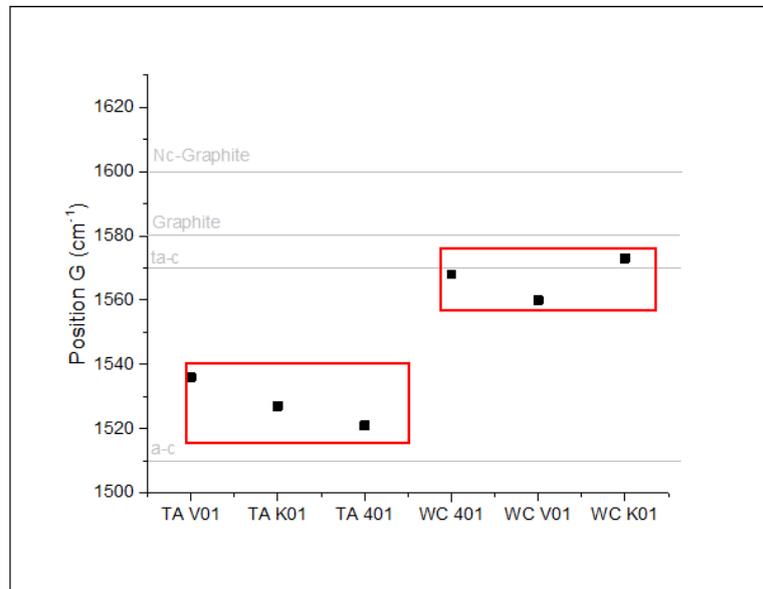
Figura 32. Espectro Raman de cada probeta.

	G( $\text{cm}^{-1}$ )	I(G)	D( $\text{cm}^{-1}$ )	I(D)	I(D)/I(G)
<b>K-360 WC:C</b>	1.573	5.704	1.360	5.3137	0,93
<b>K-360 ta-C</b>	1.527	12.192	1.326	9.058	0,74
<b>Vanadis 4 ta-C</b>	1.521	13.058	1.326	9.058	0,69
<b>Vanadis 4 WC:C</b>	1.568	9.240	1.381	8.4057	0,91
<b>Vancron WC:C</b>	1.560	8.155	1.383	7.446	0,91
<b>Vancron ta-C</b>	1.536	6.206	1.328	4.429	0,71

Tabla 7. Resultados numéricos de cada espectroscopía Raman.

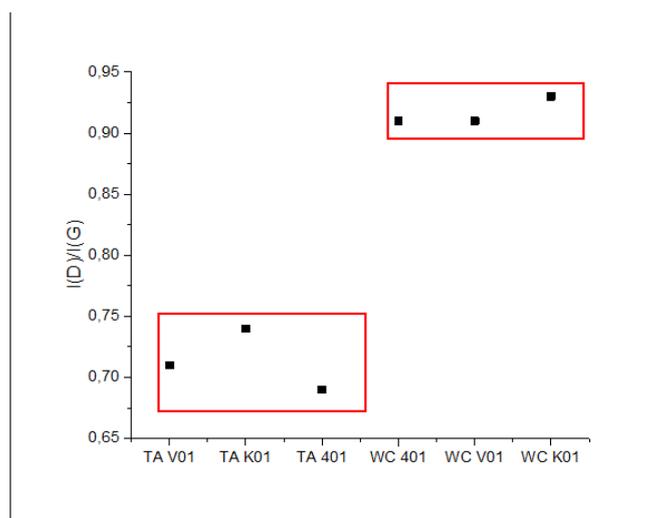
Para conocer la configuración  $sp^2$  de un material es necesaria la posición de la banda G en un número y seguir el modelo de Ferrari y Robertson [109]. En la figura 26 se muestran los números de onda de banda G del grafito  $1580\text{ cm}^{-1}$ , grafito nanocristalino (NC-grafito)  $1600\text{ cm}^{-1}$ , carbono amorfo (ac)  $1510\text{ cm}^{-1}$  y carbono tetraédrico amorfo (ta - c)  $1570\text{ cm}^{-1}$  los cuales indican el lugar de  $sp^2$ . En esa figura también puede verse el valor de los números de banda G de las muestras analizadas. De ese modo puede decirse que las muestras TAV01, TAK01 y TA401; es decir, las 3 recubiertas con ta-C, tienen características estructurales muy similares a las del carbono amorfo (a-C). Esto es así porque están cerca de esa estructura y por tanto solo cuentan con anillos  $sp^2$  en la

estructura. Las muestras de WCK01, WCV01y WC401; las recubiertas con WC:C, en cambio, presentan una estructura tetraédrica de carbono amorfo (ta-C). Lo que indica que tienen anillos y cadenas de sp<sup>2</sup>.



**Figura 33. Posición del pico G para las estructuras de grafito nanocristalino (Nc-Graphite), grafito (graphite), carbono amorfo tetraédrico (ta-C) y carbono amorfo (a-C) y los resultados obtenidos para cada probeta.**

La relación  $I(D) / I(G)$ , generalmente, se correlaciona con la relación sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>. Si se cumple esto último, las estructuras con mayor contenido en sp<sup>2</sup> tendrán que ser también las que mayor índice presenten para la relación  $I(D) / I(G)$ . En la tabla 7 se muestran los resultados obtenidos para las muestras analizadas. Los mayores valores de  $I(D) / I(G)$  se obtienen para las muestras recubiertas con WC:C. El mayor valor se obtiene para la probeta de K-360 con WC:C (0.93), seguido de las muestras vanadis 4 con WC:C (0.91) y la de vancron con WC:C (0.91). Las probetas recubiertas con ta-C obtuvieron unos valores más bajos: TAK01 (0.74), TAV01 (0.71) y TAV01 (0.69). Esto indica que las muestras recubiertas con WC:C tienen una mayor cantidad de capas con enlaces sp<sup>2</sup>.



**Figura 34. Relación I(D) / I(G) de cada probeta.**

La presencia de un pico D es consistente con el espectro de hidrocarburos aromáticos. Por eso, la presencia de un pico D se deberá a los modos de respiración del anillo, mientras que su ausencia significará que no hay anillos. Las muestras recubiertas con ta-C (TAV01, TAK01 y TA401) muestran un pico D menos definido; lo que hace suponer que cuentan con menos anillos aromáticos.

Por último, se debe mencionar que la concentración de  $sp^3$  y la existencia de un pico D (existencia de anillos aromáticos) están relacionados con las propiedades mecánicas que tendrá el material. Las muestras que tengan una mayor concentración de estos enlaces serán las de mayor dureza. Así que, las muestras recubiertas con ta-C (TAV01, TAK01 y TA401) son las que deberán presentar mayores durezas.

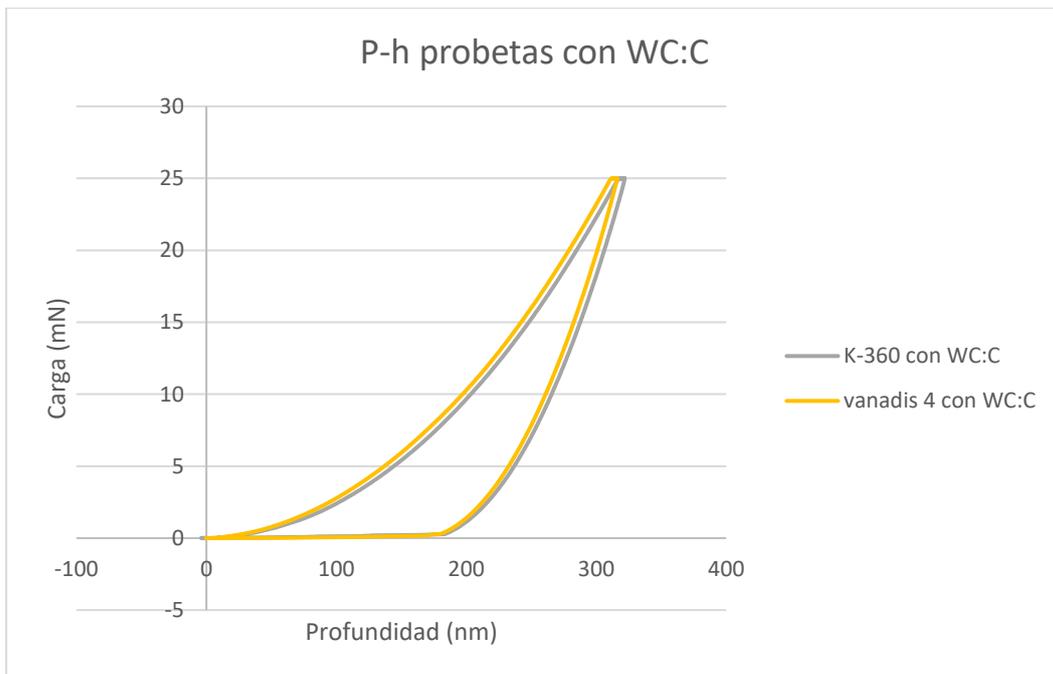
## 5.4.- Nanoindentación

En este apartado se mostrarán y comentarán los resultados obtenidos en los ensayos de nanoindentación. Con estos ensayos se obtiene información de la dureza y también del comportamiento elástico y plástico que presenta el material al ser aplicada una carga contra él; en este caso la de indentación. Los ensayos de indentación se llevaron a cabo sobre 2 probetas de cada recubrimiento para poder asegurar que las mediciones son correctas. Estos ensayos miden la dureza superficial; es decir, la del recubrimiento. Por eso, la dureza medida para las combinaciones acero-recubrimiento con diferentes sustratos, pero mismo recubrimiento, deberían dar el mismo valor de dureza superficial (siempre teniendo en cuenta los posibles desvíos y errores en la medición).

### 5.4.1.- Probetas recubiertas con WC:C

Como ya se ha comentado anteriormente, estos recubrimientos deberían subir considerablemente la dureza superficial de la probeta. La dureza obtenida

para la probeta de K-360 recubierta con WC:C es de 14 GPa, mientras que la obtenida para vanadis-4 es de 15 GPa. Ambos casos mejoran ampliamente la dureza del substrato. Si se observa el módulo de Young es similar en ambos casos, pero al igual que la dureza es algo superior para la muestra de vandis-4. Dado que el módulo de Young es bastante alto en ambas probetas, la relación sobre la resistencia a la deformación plástica ( $H^3/E^2$ ) da valores bastante bajos. Para la de vanadis-4 se obtiene un valor de 0.041, mientras que para K-360 el valor es 0.043.



**Figura 35. Gráfica carga- profundidad (P-h) de las probetas recubiertas con WC:C.**

Ref.	Material	Recubrimiento	Dureza (Gpa)	st. Dev	Moúdo de Young (Gpa)	St. Dev	H3/E2
WCK01	K360	WC-C	14	2	257	22	0,043
WC401	Vanadis4	WC-C	15	2	277	27	0,041

**Tabla 8. Resumen de los resultados de nanoindentación para las probetas recubiertas con WC:C.**

La gráfica de carga y profundidad muestra como los ensayos empiezan en la superficie de las muestras; profundidad de 0 nm, y el indentador va penetrando hasta la carga máxima de 25 mN. Después, en la fase de descarga la carga va disminuyendo hasta 0 mientras que la profundidad no vuelve a su valor inicial, sino que se queda en una profundidad de alrededor de 170 nm. Este comportamiento se debe a la deformación plástica; es decir, la componente de la deformación que es permanente. El comportamiento es prácticamente el mismo para ambas probetas.

### 5.4.2.- Probetas recubiertas con ta-C

El recubrimiento de ta-C es teóricamente el que mayor dureza debe presentar. Si se observan los resultados puede comprobarse como efectivamente las durezas obtenidas son superiores a las de las probetas recubiertas con WC:C. Para la probeta de K-360 con ta-C se obtiene un valor de 24 GPa, superior a los 14 GPa presentados por la recubierta con WC:C. La probeta de vanadis-4 vuelve a presentar una dureza superior a la de K-360, dando un valor de dureza de 26 GPa; también superior a los 15 GPa de la recubierta con WC:C. Los valores de módulo de Young también son superiores a los obtenidos para las recubiertas con WC:C. En este caso se logran valores de 311 GPa para K-360 y 344 GPa para vanadis-4. La relación sobre la resistencia a deformación plástica tiene diferencias con respecto al caso anterior. En este caso, tanto el valor del módulo de Young como la dureza son mayores que en el anterior, pero el aumento en la dureza es mayor. Como consecuencia a ello, el valor de  $H^3/E^2$  es mayor; 0.148 para la probeta de K-360 con ta-C y 0.152 para la de vanadis-4.

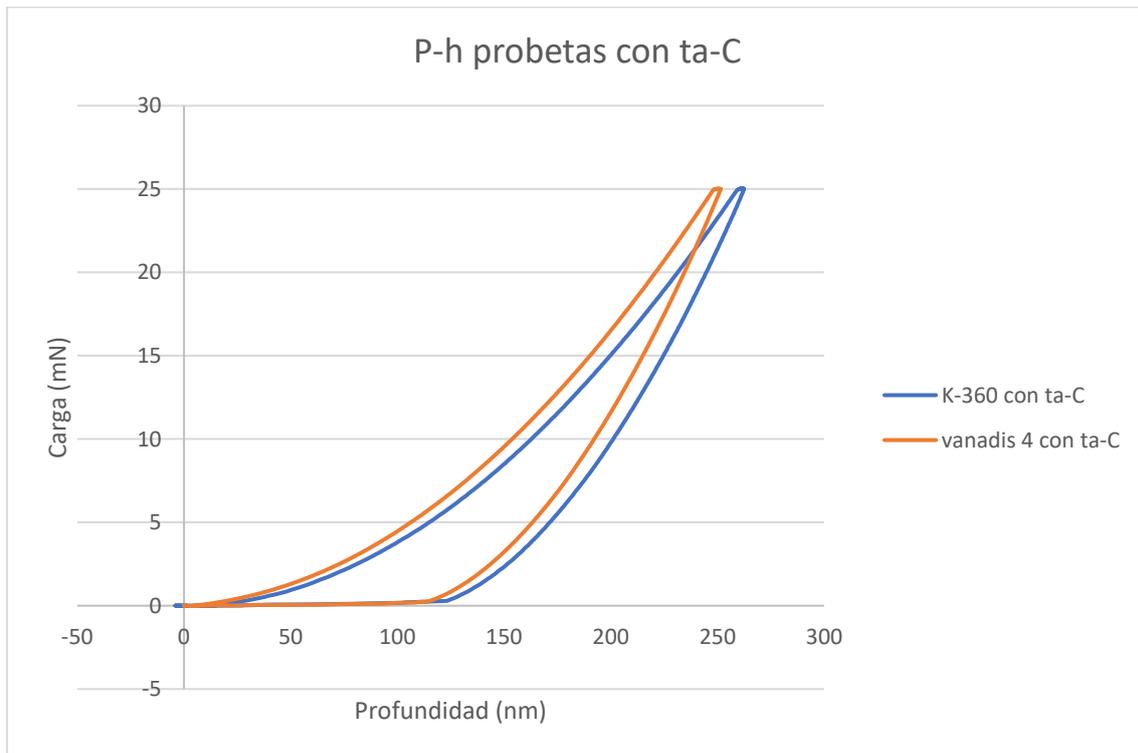


Figura 36. Gráfica carga- profundidad (P-h) de las probetas recubiertas con ta-C.

Ref.	Material	Recubrimiento	Dureza (Gpa)	st. Dev	Módulo de Young (Gpa)	St. Dev	H3/E2
TAK01	K360	ta-C	24	3	311	27	0,148
TA401	Vanadis4	ta-C	26	2	344	30	0,152

Tabla 9. Resumen de los resultados de nanoindentación para las probetas recubiertas con ta-C.

Al igual que en el caso anterior la gráfica de carga y profundidad muestra cómo avanza el indentador a lo largo del ensayo a la vez que aumenta o disminuye la carga y el comportamiento es muy similar para ambos materiales. En este caso la profundidad final es menor y se queda en un valor de alrededor de 115 nm. Esto puede traducirse en una menor deformación plástica en las probetas recubiertas con ta-C.

### 5.4.3.- Resumen y discusión de resultados

Para acabar con este capítulo se recogerán los datos obtenidos para todos los ensayos en la siguiente gráfica y tabla:

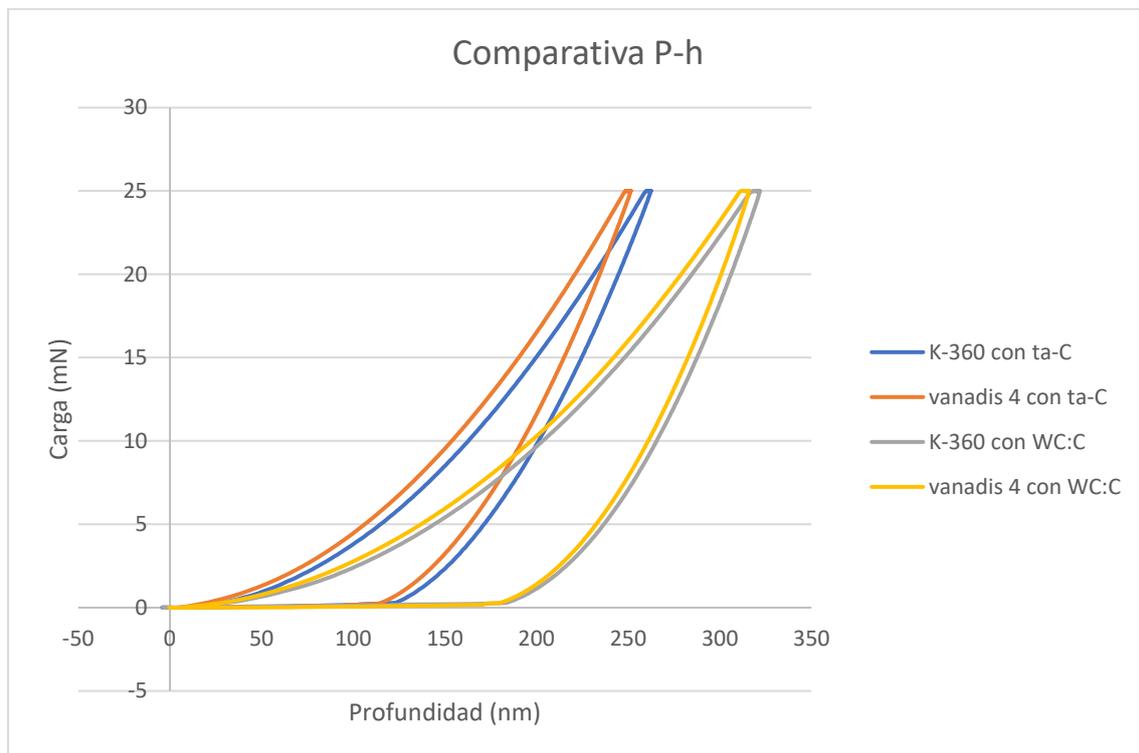


Figura 37. Gráfica carga- profundidad (P-h) de todas probetas ensayadas.

Ref.	Material	Recubrimiento	Dureza (Gpa)	st. Dev	Módulo de Young (Gpa)	St. Dev	H3/E2
TAK01	K360	ta-C	24	3	311	27	0,148
WCK01	K360	WC-C	14	2	257	22	0,043
TA401	Vanadis4	ta-C	26	2	344	30	0,152
WC401	Vanadis4	WC-C	15	2	277	27	0,041

Tabla 10. Resumen de los resultados de nanoindentación obtenidos para todas las probetas.

Como era de esperar y como ya se ha comentado anteriormente, los valores de dureza más altos se obtienen para los recubrimientos DLC de ta-C. El módulo de Young también es superior para las probetas recubiertas con este recubrimiento, y si se observa la dispersión entre los resultados puede decirse

que el a-C se comporta de una manera más similar para los diferentes sustratos que el recubrimientos de WC:C.

De las gráficas de carga-profundidad puede concluirse que el comportamiento para cada combinación de sustrato-recubrimiento es el mismo, lo que fortalece la veracidad de los resultados obtenidos debido a su repetibilidad. Comparando ambos recubrimientos puede decirse que queda claro que las probetas recubiertas con WC:C sufren mayor deformación plástica que las recubiertas con ta-C.

Los valores de la relación  $H^3/E^2$  son menores que los observados en otros estudios, como el realizado por García et al. [77], con valores de 0.15 para el recubrimiento de WC:C y 0.45 para el de ta-C, o en el estudio realizado por Sun et al. [110]; donde se logran valores entre 0.243 y 0.263. Esto indica que a pesar de que ambos recubrimientos presentan grandes valores de dureza, la resistencia a la deformación no será tan grande como la de otros recubrimientos. Las relaciones  $H^3/E^2$  y  $H/E$ ; que relacionan la dureza y el módulo de Young, se consideran indicadores de la resistencia a la deformación plástica en contacto cargado y el índice de elasticidad [111, 112], respectivamente. Por ello, se utilizan para determinar la tenacidad y la resistencia al desgaste de los recubrimientos [111, 113]; ya que, en general, se acepta que es posible ajustar la resistencia al desgaste de un sólido adaptando sus propiedades elastoplásticas, que podrían resumirse en aumentar la dureza o disminuir el módulo elástico [114].  $H^3/E^2$  está relacionado con el límite elástico del material; por lo tanto, se espera que un aumento de  $H^3/E^2$  conduzca a una mejora en la recuperación elástica del recubrimiento (un comportamiento altamente elástico de la capa bajo eventos de contacto), lo que también está relacionado con la tenacidad [112, 115, 116]. Cabe señalar que, diferentes estudios concluyen que parámetros como  $H/E$  y  $H^3/E^2$  son más importantes que la dureza para determinar la buena resistencia al desgaste de un material y destacan la importancia de la tenacidad en diversas aplicaciones tribológicas [111, 112, 113, 117]. Los análisis teóricos y trabajos de investigación han analizado la relación entre el parámetro  $H^3/E^2$  y la resistencia al desgaste, y han demostrado que la resistencia a diversas formas de desgaste se correlaciona con la relación  $H^3/E^2$  [110, 112, 118, 119]. Finalmente, hay que añadir que diferentes investigaciones informaron de que el valor de  $H^3/E^2$  está relacionado con el tamaño de grano de la nanoestructura; de modo que, un tamaño de grano menor y una fracción más alta de límites de fase conducen a valores más altos de  $H^3/E^2$  [112, 113, 120]. De acuerdo con esto, se puede decir que la resistencia a la deformación plástica del recubrimiento de ta-C es mayor que la de WC:C, y que, por lo tanto, la resistencia al desgaste de ta-C también debería ser mayor que la de WC: C.

La dureza; en cambio, es similar a la observada en estudios como los realizados por García et al. [77]; con durezas de 17.57 Gpa para WC:C y 30.65 para ta-C, Sun et al. [110]; con valores de 18.87 GPa, Duminica et al. [121]; dureza de 21-23 GPa o A. Czyzniewski [119]; que logra valores de alrededor de 18,9 Gpa para recubrimientos de W-DLC. En todo caso, queda claro que la

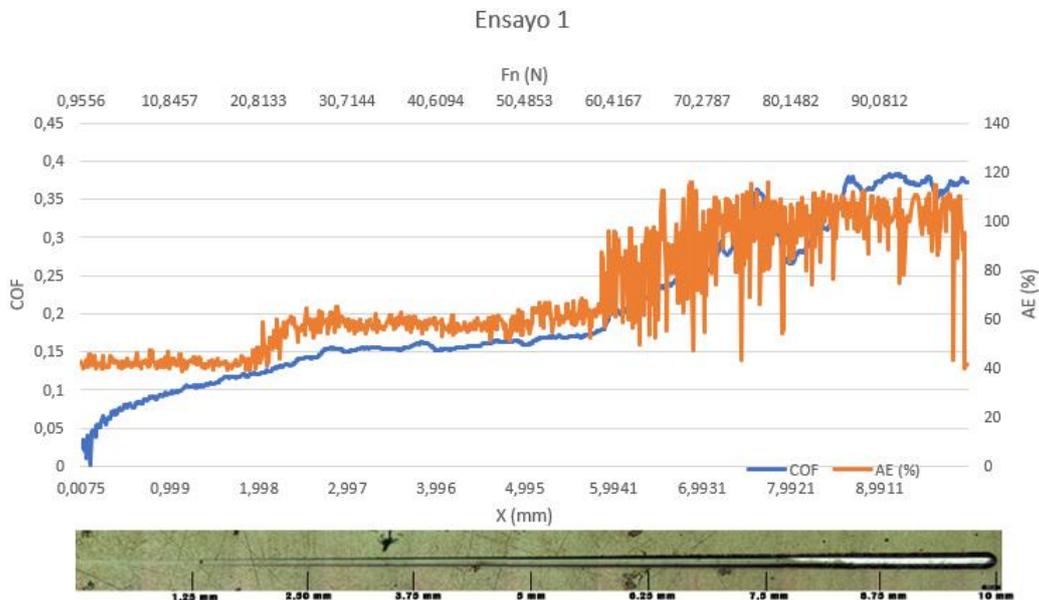
dureza lograda por los recubrimientos de ta-C es muy superior, con valores cercanos a los 30 GPa. También hay que destacar que otros estudios como el de Wang et al. [59] presentan valores de durezas más elevados para recubrimientos DLC; valores de hasta 39.5 GPa, pero, las propiedades tribológicas son considerablemente peores que las logradas en este estudio.

## 5.5.- Scratch test

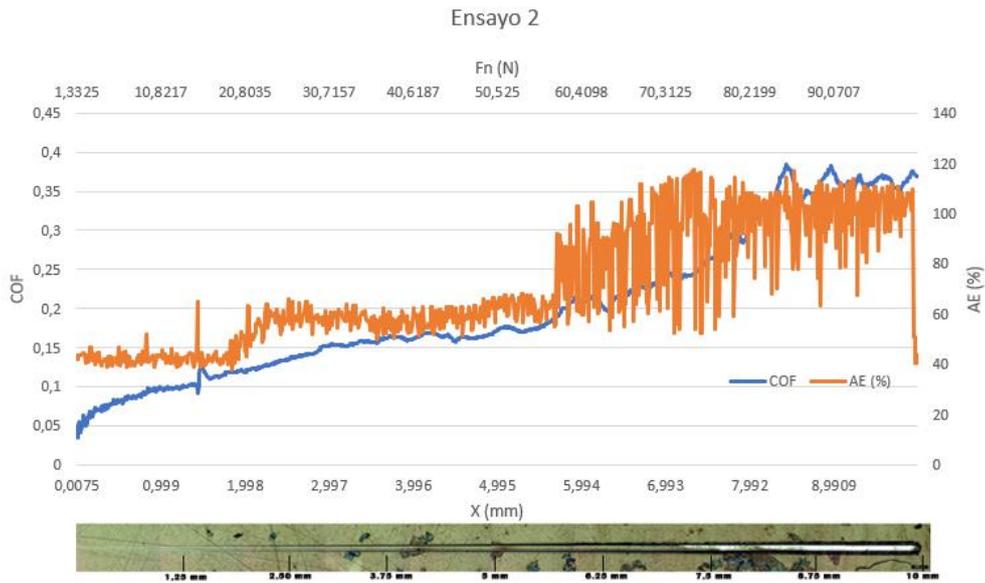
En este capítulo se presentarán los resultados de los ensayos de adherencia “scratch test” realizados sobre las probetas recubiertas. Primero se estudiará el caso de cada combinación substrato-recubrimiento; observando detalladamente tanto las gráficas como las imágenes de las huellas obtenidas de cada ensayo. A cada probeta se le hicieron 2 ensayos de rayado y se obtuvo un valor medio de las cargas críticas. Después se compararán los resultados y se evaluará si se ha logrado la mejora en la adhesión esperada. Para cada probeta se obtendrán las cargas críticas LC1, LC2 y LC3.

### 5.5.1.- Vanadis 4 con WC:C

Las primeras probetas en ser estudiadas serán las que tienen el acero vanadis 4 como substrato. La probeta recubierta con WC:C presentó los siguientes resultados:



**Figura 38. Gráfica resultante del primer scratch test para la probeta de vanadis 4 recubierta con WC:C y su huella.**



**Figura 39. Gráfica resultante del segundo scratch test para la probeta de vanadis 4 recubierta con WC:C y su huella.**

Se han obtenido muy buenos resultados para este recubrimiento; con valores de 19,2 N para LC1 y alrededor de 58.8 N para LC2. La delaminación parcial del recubrimiento se da para un valor de 77.6 N.

Probeta	Lc1 (N)	Lc2 (N)	Lc3 (N)
Vanadis 4 WC:C	19,2 ± 0,4	58,8 ± 1,3	77,6 ± 2,3

**Tabla 11. Resumen de los valores obtenidos para la probeta de vanadis 4 con WC:C.**

### **5.5.2.- Vanadis 4 con ta-C**

El recubrimiento de ta-C presentó peores resultados que el de WC:C; a pesar de que mostró una buena adherencia. Para este recubrimiento no se observa fallo cohesivo (Lc1) y el valor de LC2 se ubica en torno a 25 N; menor que en el caso anterior. Lo mismo ocurre con el valor de LC3; ya que, en este caso se obtiene un valor para la tercera carga crítica de 40.3 N. Como se verá más adelante, este valore de Lc3 es el menor observado en todos los ensayos realizados para las diferentes combinaciones substrato-recubrimiento.



Figura 40. Gráfica resultante del primer scratch test para la probeta de vanadis 4 recubierta con ta-C y su huella.

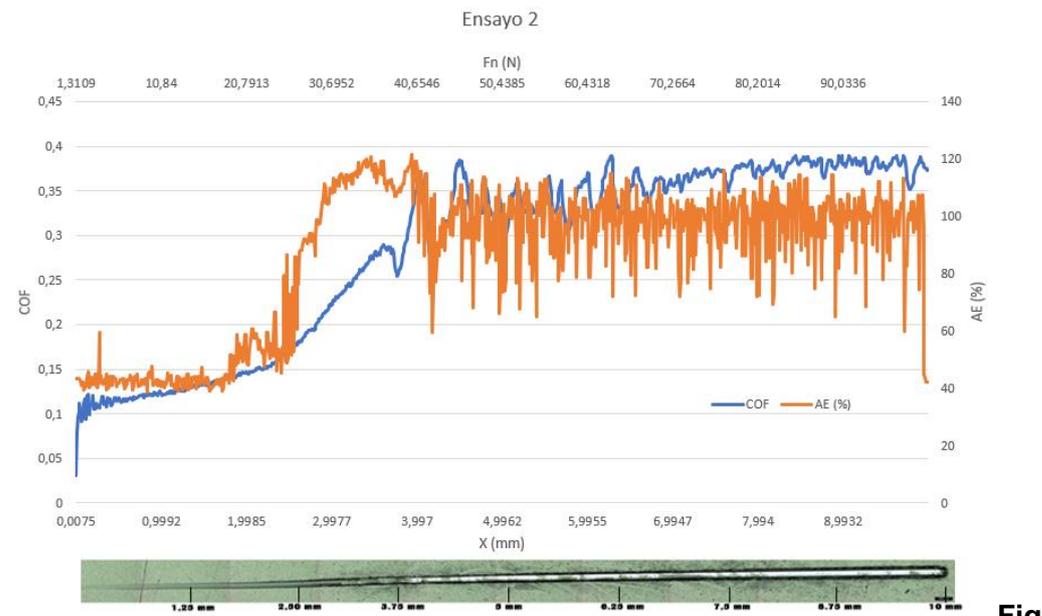


Figura 41. Gráfica resultante del segundo scratch test para la probeta de vanadis 4 recubierta con ta-C y su huella.

Probeta	Lc1 (N)	Lc2 (N)	Lc3 (N)
Vanadis 4 ta-C	-	25,0 ± 3,1	40,3 ± 1,1

Tabla 12. Resumen de los valores obtenidos para la probeta de vanadis 4 con ta-C.

### 5.5.3.- K-360 con WC:C

En este caso se obtienen valores similares que para vanadis 4 con el mismo recubrimiento para las cargas críticas Lc1 y Lc3. Los valores son algo menores que en el caso anterior, pero la mayor diferencia se encuentra en la carga crítica para la aparición del substrato Lc2. Para esta carga el valor baja hasta los 32.9 N, inferior a los más de 50 N obtenidos con vanadis 4.

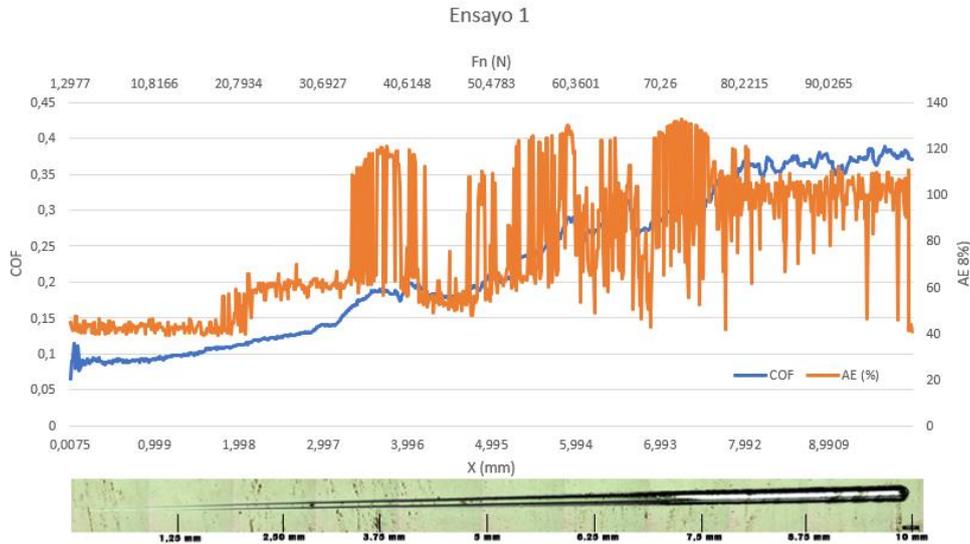


Figura 42. Gráfica resultante del primer scratch test para la probeta de K-360 recubierta con WC:C y su huella.

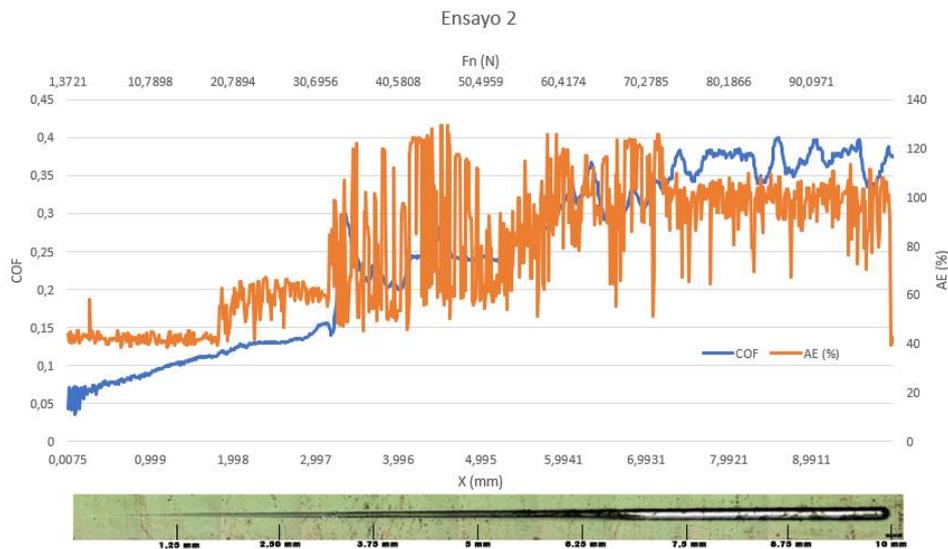


Figura 43. Gráfica resultante del segundo scratch test para la probeta de K-360 recubierta con WC:C y su huella.

Probeta	Lc1 (N)	Lc2 (N)	Lc3 (N)
K-360 WC:C	18,9 ± 0,7	32,9 ± 0,6	73,8 ± 4,0

Tabla 13. Resumen de los valores obtenidos para la probeta de K-360 con WC:C.

### 5.5.4.- K-360 con ta-C

Con el recubrimiento de ta-C ocurre lo contrario que lo observado para el de WC:C. Con este recubrimiento la probeta de K-360 obtiene valores ligeramente superiores a los de los otros 2 sustratos; pudiendo observarse valores de Lc2 de 29.6 N y Lc3 de 50.7 N. Al igual que en el caso de la probeta de vanadis 4 con ta-C, en este caso tampoco se parecía fallo cohesivo (Lc1).



Figura 44. Gráfica resultante del primer scratch test para la probeta de K-360 recubierta con ta-C y su huella.



Figura 45. Gráfica resultante del segundo scratch test para la probeta de K-360 recubierta con ta-C y su huella.

Probeta	Lc1 (N)	Lc2 (N)	Lc3 (N)
K-360 ta-C	-	29,6 ± 2,5	50,7 ± 3,7

Tabla 14. Resumen de los valores obtenidos para la probeta de K-360 con ta-C.

### 5.5.5.- Vancron con WC:C

Los valores obtenidos para la probeta de vancron recubierta con WC:C son muy similares a los obtenidos para la de vanadis 4. En este caso la carga Lc2 es ligeramente superior (59.8 N), pero la carga crítica Lc3 es algo menor; 77,1 N. En todo caso, mejora los resultados de la probeta que tiene K-360 como sustrato.



Figura 46. Gráfica resultante del primer scratch test para la probeta de vancron recubierta con WC:C y su huella.



Figura 47. Gráfica resultante del segundo scratch test para la probeta de vancron recubierta con WC:C y su huella.

Probeta	Lc1 (N)	Lc2 (N)	Lc3 (N)
Vancron WC:C	19,0 ± 2,1	59,8 ± 0,7	77,1 ± 3,9

Tabla 15. Resumen de los valores obtenidos para la probeta de vancron con WC:C.

### 5.5.6.- Vancron con ta-C

Para esta última probeta se observan valores muy similares que para las otras 2 recubiertas con ta-C. La carga crítica Lc2 es similar, pero algo menor que en los otros casos (24.4 N); mientras que Lc3 es prácticamente igual que en el caso de K-360; que presentaba los mejores valores con este recubrimiento.

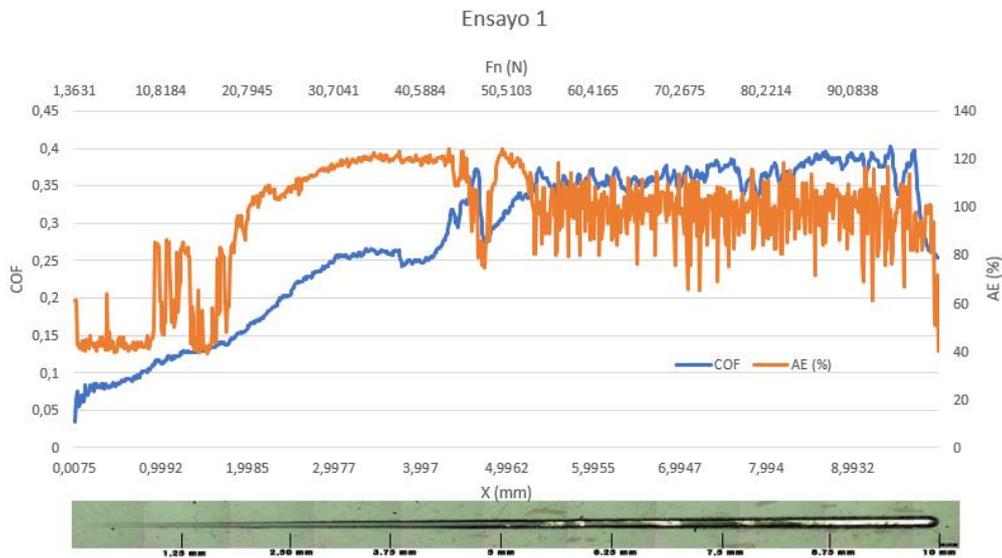


Figura 48. Gráfica resultante del primer scratch test para la probeta de vancron recubierta con ta-C y su huella.



**Figura 49. Gráfica resultante del segundo scratch test para la probeta de vancron recubierta con ta-C y su huella.**

Probeta	Lc1 (N)	Lc2 (N)	Lc3 (N)
Vancron ta-C	-	24,4 ± 4,2	50,4 ± 5,4

**Tabla 16. Resumen de los valores obtenidos para la probeta de vancron con ta-C.**

### **5.5.7.- Resumen y discusión de resultados**

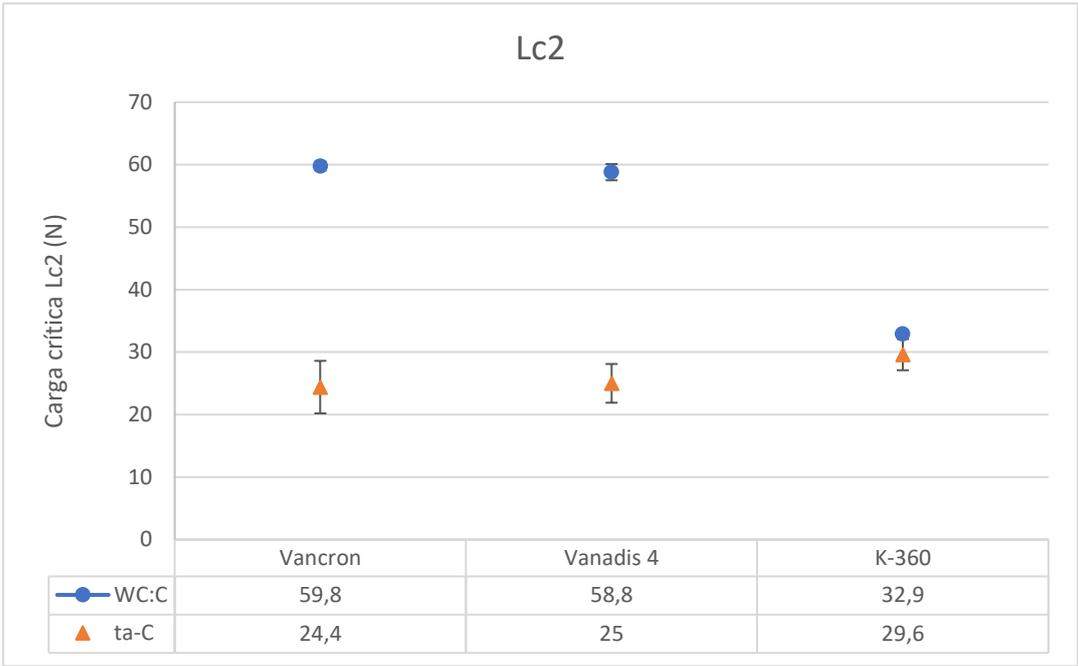
Para acabar con este capítulo a continuación se mostrará un resumen de los valores obtenidos de cada carga crítica para cada probeta.

Referencia	Substrato	Recubrimiento	Lc1 (N)	Lc2 (N)	Lc3 (N)
WCV01	Vancron	WC:C	19,0 ± 2,1	59,8 ± 0,7	77,1 ± 3,9
WC401	Vanadis 4	WC:C	19,2 ± 0,4	58,8 ± 1,3	77,6 ± 2,3
WCK01	K-360	WC:C	18,9 ± 0,7	32,9 ± 0,6	73,8 ± 4,0
TAV01	Vancron	ta-C	-	24,4 ± 4,2	50,4 ± 5,4
TA401	Vanadis 4	ta-C	-	25,0 ± 3,1	40,3 ± 1,1
TAK01	K-360	ta-C	-	29,6 ± 2,5	50,7 ± 3,7

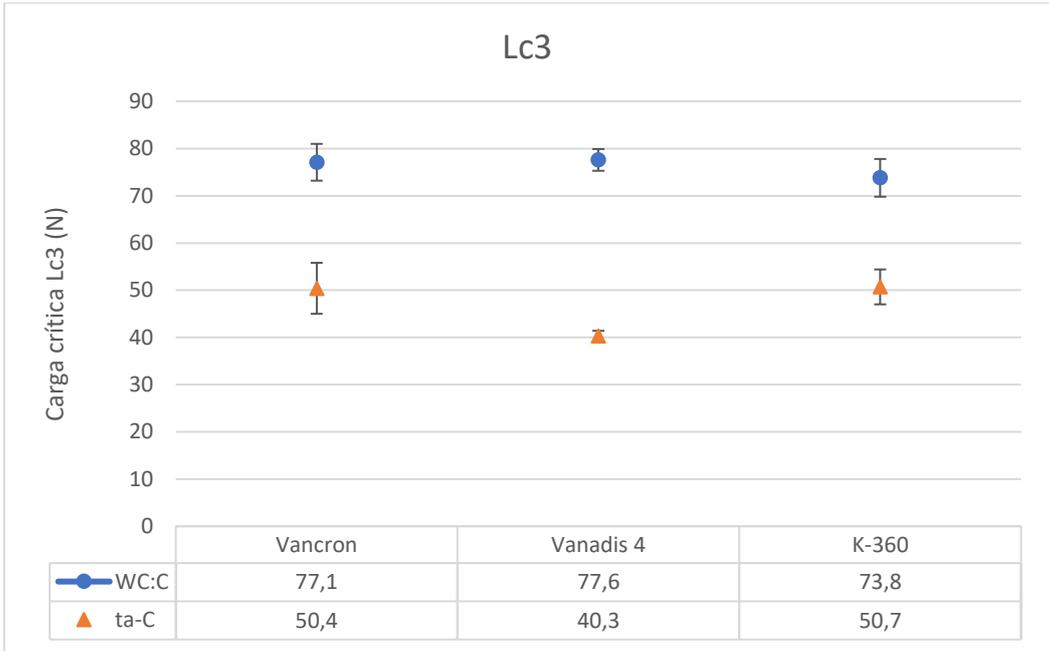
**Tabla 17. Resumen de los valores de las cargas críticas obtenidas para cada probeta.**

Como ya se ha comentado anteriormente, todas las probetas muestran una muy buena adherencia con el substrato; mejorando la que se obtiene con recubrimientos DLC depositados mediante métodos PVD convencionales [121 y 122].

También se han realizado gráficas comparativas de los resultados de las cargas críticas Lc2 y Lc3; por ser las más representativas. En ellas puede verse las diferencias entre los diferentes recubrimientos y entre los substratos.



**Figura 50. Comparativa de los valores de Lc2 obtenidos para cada probeta.**



**Figura 51. Comparativa de los valores de Lc3 obtenidos para cada probeta.**

Las probetas recubiertas con WC:C obtienen valores tanto de Lc2 como de Lc3 superiores a los de ta-C. Este resultado era de esperar; ya que, con la adición de W se pretendía incrementar la adherencia del recubrimiento [77]. Si se comparan los resultados obtenidos para los diferentes sustratos, puede observarse que con el recubrimiento de WC:C las probetas de vanadis 4 y vancron presentan valores de Lc2 y Lc3 prácticamente iguales; más aún si se tiene en cuenta la desviación estándar de ambas. La probeta de K-360 es la que tiene peores resultados en este caso; especialmente para la carga crítica Lc2, lo que indica que ha sido la primera en sufrir un fallo adhesivo. En el caso del

recubrimiento de ta-C los resultados son diferentes y, además, ninguna presenta fallo cohesivo. Los valores obtenidos de Lc2 muestran cómo el comportamiento de los 3 sustratos es muy similar con este recubrimiento, pudiendo observarse diferencias muy pequeñas entre los 3. Estos valores muestran que la adherencia es buena, pero al no ser tan altos como en el caso de WC:C es difícil poder apreciar diferencias claras entre los diferentes materiales de referencia.

Los resultados obtenidos en este estudio son superiores a los observados en otros estudios realizados sobre recubrimientos DLC. En el estudio sobre este mismo tipo de recubrimientos sobre acero 1.2379 realizado por García et al. [77], se observan valores de Lc2 y Lc3 de 18.86 N y 49.39 N, respectivamente, para el caso de ta-C y 40.87 N y 57.89 N para WC:C. Estos resultados son similares a los obtenidos en este trabajo, pero en este se logran valores más altos para ambas cargas críticas. Otros estudios como el realizado por Duminca et al. [121] muestran valores de 35 N para Lc3 y el realizado por Kuptsov et al. [122] muestra resultados de carga máxima de 20 N para probetas de titanio recubiertas con un recubrimiento doble de WC/a-C. Kasiorowski et al. [123] estudiaron la adherencia de recubrimientos DLC utilizando 3 técnicas diferentes y aceros nitrurados y no nitrurados, obteniendo unos valores máximos de Lc2 y Lc3 de 25 N y 55 N para el caso de las probetas nitruradas y recubiertas utilizando la técnica HIPIMS.

Otros estudios lograron obtener valores de las cargas críticas iguales o superiores a los logrados para este estudio; pero, presentan peores propiedades tribológicas y mecánicas. Este es el caso; por ejemplo, del trabajo de An et al. [124], donde utilizan el voltaje de polarización pulsado de kV para depositar las capas de DLC sobre aceros rápidos con intercapas de Cr/CrC<sub>x</sub>/CrC, tratando así de incrementar la adhesión de las capas de DLC con el sustrato. Con esta técnica logran valores de Lc3 máximos de 76 N; es decir, prácticamente el mismo valor que los obtenidos en este estudio. Para el resto de las propiedades, como la dureza o la resistencia al desgaste; en cambio, logran peores resultados que los logrados en este estudio (como se verá más adelante). El estudio realizado por Andrej Czyzniewski [119]; que tiene como objetivo mejorar la adherencia de recubrimientos W-DLC sobre aceros rápidos y carburos cementados utilizando magnetron sputtering reactivo y pulsado, presenta unos valores de Lc2 similares a los de este trabajo y superiores en el caso de Lc3. En el caso de las probetas que tienen acero rápido como sustrato, obtienen valores de 54-56 N para Lc2 y de alrededor de 90 N para Lc3. Para las de carburos cementados; en cambio, los valores son mayores; alrededor de 100 N para Lc2 y hasta 128 N para Lc3. La dureza y el coeficiente de desgaste obtenido en ese estudio son similares a los obtenidos para este estudio con el recubrimiento de WC:C, pero superiores a los logrados para las probetas de ta-C.

## 5.6.- Tribología

En este capítulo se mostrarán y estudiarán los resultados obtenidos en los ensayos de fricción y desgaste realizados con el tribómetro Pin on disc de la Universidad Pública de Navarra. De estos ensayos se obtiene el coeficiente de fricción de la muestra ensayada en unas condiciones determinadas; y, después, se calculan tanto el volumen de desgaste como el coeficiente de desgaste. Para realizar estos cálculos se han utilizado dos métodos diferentes. Primero se observaron los surcos de cada probeta mediante microscopía óptica con un objetivo de amplificación 2.5X/0.08; obteniendo el valor del ancho del surco de cada ensayo en 3 zonas diferentes de la probeta. Con estos valores se aplicaron las fórmulas descritas en el estándar ASTM G99 y se obtuvieron los valores del volumen de desgaste y del coeficiente de desgaste. Después, se calculó el volumen de desgaste utilizando microscopía confocal y con el valor obtenido se calculó el coeficiente de desgaste.



**Figura 52. Probeta ensayada con 3 zonas de medida seleccionadas.**

En el caso de la microscopía confocal se utilizaron diferentes objetivos en función del tamaño del surco. En algunos casos los objetivos de 5x/0.15 A o 10x/0.30 A eran suficientes, pero para los surcos de menor tamaño fue necesario utilizar un objetivo de mayor aumento; el de 20x/0.45 A. Para determinar con mayor claridad que zonas del surco corresponden al mismo y cuales eran simplemente zonas afectadas por el ensayo, se observó el perfil de profundidad de los surcos. Además, para algunos surcos fue necesario cambiar la visualización de los colores a blanco y negro para poder diferenciar con claridad el surco. Esto ocurrió en las probetas en las que hubo muy poco desgaste; donde la diferencia de profundidad entre la superficie y el surco era muy pequeña y por tanto los colores muy similares.

Las fórmulas utilizadas para calcular los valores de volumen de desgaste y coeficiente de desgaste son las mismas que se han mencionado y comentado en el capítulo 4. En este apartado se vuelven a mostrar para tenerlas presentes:

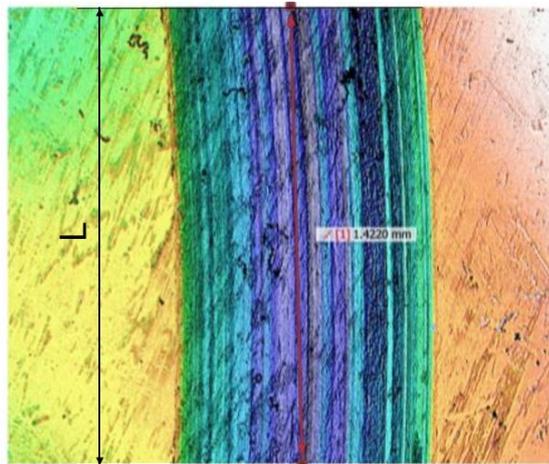
$$V_{\text{perdido}} (\text{m}^3) = \frac{\pi \times (\text{radio de ensayo}) \times (\text{ancho del surco})^3}{6 \times (\text{radio esfera del pin})} \quad (10)$$

$$k = \frac{V_{perdido}}{2 \times \pi \times R \times N \times P} \quad (11)$$

En el caso de la microscopía confocal es necesario utilizar otra fórmula para obtener el valor del volumen perdido para todo el surco de cada ensayo. Al realizar la medición del volumen perdido directamente del microscopio se obtiene el valor para la zona visualizada con el confocal. Por eso es necesario extrapolar esa medición a todo el surco. Esta extrapolación se realiza aplicando la fórmula descrita en el capítulo 4; que para recordar se vuelve a mostrar:

$$\frac{V_{perdido\ confocal} (m^3)}{longitud\ surco\ confocal (m)} \times 2 \times \pi \times r (m) = V_{perdido\ total} (m^3) \quad (12)$$

V perdido confocal hace referencia al volumen perdido calculado directamente con el microscopio; es decir, el volumen en la zona observada. La longitud del surco confocal por su parte hace referencia a la longitud del fragmento de surco que se mide en el confocal. Por último, r hace referencia al radio del ensayo. De este modo es posible extrapolar el volumen calculado en una zona concreta a todo el surco.



**Figura 53. Ejemplo de medida de L para un fragmento del surco de uno de los ensayos.**

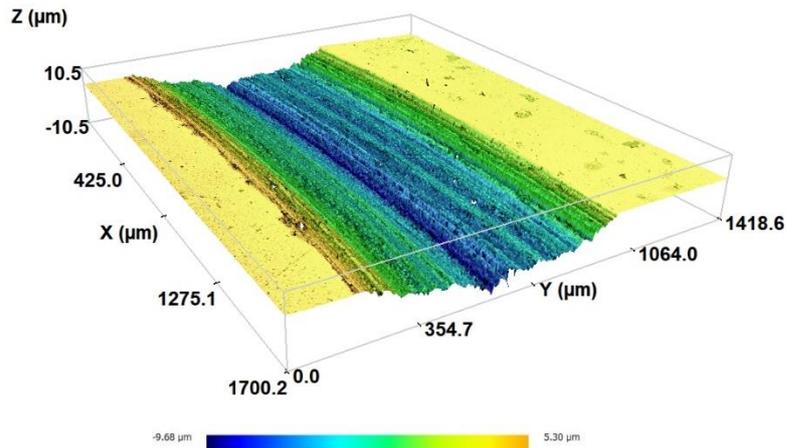
Estos ensayos sirven para caracterizar tribológicamente las probetas del estudio y poder comparar las propiedades de los diferentes recubrimientos y como mejoran las del substrato. Las condiciones de ensayo han sido las mismas para todas las muestras y se ha escogido una configuración que puede verse en otros estudios con recubrimientos tribológicos [77]. Los ensayos se realizaron sin lubricación y bajo las siguientes condiciones:

Carga	Nº revoluciones	Velocidad	Material del pin	Diámetro pin	Radios ensayados
40 N	20000	200 rpm	Alúmina	6 mm	8, 10 y 12 mm

**Tabla 18. Parámetros de ensayo.**

Estas condiciones de carga y diámetro de bola suponen una presión de contacto Hertziana de 2.6 GPa. En el caso de los ensayos con radios 8 y 10 de la probeta de K-360 sin recubrir los ensayos se pararon en 4000 y 6000





**Figura 55. Imagen obtenida del surco correspondiente al ensayo de radio 8 mm para la probeta de vanadis-4 sin recubrir.**

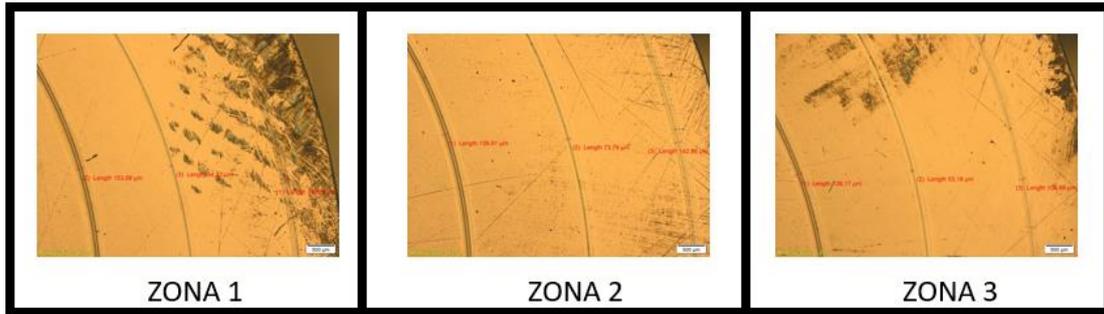
Con los valores obtenidos mediante confocal se calcula el volumen perdido en cada zona observada y después se extrapola el valor utilizando la fórmula que se ha comentado anteriormente (apéndice A, tabla A2). Por último, se calcula el coeficiente de desgaste. Con este método los valores obtenidos son de alrededor a  $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^3$  para el volumen perdido y de  $3.5 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$  para el coeficiente de desgaste.

Una vez vistos los resultados para la muestra de vanadis-4 sin recubrir, llega el momento de empezar a ver como varían los resultados con los diferentes recubrimientos. El primero caso en ser analizado es el del **recubrimiento de WC:C**. Al igual que en el caso anterior lo primero será observar los resultados del ensayo de fricción (apéndice A, figuras A6-A8).

En este caso la dispersión de los resultados es mayor que en el caso anterior. Puede verse como claramente el coeficiente de fricción baja considerablemente con respecto al de la probeta sin recubrir; pero, no es fácil decir que valor de coeficiente de fricción se obtiene para esta probeta. En el ensayo con radio 8 mm el valor del coeficiente de fricción se sitúa cercano a 0,1; en los otros ensayos este valor sube ligeramente, hasta los 0.12 para radio 10 mm y cerca de 0.2 en el caso del ensayo de radio 12 mm. Por tanto, podría decirse que el coeficiente de fricción está entre 0.1-0.2, lo que deja claro la mejora de la resistencia a la fricción al utilizar este recubrimiento.

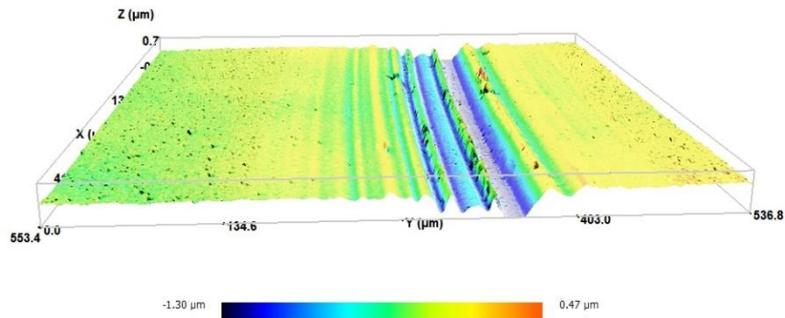
Las imágenes obtenidas por microscopía óptica son las mostradas a continuación. En ellas puede verse los surcos de estos ensayos.





**Figura 58. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica para la muestra de vanadis-4 con ta-C en 3 zonas diferentes.**

Los cálculos con ambos métodos se realizan de la misma manera y se obtienen valores tanto del volumen perdido como del coeficiente de desgaste menores que en el caso del recubrimiento de WC:C (apéndice A, tablas A5 y A6).



**Figura 59. Imagen obtenida del surco correspondiente al ensayo de radio 8 mm para la probeta de vanadis-4 con ta-C.**

Las siguientes tablas resumen los valores de coeficiente de fricción, volumen perdido y coeficiente de desgaste obtenidos para las distintas probetas de vanadis-4 calculadas con los diferentes métodos.

Coeficiente de fricción			
Radio	Vanadis 4	Vanadis 4 WC:C	Vanadis 4 ta-C
R8	0,75	0,09	0,06
R10	0,67	0,14	0,01
R12	-	0,23	0,13
<b>Valor medio</b>	<b>0,71</b>	<b>0,15</b>	<b>0,07</b>

**Tabla 19. Valores de coeficiente de fricción obtenidos para cada ensayo y valor medio para cada probeta de vanadis-4.**

Volumen perdido (m3)							
Confocal				ASTM G99			
Radio	Vanadis 4	Vanadis 4 WC:C	Vanadis 4 ta-C	Radio	Vanadis 4	Vanadis 4 WC:C	Vanadis 4 ta-C
R8	1,30E-10	2,22E-11	2,40E-12	R8	6,67E-10	8,89E-11	4,20E-12
R10	1,99E-10	4,26E-11	2,61E-12	R10	8,79E-10	1,64E-10	4,15E-13
R12	-	3,85E-11	2,97E-12	R12	-	9,60E-11	6,18E-12

**Tabla 20. Resumen de los valores de volumen perdido obtenidos mediante confocal y el estándar ASTM G99 para las diferentes probetas de vanadis-4 recubierto y sin recubrir.**

Coeficiente de desgaste (m3/Nm)							
Confocal				ASTM G99			
Radio	Vanadis 4	Vanadis 4 WC:C	Vanadis 4 ta-C	Radio	Vanadis 4	Vanadis 4 WC:C	Vanadis 4 ta-C
R8	3,28E-15	5,52E-16	5,96E-17	R8	1,66E-14	2,21E-15	1,04E-16
R10	3,95E-15	8,47E-16	5,20E-17	R10	1,75E-14	3,25E-15	8,25E-18
R12	-	6,38E-16	4,93E-17	R12	-	1,59E-15	1,02E-16

**Tabla 21. Resumen de los valores de coeficiente de desgaste obtenidos mediante confocal y el estándar ASTM G99 para las diferentes probetas de vanadis-4 recubierto y sin recubrir.**



**Figura 60. Probetas de vanadis-4 después de los ensayos. De izquierda a derecha: vanadis-4 sin recubrir, vanadis-4 con WC:C y vanadis-4 con ta-C.**

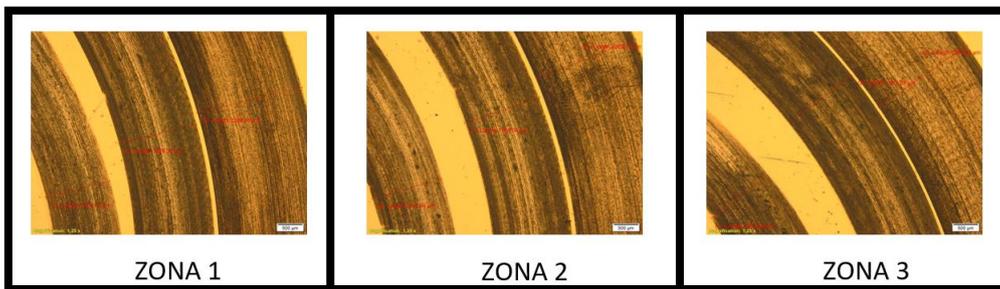
Como conclusión de este resumen puede decirse que la probeta que muestra menor coeficiente de fricción es también la que muestra mayor resistencia al desgaste; y es la recubierta con ta-C. Por otro lado, también puede verse como los cálculos realizados con los anchos de surco tienen un orden de magnitud de diferencia con respecto a los calculados mediante microscopía confocal. Como ya se comentó anteriormente esto es debido a que las medidas del ancho del surco pueden contener errores; ya que, estos cálculos no contemplan la forma real del surco, sino que suponen el surco generado por una forma esférica perfecta. La imagen de las probetas también muestra como los surcos de la probeta sin recubrir son a primera vista los de mayor tamaño y que los de la probeta recubierta con ta-C; en cambio, son difíciles de apreciar debido a su pequeño tamaño.

### 5.6.2.- K-360

Ahora se comenzará a estudiar los resultados obtenidos para el siguiente material; el acero de herramientas K-360. El modo de trabajar ha sido el mismo que en los otros casos; por eso, lo primero será hablar de los resultados del coeficiente de fricción (apéndice B, figuras B1-B3).

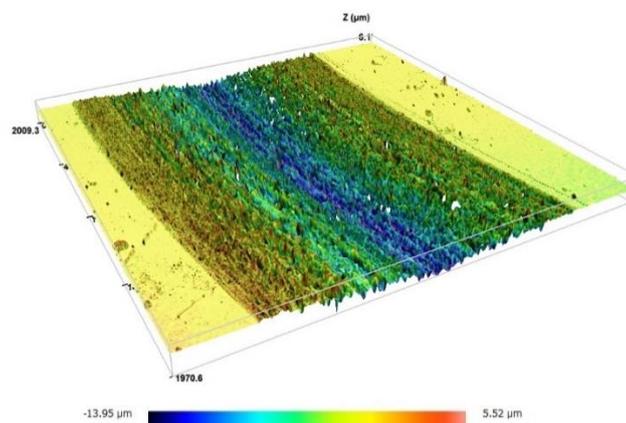
En este caso, el coeficiente de fricción podría ubicarse entre 0.65 y 0.75; ya que, hay diferencias entre los ensayos realizados con diferentes radios. El resultado es similar al obtenido para los ensayos realizados con vanadis-4 sin recubrir.

Una vez comentados los resultados de las gráficas del coeficiente de fricción, se mostrarán las imágenes y anchos de surco obtenidos mediante microscopía óptica:



**Figura 61. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica para la muestra de K-360 sin recubrir en 3 zonas diferentes.**

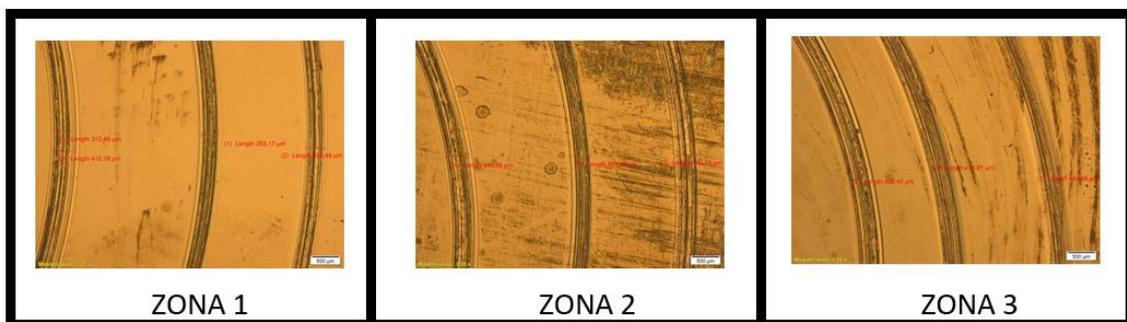
Con los valores obtenidos para los anchos de surco se calculan el volumen perdido y el coeficiente de desgaste siguiendo el estándar ASTM G99 y directamente mediante confocal (apéndice B, tablas B1 y B2). A pesar de que el valor del coeficiente de fricción era similar al del caso de la probeta de vanadis-4 sin recubrir, el tamaño de los anchos de surco y los valores calculados de volumen perdido y coeficiente de desgaste muestran un peor comportamiento al desgaste.



**Figura 62. Imagen obtenida del surco correspondiente al ensayo de radio 8 mm para la probeta de K-360 sin recubrir.**

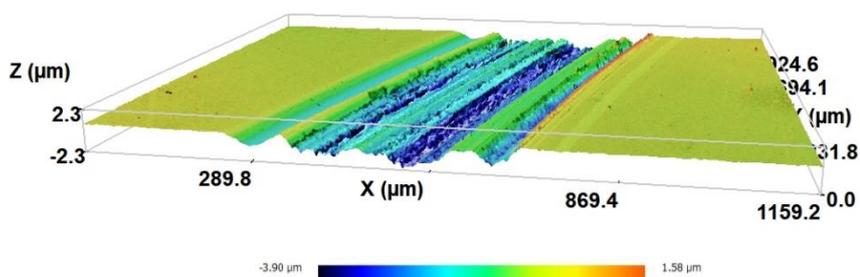
Los resultados obtenidos mediante confocal son consistentes con los obtenidos por microscopía óptica. Al igual que en los cálculos con vanadis-4 hay una diferencia de aproximadamente un orden de magnitud entre ambos cálculos. Mediante el estándar ASTM G99 se obtienen resultados de alrededor a  $5 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{Nm}$  para el coeficiente de desgaste y mediante confocal de alrededor a  $1 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{Nm}$ .

Una vez estudiados los resultados obtenidos para la probeta de referencia de K-360 se evaluarán los obtenidos para la muestra recubierta con WC:C. Las gráficas del coeficiente de fricción derivadas de los ensayos en el tribómetro se muestran que valor del coeficiente de fricción es mucho menor que el obtenido en los ensayos realizados sobre el sustrato sin recubrir. En este caso se obtienen valores de 0.07-0.18, a diferencia de los 0.65-0.75 obtenidos para la muestra sin recubrir (apéndice B, figuras B8-B10).



**Figura 63. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica para la muestra de K-360 con WC:C en 3 zonas diferentes.**

Los valores obtenidos de volumen perdido y coeficiente de desgaste muestran claramente una mejora de la resistencia al desgaste con respecto al sustrato sin recubrir, y son similares a los obtenidos para la probeta de vanadis-4 recubierta con el mismo recubrimiento. En este caso para el volumen perdido se obtienen valores cercanos a  $1 \times 10^{-10} \text{ m}^3$  con el ancho del surco y alrededor a  $4 \times 10^{-11} \text{ m}^3$  para los cálculos con confocal. El coeficiente de desgaste presenta valores del orden de  $10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$  y  $10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$  para el coeficiente de desgaste calculado con el estándar ASTM G99 y confocal, respectivamente (apéndice B, tablas B3 y B4).

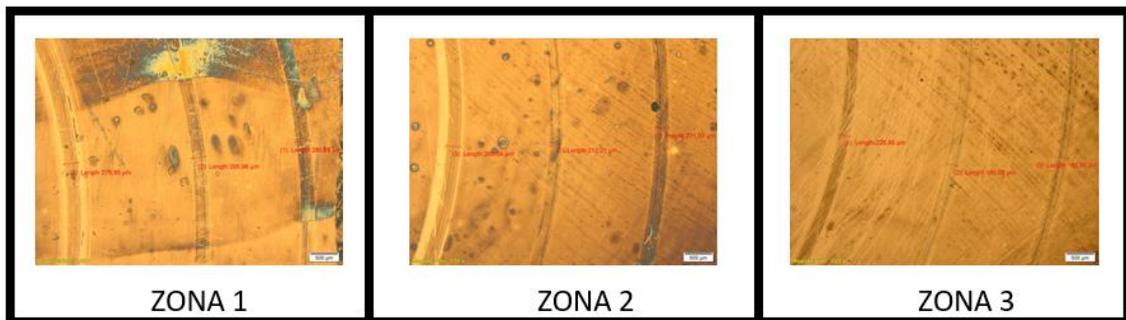


**Figura 64. Imagen obtenida del surco correspondiente al ensayo de radio 8 mm para la probeta de K-360 con WC:C.**

Para finalizar con las probetas de K-360, se observarán los resultados de la probeta recubierta con ta-C; comenzando con los coeficientes de fricción (apéndice B, figuras B15-B17).

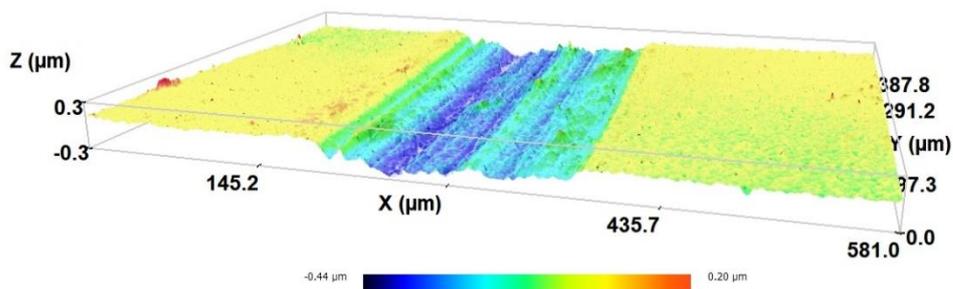
A pesar de que el coeficiente de fricción vuelve a ser menor que el logrado tanto para el sustrato como para la muestra recubierta con WC:C, en este caso es ligeramente mayor que el valor logrado para los ensayos de vanadis-4; ya que el valor es de alrededor a 0.1.

Los valores de volumen perdido y coeficiente de desgaste se obtienen de la misma manera (apéndice B, tablas B5 y B6). Los cálculos de volumen perdido en este caso dan unos valores de entre  $2 \times 10^{-12} \text{ m}^3$  y  $4.5 \times 10^{-12} \text{ m}^3$  para las medidas de confocal y de alrededor de  $2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^3$  para las medidas según el estándar ASTM G99. El coeficiente de desgaste por su parte presenta valores del orden de  $10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$  para las medidas confocal y  $10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$  según el estándar.



**Figura 65. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica para la muestra de K-360 con ta-C en 3 zonas diferentes.**

El orden de magnitud es consistente con el resto de los resultados obtenidos para esta probeta. Además, son valores similares a los obtenidos para el caso de la probeta de vanadis-4 recubierta con el mismo recubrimiento ta-C.



**Figura 66. Imagen obtenida del surco correspondiente al ensayo de radio 8 mm para la probeta de K-360 con ta-C.**

Para acabar con los resultados de las probetas de K-360 se resumirán los datos de todos los ensayos y cálculos en las siguientes tablas:

Coeficiente de fricción			
Radio	K-360	K-360 WC:C	K-360 ta-C
R8	0,725	0,09	0,08
R10	0,794	0,18	0,17
R12	0,656	0,07	0,07
Valor medio	0,760	0,112	0,105

Tabla 22. Valores de coeficiente de fricción obtenidos para cada ensayo y valor medio para cada probeta de K-360.

Volumen perdido (m3)							
Confocal				ASTM G99			
Radio	K-360	K-360 WC:C	K-360 ta-C	Radio	K-360	K-360 WC:C	K-360 ta-C
R8	8,49E-11	3,25E-11	2,46E-12	R8	4,35E-09	1,02E-10	2,45E-11
R10	1,41E-10	4,50E-11	3,29E-12	R10	7,89E-09	9,37E-11	2,03E-11
R12	1,17E-09	3,20E-11	4,54E-12	R12	2,41E-08	1,39E-10	3,46E-11

Tabla 23. Resumen de los valores de volumen perdido obtenidos mediante confocal y el estándar ASTM G99 para las diferentes probetas de k-360 recubierto y sin recubrir.

Coeficiente de desgaste (m3/Nm)							
Confocal				ASTM G99			
Radio	K-360	K-360 WC:C	K-360 ta-C	Radio	K-360	K-360 WC:C	K-360 ta-C
R8	1,06E-14	8,08E-16	6,11E-17	R8	5,40E-13	2,54E-15	6,10E-16
R10	9,32E-15	8,94E-16	6,55E-17	R10	5,23E-13	1,86E-15	4,03E-16
R12	1,94E-14	5,31E-16	7,52E-17	R12	3,99E-13	2,31E-15	5,74E-16

Tabla 24. Resumen de los valores de coeficiente de desgaste obtenidos mediante confocal y el estándar ASTM G99 para las diferentes probetas de k-360 recubierto y sin recubrir.



Figura 67. Probetas de K-360 después de los ensayos. De izquierda a derecha: K-360 sin recubrir, K-360 con WC:C y K-360 con ta-C.

De estas tablas puede decirse brevemente que al igual que se observó anteriormente para las probetas de vanadis-4, la mayor resistencia tanto a fricción como a desgaste las muestra la probeta recubierta con ta-C. Por otro lado, se vuelve a ver una diferencia de aproximadamente un orden de magnitud entre los cálculos realizados con los anchos de los surcos y los realizados directamente con el volumen perdido calculado con el confocal. Al igual que en el caso de vanadis-4, si se observan las imágenes de las probetas ensayadas

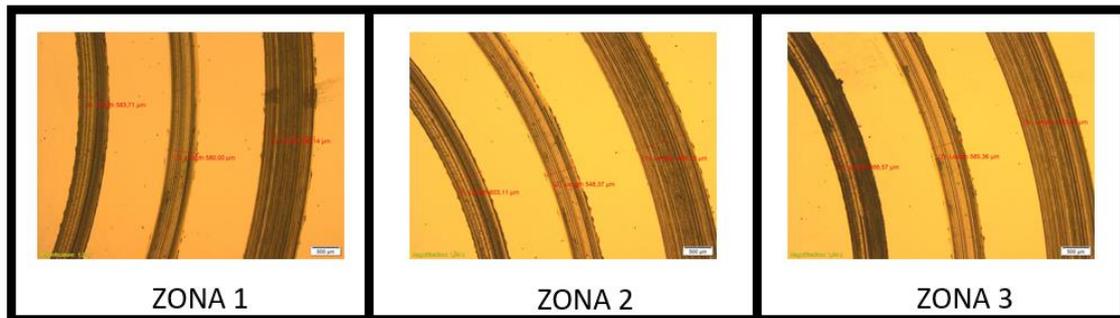
los surcos de la probeta sin recubrir son los de mayor tamaño, seguidos de los de la muestra con WC:C.

### **5.6.3.- Vancron**

El último material estudiado es el acero pulvimetalúrgico vancron. Al igual que en los casos anteriores primero se estudiarán los resultados de los ensayos realizados sobre la probeta sin recubrir y después se pasará a las probetas recubiertas con WC:C y ta-C. Para empezar, se comentarán los resultados de las gráficas del coeficiente de fricción.

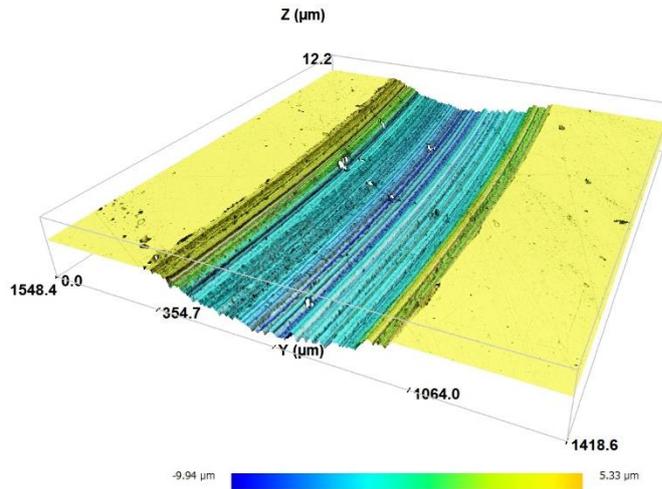
El valor obtenido para el coeficiente de fricción es ligeramente inferior que el obtenido para los otros dos sustratos. En los casos anteriores el valor era algo superior a 0.7, en este caso es ligeramente inferior (apéndice C, figuras C1-C3).

Las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica muestran los surcos y los anchos de surco medidos en cada uno de ellos.



**Figura 68. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica para la muestra de vancron sin recubrir en 3 zonas diferentes.**

Los cálculos de volumen perdido y coeficiente de desgaste obtenidos para esta probeta son similares a los casos anteriores de las muestras sin recubrir (apéndice C, tablas C1 y C2). Los resultados vuelven a mostrar una tendencia similar a las probetas sin recubrir de los otros 2 sustratos y los valores mantienen aproximadamente el mismo orden de magnitud.



**Figura 69. Imagen obtenida del surco correspondiente al ensayo de radio 8 mm para la probeta de vancron sin recubrir.**

Después de examinar los resultados logrados para los ensayos de la probeta sin recubrir se estudiarán los de la probeta recubierta con WC:C.

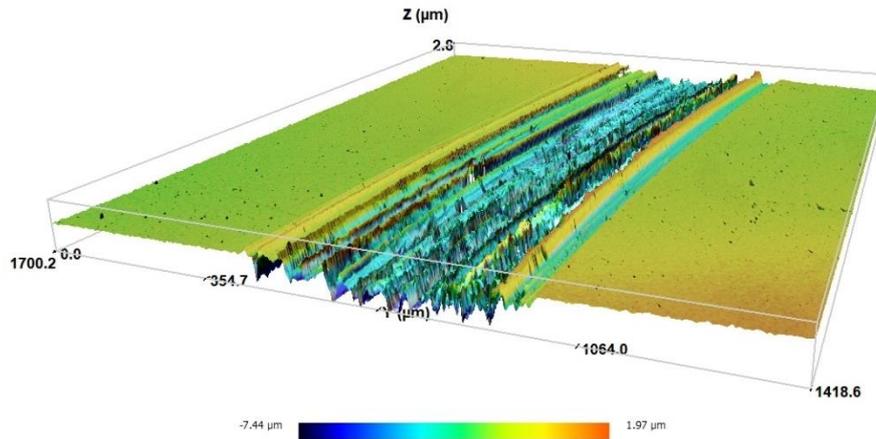
Los valores obtenidos en los ensayos son considerablemente menores que los del sustrato e incluso algo menores que los logrados con el mismo recubrimiento para los otros materiales de referencia; con valores del coeficiente de fricción de alrededor de 0.09 (apéndice C, figuras C8-C10).

A continuación, se muestran las imágenes obtenidas de los surcos mediante microscopía óptica y los anchos de los surcos medidos.



**Figura 70. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica para la muestra de vancron con WC:C en 3 zonas diferentes.**

Los resultados de volumen perdido y coeficiente de desgaste para esta probeta muestran un comportamiento de resistencia al desgaste similar al obtenido para el caso de los otros dos sustratos recubiertos con este recubrimiento de WC:C (apéndice C, tablas C3 y C4). Los cálculos de volumen perdido en este caso dan unos valores de entre  $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^3$  y  $8 \times 10^{-11} \text{ m}^3$  según el estándar y de alrededor de  $2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^3$  para las medidas con el confocal. El coeficiente de desgaste por su parte presenta valores del orden de  $10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$  para las medidas confocal y  $10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$  según el estándar.

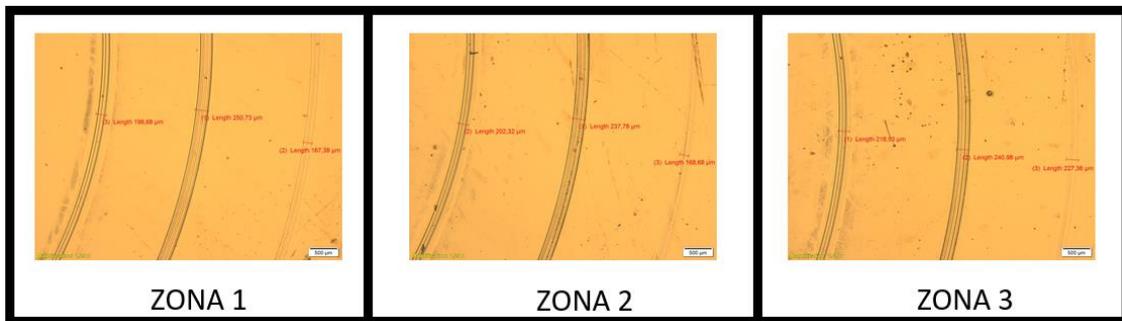


**Figura 71. Imagen obtenida del surco correspondiente al ensayo de radio 8 mm para la probeta de vancron con WC:C.**

La última probeta en ser estudiada es la de vancron recubierta con ta-C. De la misma manera que en los casos anteriores primero se analizarán las gráficas del coeficiente de fricción y después el volumen perdido y el coeficiente de desgaste.

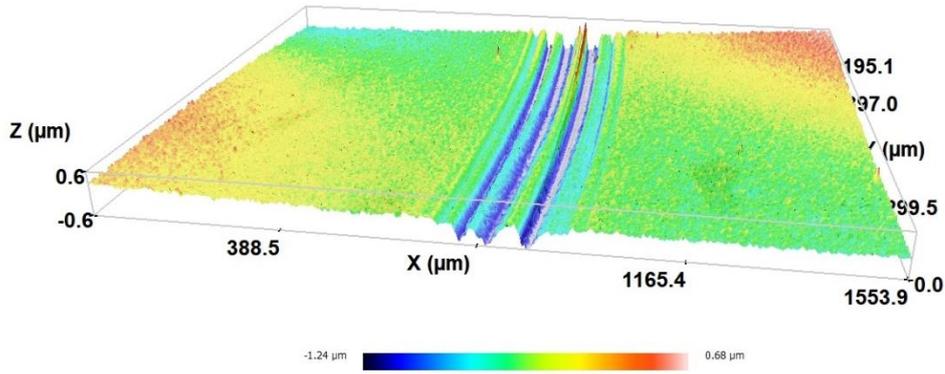
Los valores del coeficiente de fricción obtenidos en los 3 ensayos dan un valor similar, cercano a 0.07 (apéndice C, figuras C15-C17). Este valor es significativamente menor que la probeta de referencia y mejora la resistencia a la fricción lograda para la de WC:C.

Las imágenes y anchos de los surcos medidos se muestran a continuación:



**Figura 72. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica para la muestra de vancron con ta-C en 3 zonas diferentes.**

Los resultados de volumen perdido y coeficiente de fricción vuelven a mejorar al otro recubrimiento con este sustrato; igual que lo ocurrido en los casos anteriores (apéndice C, tablas C5 y C6). Los cálculos realizados con el confocal presentan un orden de magnitud de volumen perdido y coeficiente de desgaste de  $10^{-12} \text{ m}^3$  y  $10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$ , respectivamente. En el caso de las medidas según el estándar ASTM G99; en cambio,  $10^{-11} \text{ m}^3$  y  $10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$ .



**Figura 73. Imagen obtenida del surco correspondiente al ensayo de radio 8 mm para la probeta de vancron con ta-C.**

Para acabar con los resultados de las probetas de vancron se hará un resumen de la misma manera que se ha hecho en los materiales anteriores. El resumen de los ensayos y diferentes cálculos se detallan en las siguientes tablas.

Coeficiente de fricción			
Radio	Vancron	Vancron WC:C	Vancron ta-C
R8	0,750	0,070	0,074
R10	0,590	0,050	0,058
R12	0,713	0,170	0,070
<b>Valor medio</b>	<b>0,670</b>	<b>0,097</b>	<b>0,067</b>

**Tabla 25. Valores de coeficiente de fricción obtenidos para cada ensayo y valor medio para cada probeta de vancron.**

Volumen perdido (m3)							
Confocal				ASTM G99			
Radio	Vancron	Vancron WC:C	Vancron ta-C	Radio	Vancron	Vancron WC:C	Vancron ta-C
R8	1,21E-10	2,40E-11	2,54E-12	R8	3,45E-10	1,51E-10	1,24E-11
R10	1,02E-10	2,55E-11	4,52E-12	R10	3,26E-10	8,86E-11	2,51E-11
R12	5,78E-10	2,34E-11	4,51E-12	R12	2,22E-09	8,28E-11	1,48E-11

**Tabla 26. Resumen de los valores de volumen perdido obtenidos mediante confocal y el estándar ASTM G99 para las diferentes probetas de vancron recubierto y sin recubrir.**

Coeficiente de desgaste (m3/Nm)							
Confocal				ASTM G99			
Radio	Vancron	Vancron WC:C	Vancron ta-C	Radio	Vancron	Vancron WC:C	Vancron ta-C
R8	3,00E-15	5,97E-16	6,31E-17	R8	8,59E-15	3,77E-15	3,07E-16
R10	2,03E-15	5,07E-16	8,98E-17	R10	6,49E-15	1,76E-15	5,00E-16
R12	9,59E-15	3,89E-16	7,47E-17	R12	3,68E-14	1,37E-15	2,46E-16

**Tabla 27. Resumen de los valores de coeficiente de desgaste obtenidos mediante confocal y el estándar ASTM G99 para las diferentes probetas de vancron recubierto y sin recubrir.**

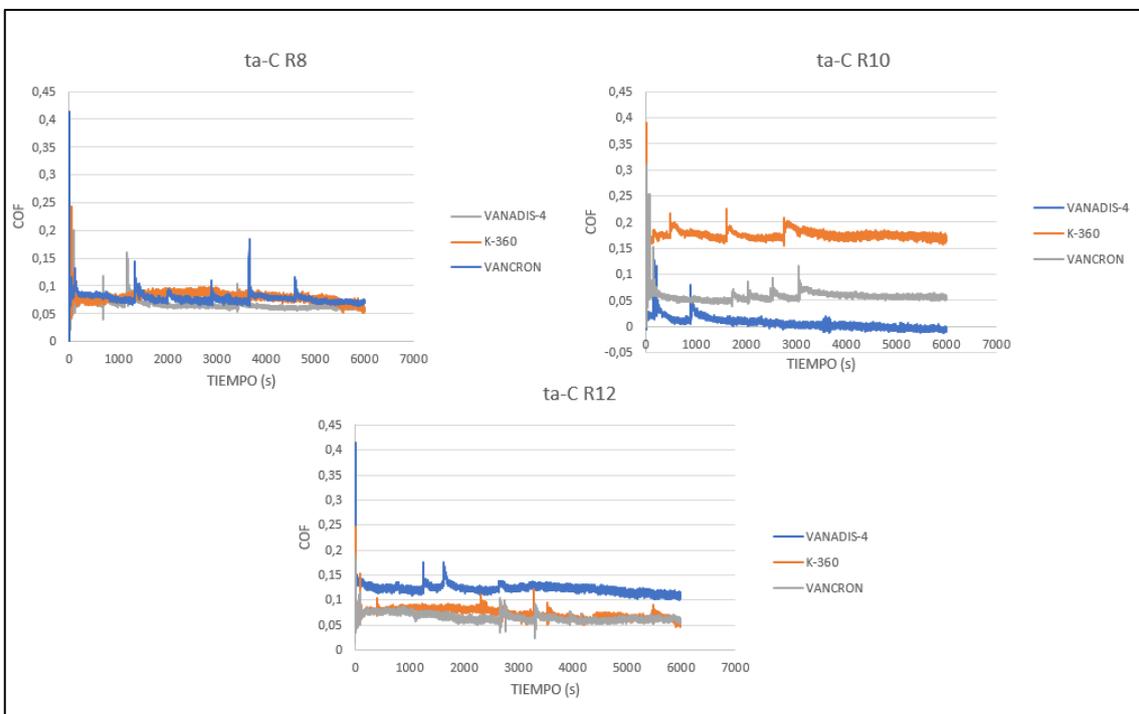


**Figura 74. Probetas de vancron después de los ensayos. De izquierda a derecha: vancron sin recubrir, vancron con WC:C y vancron con ta-C.**

En este caso ocurre lo mismo que en el caso de los dos materiales anteriores. Los mayores valores de resistencia a fricción y desgaste se obtienen para el recubrimiento de ta-C y hay una diferencia de aproximadamente un orden de magnitud entre los cálculos realizados con el ancho del surco y los realizados mediante confocal. Las imágenes de las probetas muestran lo mismo que en los otros casos, es decir, los mayores surcos se obtienen para la muestra sin recubrir. En este caso los surcos a simple vista parecen tener menos tamaño que en el caso de los otros materiales.

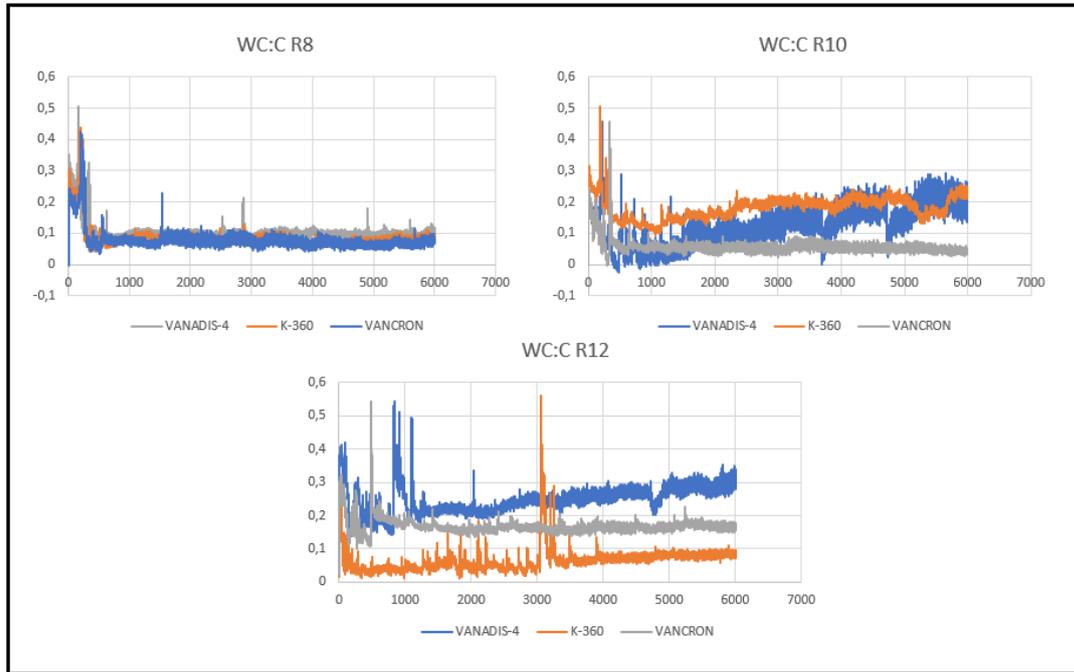
#### **5.6.4.- Resumen y discusión de resultados**

En este apartado primero se realizará una comparativa entre los resultados obtenidos para cada conjunto de probetas y después se comprarán todos los resultados. Para empezar, se compararán los resultados de los ensayos de fricción para cada recubrimiento.



**Figura 75. Gráficas de los coeficientes de fricción de los ensayos con radio 8, 10 y 12 mm en las probetas recubiertas con ta-C.**

En esta gráfica se puede observar cómo los tres sustratos tienen un comportamiento similar a fricción con el recubrimiento de ta-C. A pesar de ello, en los ensayos con radio 10 mm la dispersión entre los resultados obtenidos para los 3 materiales fue mayor que en los otros 2 ensayos. La probeta del acero K-360 se alejó especialmente de los valores habituales para este recubrimiento, llegando a medirse un valor superior a 0,15 del coeficiente de fricción. En el resto de los casos el coeficiente de fricción es cercano a 0,07.



**Figura 76. Gráficas de los coeficientes de fricción de los ensayos con radio 8, 10 y 12 mm en las probetas recubiertas con WC:C.**

Del mismo modo que ocurrió para el recubrimiento ta-C en este caso los tres materiales recubiertos con WC:C muestran también un comportamiento similar. Los valores de coeficiente de fricción son algo superiores a los de ta-C en general. Como se verá en la siguiente tabla, la probeta de vancron recubierta con WC:C presenta un valor medio de coeficiente de fricción ligeramente inferior a los otros 2 materiales.

Coeficiente de fricción									
Radio	Vancron	Vancron WC:C	Vancron ta-C	Vanadis 4	Vanadis 4 WC:C	Vanadis 4 ta-C	K-360	K-360 WC:C	K-360 ta-C
R8	0,750	0,070	0,074	0,75	0,09	0,06	0,725	0,09	0,08
R10	0,590	0,050	0,058	0,67	0,14	0,01	0,794	0,18	0,17
R12	0,713	0,170	0,070	-	0,23	0,13	0,656	0,07	0,07
<b>Valor medio</b>	<b>0,670</b>	<b>0,097</b>	<b>0,067</b>	<b>0,71</b>	<b>0,15</b>	<b>0,07</b>	<b>0,760</b>	<b>0,112</b>	<b>0,105</b>

**Tabla 28. Resumen de los valores de coeficiente fricción obtenidos para cada ensayo y valor medio de cada probeta.**

En la tabla se resume todos los valores de los ensayos y queda en evidencia que ambos recubrimientos mejoran significativamente la resistencia a fricción de los materiales utilizados como sustrato. Si se comparan los resultados de cada

material, los valores de coeficiente de fricción más bajos se han obtenido para el vancron en todos los casos; sin recubrir, recubierta con WC:C y recubierta con ta-C. El comportamiento de los tres materiales es similar y las diferencias entre ellos no son muy grandes. El coeficiente de fricción junto a la dureza de un material son propiedades importantes en el comportamiento frente al desgaste. Por eso, a continuación, se mostrará un resumen de los resultados de volumen perdido y coeficiente de desgaste; y se comprobará si los resultados son consistentes con lo observado para el coeficiente de fricción.

Resultados obtenidos mediante microscopía óptica:

Volumen perdido (m3)									
Radio	Vancron	Vanadis 4	K-360	Vancron WC:C	Vanadis 4 WC:C	K-360 WC:C	Vancron ta-C	Vanadis 4 ta-C	K-360 ta-C
R8	3,45E-10	6,67E-10	4,35E-09	1,51E-10	8,89E-11	1,02E-10	1,24E-11	4,20E-12	2,45E-11
R10	3,26E-10	8,79E-10	7,89E-09	8,86E-11	1,64E-10	9,37E-11	2,51E-11	4,15E-13	2,03E-11
R12	2,22E-09	-	2,41E-08	8,28E-11	9,60E-11	1,39E-10	1,48E-11	6,18E-12	3,46E-11

Tabla 29. Resumen de los valores de volumen perdido calculados según el estándar ASTM G99 para cada probeta.

Coeficiente de desgaste (m3/Nm)									
Radio	Vancron	Vanadis 4	K-360	Vancron WC:C	Vanadis 4 WC:C	K-360 WC:C	Vancron ta-C	Vanadis 4 ta-C	K-360 ta-C
R8	8,59E-15	1,66E-14	5,40E-13	3,77E-15	2,21E-15	2,54E-15	3,07E-16	1,04E-16	6,10E-16
R10	6,49E-15	1,75E-14	5,23E-13	1,76E-15	3,25E-15	1,86E-15	5,00E-16	8,25E-18	4,03E-16
R12	3,68E-14	-	3,99E-13	1,37E-15	1,59E-15	2,31E-15	2,46E-16	1,02E-16	5,74E-16

Tabla 30. Resumen de los valores de coeficiente de desgaste calculados según el estándar ASTM G99 para cada probeta.

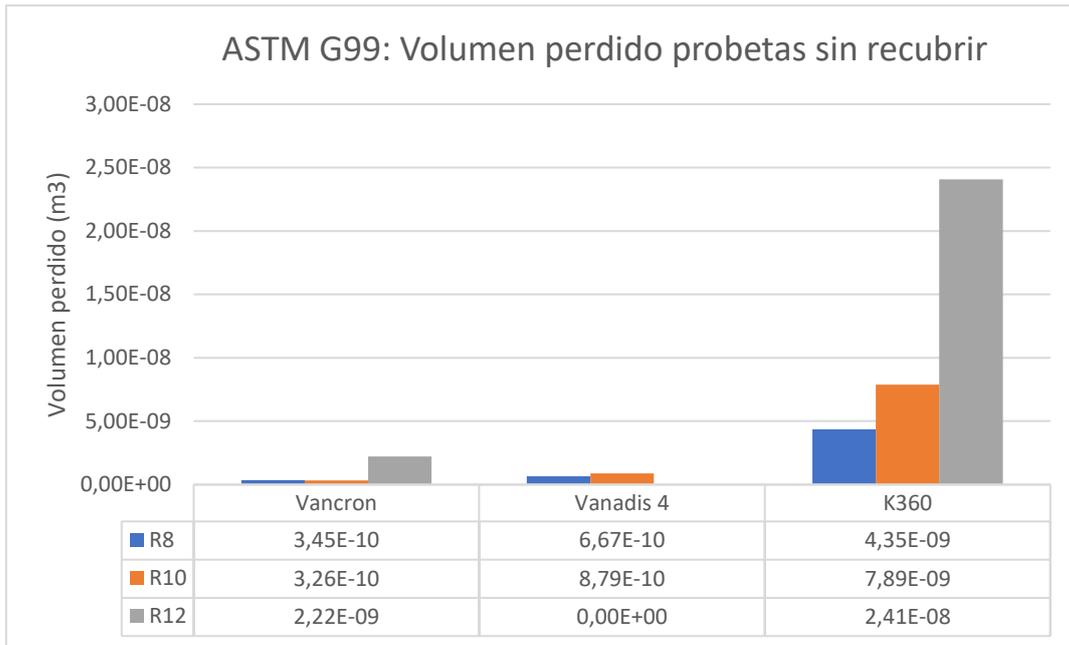
Resultados obtenidos mediante microscopía confocal:

Volumen perdido (m3)									
Radio	Vancron	Vanadis 4	K-360	Vancron WC:C	Vanadis 4 WC:C	K-360 WC:C	Vancron ta-C	Vanadis 4 ta-C	K-360 ta-C
R8	1,21E-10	1,30E-10	8,49E-11	2,40E-11	2,22E-11	3,25E-11	2,54E-12	2,40E-12	2,46E-12
R10	1,02E-10	1,99E-10	1,41E-10	2,55E-11	4,26E-11	4,50E-11	4,52E-12	2,61E-12	3,29E-12
R12	5,78E-10	-	1,17E-09	2,34E-11	3,85E-11	3,20E-11	4,51E-12	2,97E-12	4,54E-12

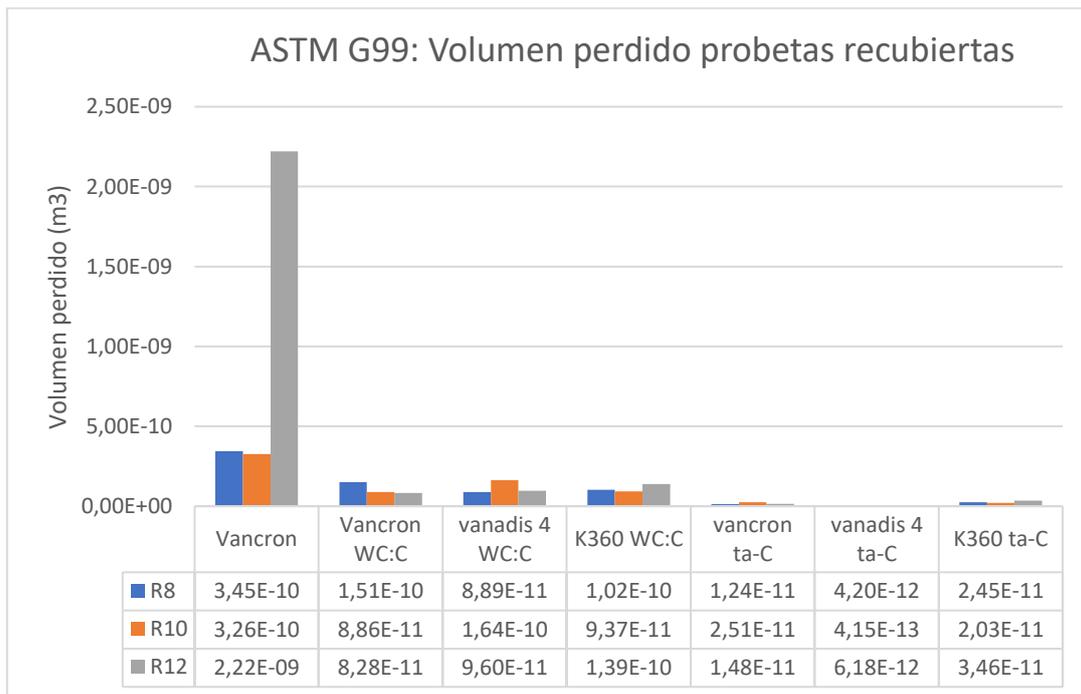
Tabla 31. Resumen de los valores de volumen perdido calculados mediante microscopía confocal para cada probeta.

Coeficiente de desgaste (m3/Nm)									
Radio	Vancron	Vanadis 4	K-360	Vancron WC:C	Vanadis 4 WC:C	K-360 WC:C	Vancron ta-C	Vanadis 4 ta-C	K-360 ta-C
R8	3,00E-15	3,28E-15	1,06E-14	5,97E-16	5,52E-16	8,08E-16	6,31E-17	5,96E-17	6,11E-17
R10	2,03E-15	3,95E-15	9,32E-15	5,07E-16	8,47E-16	8,94E-16	8,98E-17	5,20E-17	6,55E-17
R12	9,59E-15	-	1,94E-14	3,89E-16	6,38E-16	5,31E-16	7,47E-17	4,93E-17	7,52E-17

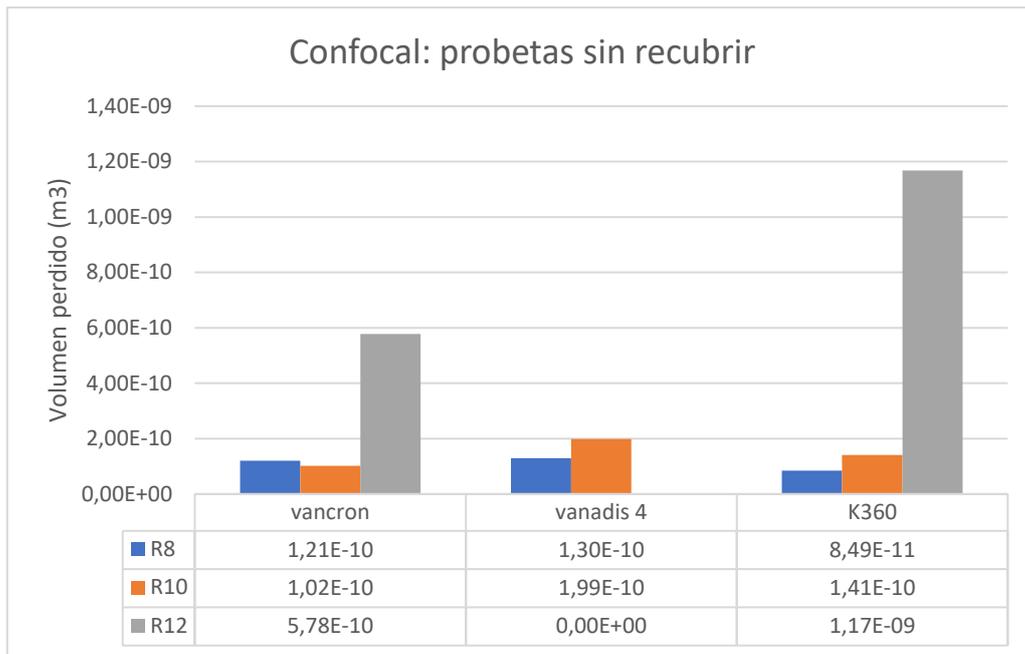
Tabla 32. Resumen de los valores de coeficiente de desgaste calculados mediante microscopía confocal para cada probeta.



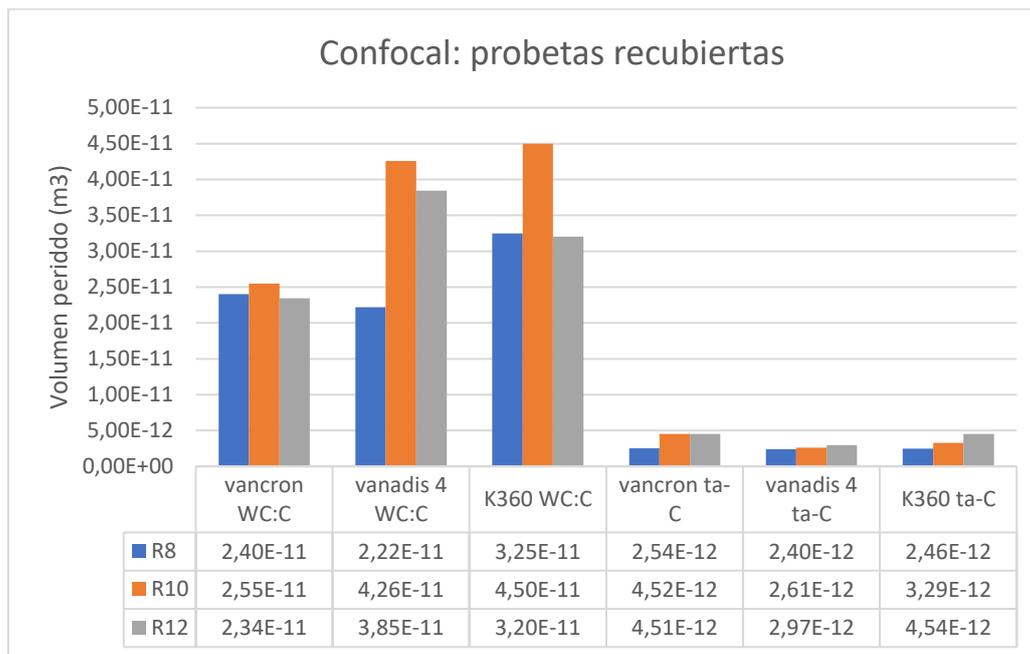
**Figura 77. Comparativa de los valores de volumen perdido obtenido mediante el estándar ASTM G99 para las probetas sin recubrir.**



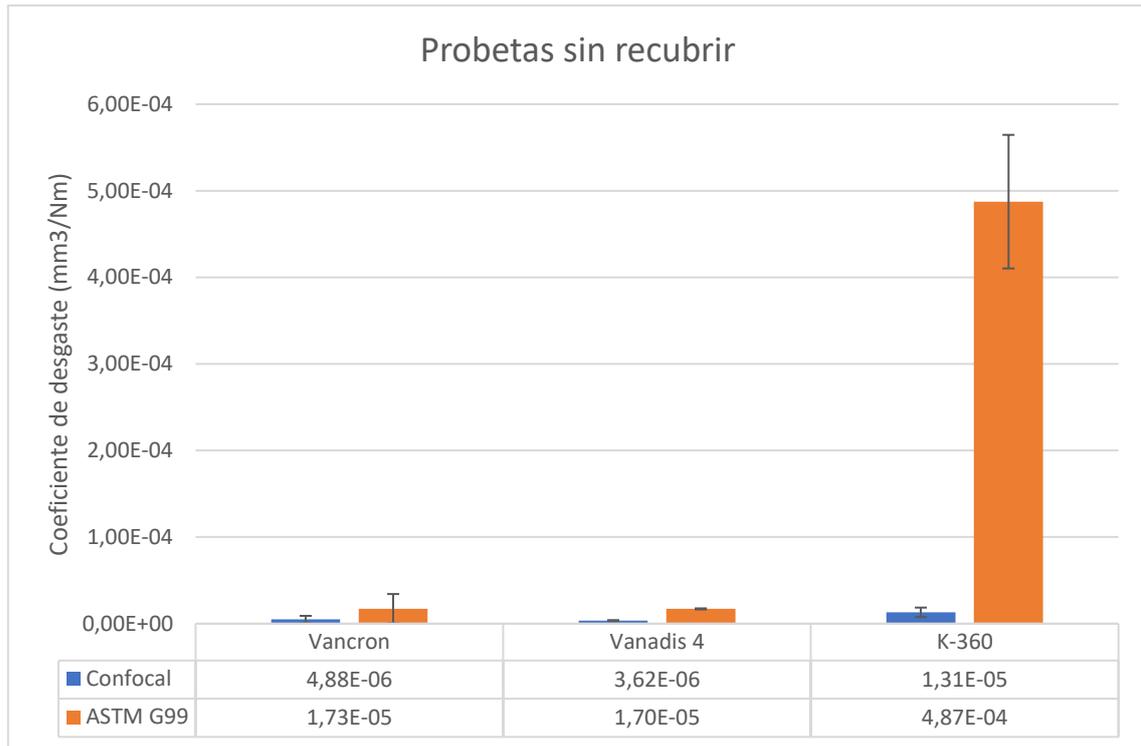
**Figura 78. Comparativa de los valores de volumen perdido obtenido mediante el estándar ASTM G99 para las probetas recubiertas.**



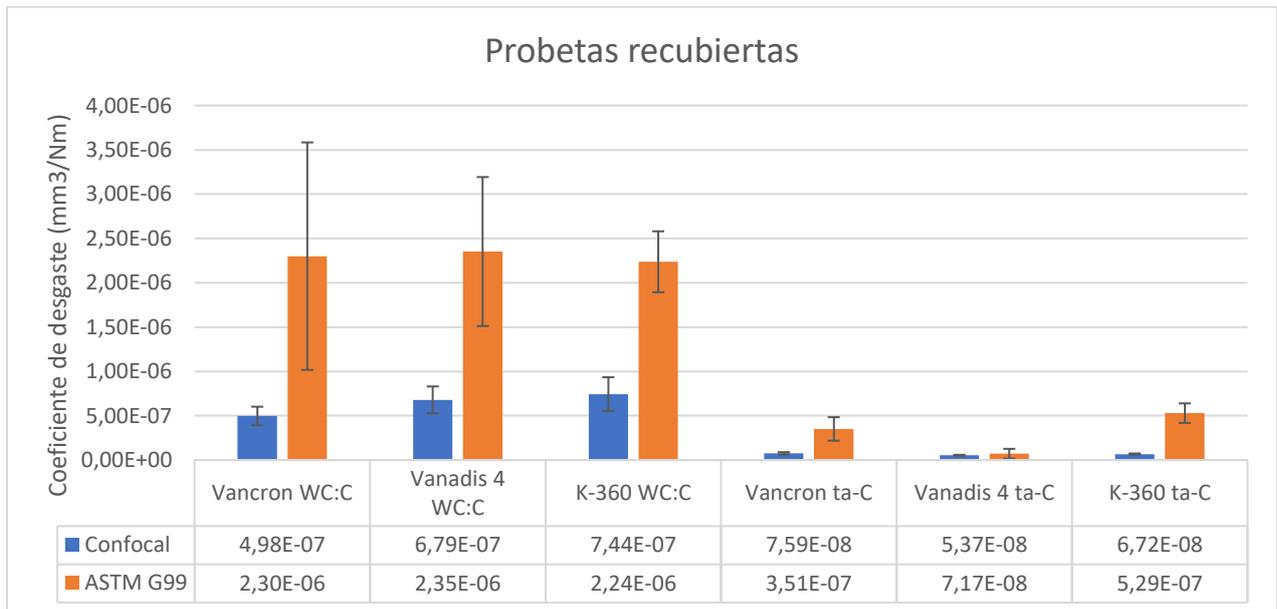
**Figura 79. Comparativa de los valores de volumen perdido obtenido mediante confocal para las probetas sin recubrir.**



**Figura 80. Comparativa de los valores de volumen perdido obtenido mediante confocal para las probetas recubiertas.**



**Figura 81. Comparativa de los valores medios del coeficiente de desgaste obtenidos para las probetas sin recubrir con ambos métodos.**



**Figura 82. Comparativa de los valores medios del coeficiente de desgaste obtenidos para las probetas recubiertas con ambos métodos.**

Los datos obtenidos realizando los cálculos siguiendo el estándar ASTM G99 y los realizados directamente a través del confocal muestran una tendencia similar que difiere en cerca de un orden de magnitud tanto para el caso del volumen perdido como para el coeficiente de desgaste. Como ya se ha comentado anteriormente, las medidas del ancho de surco pueden acarrear errores de medición debido principalmente a que la norma ASTM G99 toma el surco como si

fuera el de una esfera perfecta; algo que no es real, además de la dificultad para saber a ciencia cierta si toda la marca que se aprecia con el microscopio óptico es parte del surco o si hay una zona afectada por el ensayo que no pertenece realmente al surco. Este podría ser un motivo para explicar porque se dan estas diferencias entre los dos métodos de medición. A pesar de ello, ambos métodos muestran la misma tendencia para todos los casos, lo que sirve para corroborar los resultados.

Si se observan los resultados puede verse como las probetas con recubrimientos ta-C obtienen los mejores resultados frente al desgaste; llegando a valores del orden de  $10^{-17}$  m<sup>3</sup>/Nm (medido con confocal) en todas las combinaciones con diferentes sustratos. Este resultado es consistente con los obtenidos para el coeficiente de fricción y la dureza. Como ya se había mencionado, tanto el coeficiente de fricción como la dureza son dos parámetros clave para la resistencia al desgaste de un material; por lo que, era de esperar que los recubrimientos con menor coeficiente de fricción y mayor dureza superficial fueran los que presentarían un mejor comportamiento frente al desgaste. Otro parámetro importante para determinar la resistencia al desgaste de un recubrimiento es el ratio  $H^3/E^2$ ; ya que, cuanto mayor sea mayor será la resistencia al desgaste. Este aspecto es importante; ya que, es uno de los rasgos característicos de los recubrimientos DLC, que determina que la dureza no es el único parámetro importante a la hora de lograr recubrimientos con grandes resistencias al desgaste. En este caso, se cumple esta condición; como demuestran los resultados de la relación de  $H^3/E^2$  para ambos recubrimientos; siendo mayor en el caso de ta-C con un valor de 0.15 frente al valor de 0.04 mostrado por el de WC:C. Por otro lado, es importante destacar que los recubrimientos de WC:C también logran mejorar considerablemente la resistencia al desgaste de los materiales sin recubrir; llegando a órdenes de magnitud de  $10^{-16}$  m<sup>3</sup>/Nm para todas las combinaciones. Las imágenes obtenidas para ambos recubrimientos muestran como en ambos casos los surcos son significativamente menores que los de las probetas sin recubrir. De esas imágenes también puede destacarse que los surcos de las probetas recubiertas con ta-C presentan una superficie con un poco de desgaste abrasivo; mientras que en las de WC:C el desgaste abrasivo es mayor y se pueden ver las marcas de rayado características de este tipo de desgaste.

Los resultados obtenidos para el coeficiente de fricción son menores que los reportados en las referencias [59] y [125]. En el primero de ellos, Wang et al. obtienen valores entre 0.12 y 0.21 para recubrimientos de WC-DLC; en el segundo, en cambio, Tillman et al. reportan valores de 0.12-0.59 para recubrimientos DLC sobre aceros AISI H11 con pretratamiento de nitruración por plasma. Otros estudios como los mostrados en las referencias [123], [102] y [127] presentan valores muy similares del coeficiente de fricción a los logrados en el presente trabajo.

Los valores de coeficiente de desgaste obtenidos son similares a los obtenidos por García et al. [77] utilizando el acero 1.2379 como sustrato. Otros estudios como los recogidos en las referencias [108] y [119] presentan valores similares a los obtenidos en este trabajo para WC:C, pero peores que los logrados

para el recubrimiento de ta-C. Para encontrar valores similares a los logrados con ta-C, es necesario reparar en estudios como los realizados por Duminica et al. [121], Makówka et al. [126] o Kasiorowski et al. [123]. A pesar de que los valores sean similares, hay que comentar que en el primer estudio mencionado; [121] utilizan recubrimientos multicapa y en el realizado en la referencia [123] los mejores valores se obtienen en el caso de las probetas que tienen un pretratamiento de nitruración. Es decir, ambos cuentan con mejoras superficiales complementarias al recubrimiento DLC, no como en el presente estudio. En el estudio realizado por Makówka et al. [126], en cambio, se utiliza un recubrimiento nc-WC/a-C(:H). Terminando con las comparaciones, es importante destacar que los resultados obtenidos mejoran considerablemente los logrados para recubrimientos DLC en otros estudios, como los mostrados en las referencias [124], [59] y [125].

Para acabar, en las siguientes tablas se muestra un resumen de todos los resultados obtenidos en los diferentes ensayos. Para el caso de los ensayos de fricción y desgaste se ha optado por mostrar los valores medios de los ensayos para cada probeta; ya que, se han realizado todos con los mismos parámetros.

	I(D)/I(G)	Lc1 (N)	Lc2 (N)	Lc3 (N)	Dureza	Módulo de Young	H3/E2
<b>K-360 WC:C</b>	0,93	18,9 ± 0,7	32,9 ± 0,6	73,8 ± 4,0	14 ± 2	257 ± 22	0.043
<b>Vanadis 4 WC:C</b>	0,91	19,2 ± 0,4	58,8 ± 1,3	77,6 ± 2,3	15 ± 2	277 ± 27	0.041
<b>Vancron WC:C</b>	0,91	19,0 ± 2,1	59,8 ± 0,7	77,1 ± 3,9	-	-	-
<b>K-360 ta-C</b>	0,74	-	29,6 ± 2,5	50,7 ± 3,7	24 ± 3	311 ± 27	0.148
<b>Vanadis 4 ta-C</b>	0,69	-	25,0 ± 3,1	40,3 ± 1,1	26 ± 2	344 ± 30	0.152
<b>Vancron ta-C</b>	0,71	-	24,4 ± 4,2	50,4 ± 5,4	-	-	-

**Tabla 33. Resumen de los ensayos de espectroscopía Raman, scratch test y nanoindentación.**

Muestra	Coefficiente de fricción	Volumen perdido ASTM G99 (m3)	Volumen perdido confocal (m3)	Coefficiente de desgaste ASTM G99 (m3/Nm)	Coefficiente de desgaste confocal (m3/Nm)
Vancron	0.67	$(9.64 \pm 10) \times 10^{-10}$	$(2.67 \pm 2,7) \times 10^{-10}$	$(1.73 \pm 1,69) \times 10^{-14}$	$(4.88 \pm 4,1) \times 10^{-15}$
Vanadis 4	0.71	$(7.73 \pm 1,5) \times 10^{-10}$	$(1.64 \pm 0,48) \times 10^{-10}$	$(1.70 \pm 0,06) \times 10^{-14}$	$(3.62 \pm 0,47) \times 10^{-15}$
K-360	0.76	$(1.21 \pm 1,05) \times 10^{-8}$	$(4.64 \pm 6,1) \times 10^{-10}$	$(4.87 \pm 0,77) \times 10^{-13}$	$(1.31 \pm 0,54) \times 10^{-14}$
Vancron WC:C	0.097	$(1.08 \pm 0,38) \times 10^{-10}$	$(2.43 \pm 0,1) \times 10^{-11}$	$(2.30 \pm 1,28) \times 10^{-15}$	$(4.98 \pm 1,04) \times 10^{-16}$
Vanadis 4 WC:C	0.15	$(1.16 \pm 0,41) \times 10^{-10}$	$(3.44 \pm 1,08) \times 10^{-11}$	$(2.35 \pm 0,84) \times 10^{-15}$	$(6.79 \pm 1,51) \times 10^{-16}$
K-360 WC:C	0.112	$(1.12 \pm 0,24) \times 10^{-10}$	$(3.65 \pm 0,73) \times 10^{-11}$	$(2.24 \pm 0,34) \times 10^{-15}$	$(7.44 \pm 1,89) \times 10^{-16}$
Vancron ta-C	0.067	$(1.74 \pm 0,67) \times 10^{-11}$	$(3.85 \pm 1,14) \times 10^{-12}$	$(3.51 \pm 1,33) \times 10^{-16}$	$(7.59 \pm 1,34) \times 10^{-17}$
Vanadis 4 ta-C	0.07	$(3.60 \pm 2,93) \times 10^{-12}$	$(2.66 \pm 0,29) \times 10^{-12}$	$(7.17 \pm 5,5) \times 10^{-17}$	$(5.37 \pm 0,53) \times 10^{-17}$
K-360 ta-C	0.105	$(2.65 \pm 0,73) \times 10^{-11}$	$(3.43 \pm 1,05) \times 10^{-12}$	$(5.29 \pm 1,1) \times 10^{-16}$	$(6.72 \pm 0,72) \times 10^{-17}$

**Tabla 34. Resumen de los valores medios obtenidos de los ensayos de fricción y desgaste.**

## 6.- CONCLUSIONES

En este trabajo se han estudiado las propiedades de recubrimientos DLC sobre diferentes aceros herramienta; comparando los resultados obtenidos para las diferentes combinaciones de sustrato-recubrimiento. Para recubrir las probetas se utilizó la novedosa técnica de PVD denominada HIPIMS con pulsos positivos; con el objetivo de mejorar la adherencia de los recubrimientos DLC manteniendo las extraordinarias propiedades mecánicas y tribológicas por las que destacan. Los DLC que se han empleado son **ta-C** (recubrimientos de carbono amorfo sin hidrógeno) y **WC:C** (recubrimientos de carburo de tungsteno dúctil). Los sustratos por su parte son aceros de gran interés industrial; como son el K-360, vanadis 4 y vancron.

Observando los resultados puede comprobarse como el recubrimiento de ta-C presenta mejores propiedades mecánicas como dureza, coeficiente de fricción y resistencia al desgaste en todas las combinaciones con los diferentes sustratos. El recubrimiento WC:C presenta peores propiedades, pero también muestra unas propiedades muy interesantes de cara a su aplicabilidad industrial y superiores a las de otros recubrimientos PVD. Los resultados de adherencia; en cambio, muestran que los recubrimientos de WC:C logran una mejor adhesión con el sustrato que los de ta-C. Este resultado era el esperado; ya que, como ya se había visto en estudios anteriores, la incorporación de W en la composición de este recubrimiento mejora sus propiedades de adherencia.

Las diferencias entre los diferentes sustratos recubiertos con el mismo recubrimiento no son tan claras como lo son las que hay entre los distintos recubrimientos. La adherencia de las probetas de vancron y vanadis 4 recubiertas con WC:C es similar y superior a la de K-360. El valor de Lc2 es muy superior con esos 2 sustratos. Con el recubrimiento de ta-C; en cambio, los resultados son muy similares entre los 3, especialmente Lc2. En este caso la adherencia es algo peor y los valores, por tanto, son menores. Por eso, es más difícil poder apreciar la influencia de los diferentes sustratos y determinar diferencias claras entre ellos. Los resultados de los ensayos tribológicos son muy similares para todas ellas. Los menores valores de coeficiente de fricción se obtienen para la probeta de vancron y no se encuentran grandes diferencias en lo que respecta al coeficiente de desgaste. Por tanto, podría decirse que el acero pulvimetalúrgico vancron es el más interesante debido a que tiene unas propiedades similares a los otros 2 pero su adherencia es buena con ambos recubrimientos y además presenta los valores más bajos de coeficiente de fricción.

De los resultados obtenidos de los diferentes ensayos es posible puntualizar los siguientes aspectos:

- La espectroscopía Raman muestra que los recubrimientos de ta-C tienen una mayor cantidad de enlaces sp<sup>3</sup> que los de WC:C; algo

consistente con los valores obtenidos en los ensayos de nanoindentación.

- Los recubrimientos de ta-C presentan una dureza de alrededor a 25 GPa; mientras que para WC:C se obtienen unos valores de 14 GPa.
- La Resistencia a la deformación plástica; determinada por el índice  $H^3/E^2$ , es menor que la observada en otros estudios, especialmente para el recubrimiento de WC:C. El valor de  $H^3/E^2$  está relacionado con la resistencia al desgaste de los recubrimientos; ya que, cuanto mayor es la relación mayor es la resistencia al desgaste. En este caso, los resultados muestran cómo el recubrimiento de ta-C tiene una relación de  $H^3/E^2$  mayor que WC:C, y la resistencia al desgaste es mayor también; con una diferencia de alrededor de un orden de magnitud en el coeficiente de desgaste.
- De los ensayos de scratch test puede concluirse que ambos recubrimientos presentan buena adherencia; superior a otros DLC recubiertos mediante técnicas de PVD. Los recubrimientos de WC:C presentan mejores resultados que los de ta-C; con valores para la carga crítica de LC3 superiores a los 70 N.
- Los ensayos tribológicos muestran una clara mejoría de ambos recubrimientos frente al sustrato. El coeficiente de fricción obtenido para los recubrimientos de WC:C es cercano a 0.10 mientras que el de los recubrimientos de ta-C es algo menor; en torno a 0.07; mucho menores ambos que los valores de 0.7 obtenidos para las probetas sin recubrir.
- Los valores del coeficiente de desgaste también muestran que los recubrimientos mejoran considerablemente al sustrato; obteniendo valores un orden de magnitud más pequeños para el caso de los recubrimientos de WC:C y dos órdenes de magnitud para los de ta-C. Estos cálculos se han realizado siguiendo 2 métodos diferentes; lo marcado por el estándar ASTM G99 y directamente mediante el microscopio confocal, y a pesar de que hay una diferencia de un orden de magnitud entre los resultados obtenidos con ambos métodos, la tendencia es la misma. La diferencia de 1 orden de magnitud entre métodos proviene de que los cálculos realizados por la norma toman el surco como el de una esfera perfecta; algo que no ocurre en la realidad. Por eso, parece correcto afirmar que los cálculos realizados mediante confocal son más precisos.
- Podría decirse que los aceros pulvimetalúrgicos presentan mejores propiedades que el acero K-360; ya que, aunque las diferencias no sean muy grandes, pueden observarse pequeñas diferencias en aspectos como la carga crítica Lc2, el coeficiente de fricción o la resistencia al desgaste que indican un mejor comportamiento de esos aceros frente al K-360.

Resumiendo, los recubrimientos DLC depositados mediante la técnica de HIPIMS con pulsos positivos presentan una clara mejora en su adherencia con

el sustrato; manteniendo además sus extraordinarias propiedades mecánicas y tribológicas. Otros estudios habían tratado mejorar la adherencia de los DLC, pero para ello empeoraban otras propiedades. En este caso, lograr esa mejora sin tener que sacrificar otras propiedades coloca a los DLC a la altura de otros PVD con los que no podían competir debido a su hándicap en la adherencia, y se presentan como unos recubrimientos muy interesantes a nivel industrial.

Además, si se comparan los resultados obtenidos para los diferentes sustratos, podría decirse que; aunque serían necesarios más estudios, el rendimiento de los aceros pulvimetalúrgicos parece ser mejor que el del acero ESR. Mayor adherencia, ya que el primer fallo adhesivo (Lc2) aparece posteriormente, o los valores de COF parecen ser propiedades en las que estos aceros mejoran al K-360. Este mejor comportamiento podría deberse a la mayor calidad de estos aceros pulvimetalúrgicos; lo que se resume en una mayor estabilidad dimensional, mayor homogeneidad de carburos y mayor tenacidad. Estas propiedades podrían conducir a una tensión residual menor y más homogénea en el sustrato; dando como resultado una menor tensión en la interfaz sustrato-revestimiento, y una mayor coincidencia estructural entre los carburos distribuidos homogéneamente y los granos del recubrimiento.

## 7.- REFERENCIAS

- [1] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez y G. Pinto, "Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands", *coatings*, Vol. 8, nº 402, 2018.
- [2] A. Shah, S. Izman, Siti Nurul Fasehah Ismail, M. Ayu, H., R. Daud y M. Rafiq Abdul-Kadir, "Physical vapour deposition on corrosion resistance: a review", *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, Vol. 13, nº 10, pp. 3515-3523, mayo 2018.
- [3] X. Meng, K. Zhang, X. Guo, C. Wang Y L. Sun, "Preparation of micro-textures on cemented carbide substrate surface by plasma-assisted laser machining to enhance the PVD tool coatings adhesion", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 288, 2021.
- [4] K. Zhang, J. Deng, X. Guo, L. Sun y S. Lei, "Study on the adhesion and tribological behavior of PVD TiAlN coatings with a multi-scale textured substrate surface", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 72, pp. 292-305, 2018.
- [5] G. Skordaris, K. D. Bouzakis, et al., "Effect of PVD film's residual stresses on their mechanical properties, brittleness, adhesion and cutting performance of coated tools", *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, Vol. 18, pp.145-151, 2017.
- [6] G. Skordaris, K. D. Bouzakis, et al., "Bias voltage effect on the mechanical properties, adhesion and milling performance of PVD films on cemented carbide inserts", *Wear*, Vol. 404-405, pp. 50-61, 2018.
- [7] P. Horňák, D. Kottfer, et al., "Microstructure and Mechanical Properties of Annealed WC/C PECVD Coatings Deposited Using Hexacarbonyl of W with Different Gases", *Materials*, Vol. 13, 2020.
- [8] J. Vetter, "60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 257, pp. 213-240, 2014.
- [9] A. Tyagi, R.S. Walia, Q. Murtaza, S. M. Pandey, P. K. Tyagi y B. Bajaj, "A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Vol. 78, pp. 107-122, 2019.
- [10] D. M. Nuruzzaman, M. A. Chowdhury, A. Nakajima, M. L. Rahaman y S. M I. Karim, "Friction and Wear of Diamond Like Carbon (DLC) Coatings -A Review", *Recent Patents on Mechanical Engineering*, Vol. 4, pp. 55-78, 2011.
- [11] [www.uddeholm.com](http://www.uddeholm.com), "Uddeholm Vancron SuperClean", catálogo de aceros.
- [12] [www.cipesa.pe](http://www.cipesa.pe), "Uddeholm Vancron 40 SuperClean", catálogo de aceros.
- [13] [www.uddeholm.com](http://www.uddeholm.com), "Uddeholm Vanadis 4 Extra SuperClean", catálogo de aceros.
- [14] [www.cipesa.pe](http://www.cipesa.pe), "Uddeholm Vanadis®4 Extra SuperClean", catálogo de aceros.
- [15] [www.acerosbohler.com](http://www.acerosbohler.com), "K360 ISODUR", catálogo de aceros.
- [16] [www.metalpinto.com](http://www.metalpinto.com), "K360 ISODUR", catálogo de aceros.
- [17] D. Tobola, W. Brostow, K. Czechowski y P. Rusek, "Improvement of wear resistance of some cold working tool steels", *Wear*, Vol. 382-383, pp. 29–39, 2017.
- [18] H. Kim, J.-Y. Kang, D. Son, T.-H. Lee y K.-M. Cho, "Evolution of carbides in cold-work tool steels", *Mater. Charact.*, Vol. 107, pp. 376-385, 2015.

- [19] J.-Y. Kanga, H. Kima, D. Sonc, C. Kimd, S.K. Park, y T.-H. Lee, “Hot-worked microstructure and hot workability of cold-work tool steels”, *Mater. charact.*, Vol. 135, pp. 8-17, 2018.
- [20] K. Fukaura, H. Sunada, Y. Yokoyama, K. Teramoto, D. Yokoi y N. Tsujii, “Improvement of strength and toughness of SKD11 type cold work tool steel”, *Tetsu-to-Hagané*, Vol. 84, pp. 230–235, 1998.
- [21] K. Fukaura, Y. Yokoyama, D. Yokoi, N. Tsujii y K. Ono, “Fatigue of cold-work tool steel: effect of heat treatment and carbide morphology on fatigue crack formation, life, and fracture surface observation”, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 35, pp. 1289–1300, 2004.
- [22] F. Arieta, E.B.M. Netto, A. Reguly, W.K. Pannes, U. Beutler, F. van Soest y C. Ernst. “Impact properties of vacuum heat treated AISI D2 and 8%Cr-cold work tool steels”, *J. ASTM Int.*, Vol. 8, pp. 129–145, 2011.
- [23] I. Picas, N. Cuadrado, D. Casellas, A. Goez y L. Llanes, “Microstructural effects on the fatigue crack nucleation in cold work tool steels” *Proc. Eng.*, Vol. 2, pp. 1777–1785, 2010.
- [24] F.K. Arslan, I. Altinsoy, A. Hatman, M. Ipek, S. Zeytin y C. Bindal, “Characterization of cryogenic heat treated Vanadis 4 PM cold work tool steel”, *Vacuum*, Vol. 86, pp. 370–373, 2011.
- [25] A. Oppenkowski, S. Weber y W. Theisen, “Evaluation of factors influencing deep cryogenic treatment that affect the properties of tool steels”, *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 210, pp. 1949–1955, 2010.
- [26] R.M.M. Riofano, L.C. Casteletti, L.C.F. Canale y G.E. Totten, “Improved wear resistance of P/M tool steel alloy with different vanadium contents after ion nitriding”, *Wear*, Vol. 265, pp. 57–64, 2008.
- [27] D.-C. Ko, S.-G. Kim y B.-M. Kim, “Influence of microstructure on galling resistance of cold-work tool steels with different chemical compositions when sliding against ultra-high-strength steel sheets under dry condition. *Wear*, Vol. 338-339, pp. 362-371, 2015.
- [28] A. Gåård, P. Krakhmalev y J. Bergström, “Wear mechanisms in deep drawing of carbon steel – correlation to laboratory testing”, *Lubr. Sci.*, Vol. 14, pp. 1-9, 2008.
- [29] H. Kim, S. Han, Q. Yan y T. Altan, “Evaluation of tool materials, coatings and lubricants in forming galvanized advanced high strength steels (AHSS)”, *CIRP Ann. Manuf. Technol.*, Vol. 14, pp. 299-304, 2008.
- [30] A. Matthews, “Titanium nitride PVD coating technology”, *Surface Engineering*, Vol. 1, pp. 93-104, 1985.
- [31] T. Leyendecker, O. Lemmer, S. Osser y J. Ebberrink, “The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools”, *Surfae & Coatings technology*, Vol. 48, pp. 175-178, 1991.
- [32] J.A. Garcia, R. Rodriguez, Recubrimientos por PVD.
- [33] A. Baptista, F. J. G. Silva, J. Porteiro, J. L. Miguez, G. Pinto y L. Fernandes, “On the Physical Vapour Deposition (PVD): Evolution of Magnetron Sputtering Processes for Industrial Applications”, *Procedia Manufacturing*, Vol. 17, pp. 746-757, 2018.
- [34] Y. Deng, W. Chen, B. Li, C. Wang, T. Kuang y Y. Li, “Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review”, *Ceramics International*, Vol. 46, part B, pp. 18373-18390, 2020.
- [35] www.tekniker.es, “PVD”.
- [36] K. Gupta, R.F. Laubscher, J. Paulo Davim y N.K. Jain, “Recent developments in sustainable manufacturing of gears: a review”, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 112, part 4, pp. 3320-3330, 2016.

- [37] A. K. Sharma, A. K. Tiwari y A. Rai Dixit, "Effects of Minimum Quantity Lubrication (MQL) in machining processes using conventional and nanofluid based cutting fluids: A comprehensive review", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 127, pp. 1-18, 2016.
- [38] K. Bobzin, "High-performance coatings for cutting tools", *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, Vol. 18, pp. 1-9, Alemania, 2017.
- [39] D. M. Sanders y A. Anders, "Review of Cathodic Arc Deposition Technology at the Start of the New Millennium", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 133-134, pp. 78-90, 2000.
- [40] B. K. Tay, Z. W. Zhao y D. H. C. Chua, "Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique", *Materials Science and Engineering*, R 52, pp. 1-48, 2006.
- [41] E. Almandoz, "Desarrollo de recubrimientos PVD cuaternarios de tipo nitruro, óxido y oxinitruro para aplicaciones de trabajo en caliente", Tesis doctoral, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 2017.
- [42] [www.metalestalki.com](http://www.metalestalki.com), "¿Cómo se producen los recubrimientos PVD por arco catódico?", recubrimientos.
- [43] M. Ali, E. Hamzah, I.A. Qazi y M.R.M. Toff, "Effect of cathodic arc PVD parameters on roughness of TiN coating on steel substrate", *Current Applied Physics*, Vol. 10, pp. 471-474, 2010.
- [44] M.G. Faga, G. Gautier, R. Calzavarini, M. Perucca, E. Aimò Boot, F. Cartasegna y L. Settineri, "AlSiTiN nanocomposite coatings developed via Arc Cathodic PVD: Evaluation of wear resistance via tribological analysis and high speed machining operations", *Wear*, Vol. 263, pp. 1306-1314, 2007,
- [45] [www.jeol.co.jp](http://www.jeol.co.jp), "Electron Beam Source for Electron Beam Deposition", Jeol products.
- [46] [www.angstromengineering.com](http://www.angstromengineering.com), "Electron beam evaporation: overview".
- [47] [www.photonexport.com](http://www.photonexport.com), "Blancos de Pulverización Catódica: Usos y proceso de fabricación", products.
- [48] [www.dentonvacuum.com](http://www.dentonvacuum.com), "Magnetron Sputtering Solutions".
- [49] P. J. Kelly y R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", *Vacuum*, Vol. 56, pp. 159-172, 2000.
- [50] [www.semicore.com](http://www.semicore.com), "What is DC Sputtering?", News and articles.
- [51] K. Dey, A. G. Aberle, S. van Eek y S. Venkataraj, "Superior optoelectrical properties of magnetron sputter-deposited cerium-doped indium oxide thin films for solar cell applications", *Ceramics International*, 2020.
- [52] V. Mejía, D. Hernan, A. M. Echavarría, J. A. Calderón y G. Gilberto Bejarano, "Microstructural and electrochemical properties of TiAlN(Ag,Cu) nanocomposite coatings for medical applications deposited by dc magnetron sputtering", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 828, 154396, 2020.
- [53] S. Yan, X. Yan, Y. Tong, M. Zhang y J. Liu, "Application of magnetron sputtering technique to fabricate sulfur/carbon composites cathode plates of lithium-sulfur battery", *Materials Letters*, Vol. 273, 127888, 2020.
- [54] J. A. Lenis, P. Rico, et al., "Structure, morphology, adhesion and in vitro biological evaluation of antibacterial multi-layer HA-Ag/SiO<sub>2</sub>/TiN/Ti coatings obtained by RF magnetron sputtering for biomedical applications", *Materials Science and Engineering:C*, Vol. 116, 111268, 2020.
- [55] G. Zheng, J. Song, et al., "Investigation of physical properties of F-and-Ga co-doped ZnO thin films grown by RF magnetron sputtering for perovskite solar cells applications", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 112, 105016, 2020.

- [56] M. Grao, M. Ratova, et al., "Crystalline TiO<sub>2</sub> supported on stainless steel mesh deposited in a one step process via pulsed DC magnetron sputtering for wastewater treatment applications", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 9, pp. 5761-5773, 2020.
- [57] V. Mejía, D. Hernán, D. Perea y G. Gilberto Bejarano, "Development and characterization of TiAlN (Ag, Cu) nanocomposite coatings deposited by DC magnetron sputtering for tribological applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 381, 125095, 2020.
- [58] T. Konishi, K. Yukimura y K. Takaki, "Fabrication of diamond-like carbon films using short-pulse HiPIMS", *Surface and coatings technology*, Vol. 286, pp. 239-245, 2016.
- [59] L. Wang, J. Jin, C. Zhu, G. Li, X. Kuang y K. Huang, "Effects of HiPIMS pulse-length on plasma discharge and on the properties of WC-DLC coatings", *Applied surface science*, Vol. 487, pp. 526-538, 2019.
- [60] J.A. Santiago, I. Fernandez-Martinez, et al., "Adhesion enhancement of DLC hard coatings by HiPIMS metal ion etching pretreatment", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 349, pp. 787-796, 2018.
- [61] [www.semicore.com](http://www.semicore.com), "What is HiPIMS? High Power Impulse Magnetron Sputtering", News and articles.
- [62] J.A. Santiago, I. Fernandez-Martinez, et al., "The influence of positive pulses on HiPIMS deposition of hard DLC coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 358, pp. 43-49, 2019.
- [63] J. Robertson, "Amorphous carbon", *Advances in Physics*, Vol. 35, pp. 317-374, 1986.
- [64] J. Robertson, "Hard amorphous (diamond-like) carbons", *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 21, pp. 199-333, 1991.
- [65] J. Robertson, "Properties of diamond-like carbon", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 50, pp. 185-203, 1992.
- [66] J. Robertson, "Amorphous carbon", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 1, pp. 557-561, 1996.
- [67] J. Robertson, "Diamond-Like Amorphous Carbon", *Materials Science and Engineering*, R. 37, pp. 129-281, 2002.
- [68] [www.quimiorg.weebly.com](http://www.quimiorg.weebly.com), "La hibridación", Universidad Tecmilenio.
- [69] J. F. Bernal Carvajal, "Caracterización de Recubrimientos de DLC (Diamond – Like Carbon) Depositado Sobre Sustratos de Acero Inoxidable.", Universidad Libre de Colombia, Bogotá, 2018.
- [70] S. P. Brühl, E. L. Dalibón y J. N. Pecina, "Recubrimientos en base carbono tipo "dlc" características, propiedades y aplicaciones", *e-Tribos*, pp. 11-18, Argentina.
- [71] [www.ionbond.com](http://www.ionbond.com), "DLC Coatings - Diamond-Like Carbon".
- [72] G. Capote, M. A. Ramírez, P. C. S. daSilva, D.C. Lugo y V.J. Trava-Airoldi, "Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 308, pp. 70-79, 2016.
- [73] A. W. Zia, Z. Zhou y L. Kwok-YanLi, "Chapter 7 - Structural, mechanical, and tribological characteristics of diamond-like carbon coatings", *Nanomaterials-Based Coatings*, pp. 171-194, 2019.
- [74] I. Hutchings, "Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials", *Elsevier Science*, 1992.
- [75] R. Rodriguez, Ingeniería de las superficies, fricción y desgaste.

- [76] J. Renedo, "Comportamiento al desgaste por deslizamiento en aceros inoxidables: ferrítico, austenítico, dúplex y martensítico.", Trabajo final de carrera, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, 2010
- [77] J. A. García, P. J. Rivero, et al., "A Comparative Study in the Tribological Behavior of DLC Coatings Deposited by HIPIMS Technology with Positive Pulses", *metals*, Vol. 10, 174, 2020.
- [78] [www.spectrumba.de](http://www.spectrumba.de), "GDOES theory".
- [79] Antoon Paar, "Coating thickness testers".
- [80] "Conceptos básicos de la espectroscopía Raman", Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), Gobierno de España.
- [81] R. Pérez Pueyo, "Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos", Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2005.
- [82] J. R. Ferraro y K. Nakamoto, "Introductory Raman Spectroscopy", *Academic Press*, USA, 2003.
- [83] S. Massip Alvarez, "Aplicación de la espectroscopía raman a mezclas de pigmentos vía temperatura", Trabajo final de carrera, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2016.
- [84] [www.mt.com](http://www.mt.com), "Espectroscopia Raman: Ampliar la comprensión de las reacciones químicas".
- [85] Servicio Técnicos de Investigación (STTI), "Espectroscopía Raman", Universitat d'Alacant.
- [86] T. Kadlíček, "SCRATCH TEST", *Micromechanics and microstructural description of materials*, 2014
- [87] N. X. Randall, "The current state-of-the-art in scratch testing of coated systems", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 380, Suecia, diciembre, 2019
- [88] M. Varga, M. Flasch y E. Badisch, "Introduction of a novel tribometer especially designed for scratch, adhesion and hardness investigation up to 1000°C", *The Journal of Engineering Tribology*, Vol. 231, issue: 4, pp.469-478, Austria, junio, 2015
- [89] ASTM G171-03(2017), Standard Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [90] R. Jaworski, L. Pawlowski, F. Roudet, S. Kozerski y F. Petit, "Characterization of mechanical properties of suspension plasma sprayed TiO<sub>2</sub> coatings using scratch test", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 2644–2653, 2008.
- [91] J. Stallard, S. Poulat, D.G. Teer, "The study of the adhesion of a TiN coating on steel and titanium alloy substrates using a multi-mode scratch tester", *Tribology International*, nº39, pp.159–166, Droitwich, 2006.
- [92] R. Lucchini, "Nanoindentación de capas finas de ZrW", Trabajo final de carrera, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2009.
- [93] X. Guo, F. Liu, et al., "Controllable preparation of micro-textures on WC/Co substrate surface by an integrated laser-dry etching process for improving PVD coatings adhesion", *Applied Surface Science*, Vol. 534, 147580, 2020.
- [94] F. Ye y X. Sun, "Nanoindentation response analysis of TiN-Cu coating deposited by magnetron sputtering", *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 28, pp. 40-44, 2018.

- [95] S. Sabooni, E. Galinmoghaddam, et al., "Microstructure and adhesion strength quantification of PVD bi-layered ZnMg-Zn coatings on DP800 steel", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 359, pp. 227-238, 2019.
- [96] A. Portinha, V. Teixeira, J. O. Carneiro, S. N. Dub, R. Shmegeera y C. J. Tavares, "Hard ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminated PVD coatings evaluated by nanoindentation", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 765-768, 2005.
- [97] W. C. Oliver y G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *J. Mater. Res.*, Vol. 7, pp. 1564-1583, 1992.
- [98] S. Bec, A. Tonck y J.L. Loubet, "A simple guide to determine elastic properties of films on substrate from nanoindentation experiments", *Philos. Mag.*, Vol. 86, pp. 5347-5358, 2006.
- [99] C.A. Botero et al. "Mechanical behavior of 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub> films under nanoindentation", *Acta Mater.*, Vol. 60, pp. 5889-5899, 2012.
- [100] J. Esteve, E. Martinez, A. Lousa, F. Montalá y L. L. Carreras, "Microtribological characterization of group V and VI metal-carbide wear-resistant coatings effective in the metal casting industry", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 133-134, pp. 314-318, 2000.
- [101] R. Bayon, A. Igartua, J.J. Gonzalez y U. Ruiz de Gopegui, "Influence of the carbon content on the corrosion and tribocorrosion performance of Ti-DLC coatings for biomedical alloys", *Tribology International*, Vol. 88, pp. 115-125, 2015.
- [102] X. Sui, J. Liu, S. Zhang et al., "Microstructure, mechanical and tribological characterization of CrN/DLC/Cr-DLC multilayer coating with improved adhesive wear resistance", *Applied Surface Science*, Vol. 439, pp. 24-32, 2018.
- [103] microtest-sa.com, "SERIE MT", marzo 2017.
- [104] A.Sternfeld, "How do you calculate the relative velocity of a Pin-on-Disk Tribometer?", Quora.com, 2018.
- [105] ASTM G99-17, "Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org.
- [106] Instituto de Ingeniería Eléctrica (Universidad de la República), "Microscopio Láser Confocal", Uruguay.
- [107] Servicio Técnicos de Investigación (STTI), "Microscopía confocal", Universitat d'Alacant.
- [108] J. Santiago, I. Fernández, et al., "Tribomechanical properties of hard Cr-doped DLC coatings deposited by low-frequency HiPIMS", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 382, pp. 124899, 2020.
- [109] A. C. Ferrari y J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Physical review B*, Vol. 61, N° 20, 2000.
- [110] W. Sun, M. Li, et al., "Uniformity of Si-containing diamond-like carbon films deposited at different positions by mesh hollow cathode discharge", *Results in physics*, Vol. 14, pp. 102480, 2019.
- [111] A. Leyland y A. Matthews, "On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour" *Wear*, Vol. 246, pp. 1-11, 2000.
- [112] C.A. Charitidis, "Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review", *Int. J. Refract. Hard Met.*, Vol. 28, pp. 51-70, 2010.

- [113] D. Galvan, Y.T. Pei y J.Th.M. De Hosson, "Deformation and failure mechanism of nano-composite coatings under nano-indentation", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 200, pp. 6718-6726, 2006.
- [114] B.B. Lopes, R.C.C. Rangel, C.A. Antonio, S.F. Durrant, N.C. Cruz y E.C. Rangel, "Mechanical and tribological properties of plasma deposited a-C:H:Si:O films. *Nanoindentation in Materials Science IntechOpen*", pp. 179–202, 2012.
- [115] C. Charitidis, S. Logothetidis y P. Douka, "Nanoindentation and nanoscratching studies of amorphous carbon films" *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 8, pp. 558–562, 1999.
- [116] E. Le Bourhis, "Indentation mechanics and its application to thin film characterization", *Vacuum*, Vol. 82, pp. 1353–1359, 2008.
- [117] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer y J. Musil, "Structure–property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings" *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 174-175, pp. 725-731, 2003.
- [118] L. Wang, L. Li y X. Kuang, "Effect of substrate bias on microstructure and mechanical properties of WC/DLC coatings deposited by HiPIMS", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 352, pp. 33-41, 2018.
- [119] A. Czyzniewski, "Optimising deposition parameters of W-DLC coatings for tool materials of high speed steel and cemented carbide", *Vacuum*, Vol. 86, pp. 2140-2147, 2012.
- [120] H. Luo, H. Sun, F. Gao y A. Billard, "Mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance of HfC/a-C:H films deposited by HiPIMS", *J. Alloys Compd.*, Vol. 847, pp. 156538, 2020.
- [121] F. D. Duminica, R. Belchi, L. Libralesso y D. Mercier, "Investigation of Cr(N)/DLC multilayer coatings elaborated by PVD for high wear resistance and low friction applications", *Surface and Coatings Technology*, Col. 337, pp. 396-403, 2018.
- [122] K. A. Kputsov, A. N. Sheveyko, et al., "Two-layer nanocomposite WC/a-C coatings produced by a combination of pulsed arc evaporation and electro-spark deposition in vacuum", *Materials & Design*, Vol. 167, pp. 107645, 2019.
- [123] T. Kasiorowski, J. Lin, et al., "Microstructural and tribological characterization of DLC coatings deposited by plasma enhanced techniques on steel substrates", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 389, pp. 125615, 2019.
- [124] X. An, Z. Wu, et al., "High-ion-energy and low-temperature deposition of diamond-like carbon (DLC) coatings with pulsed kV bias", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 365, pp. 152-157, 2019.
- [125] W. Tillman, N. Lopes Dias y D. Stangier, "Influence of plasma nitriding pretreatments on the tribo-mechanical properties of DLC coatings sputtered on AISI H11", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 357, pp. 1027-1036, 2019.
- [126] M. Makówka, W. Pawlak, et al., "Modification of magnetron sputter deposition of nc-WC/a-C(:H) coatings with an additional RF discharge", *Diamond and Related Materials*, Vol. 98, pp. 107509, 2019.
- [127] G. Capote, M. Ramírez, et al., "Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 308, pp. 70-79, 2016.

# APÉNDICES

Apéndice A.- Resultados ensayos tribológicos: Vanadis 4

Apéndice B.- Resultados ensayos tribológicos: K-360

Apéndice C.- Resultados ensayos tribológicos: Vancron

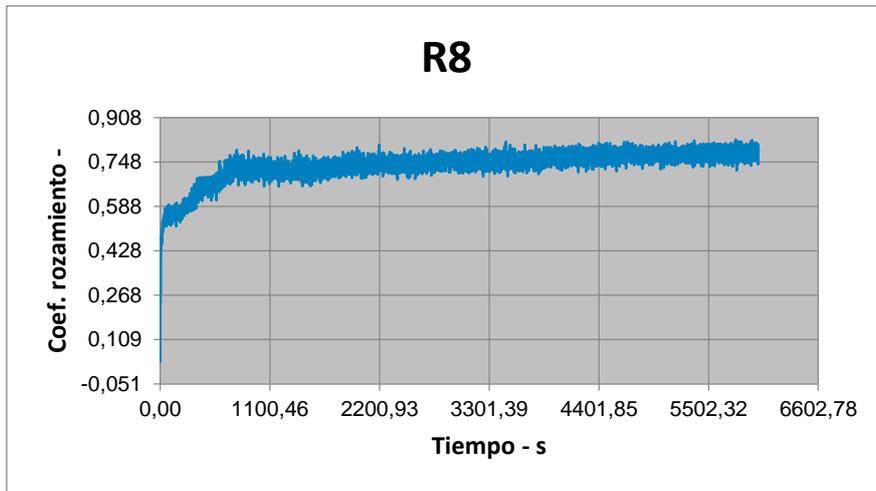
Apéndice D.- Resumen artículo presentado al journal *Coatings*

# **Apéndice A**

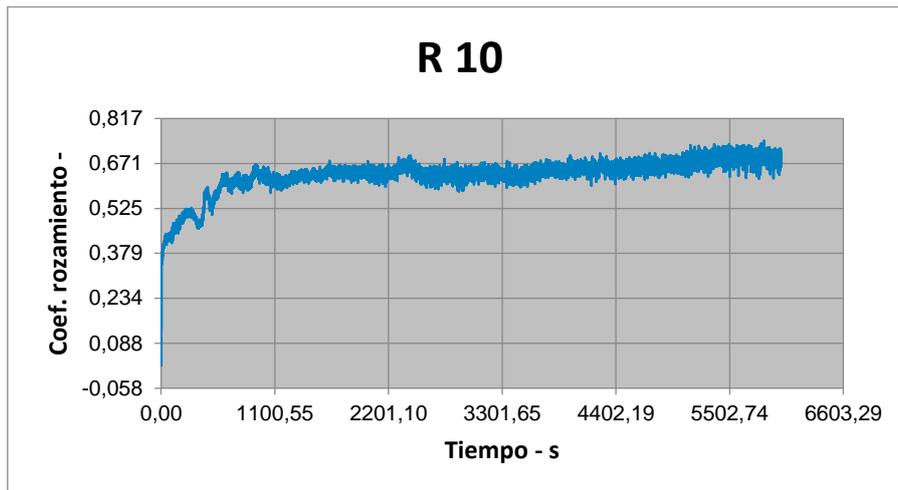
## **Resultados ensayos tribológicos: Vanadis 4**

## Vanadis 4 sin recubrir

Gráficas del coeficiente de fricción obtenidas para cada ensayo de vanadis 4 sin recubrir:



**Figura A1. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 8 mm sobre probeta sin recubrir de vanadis-4.**



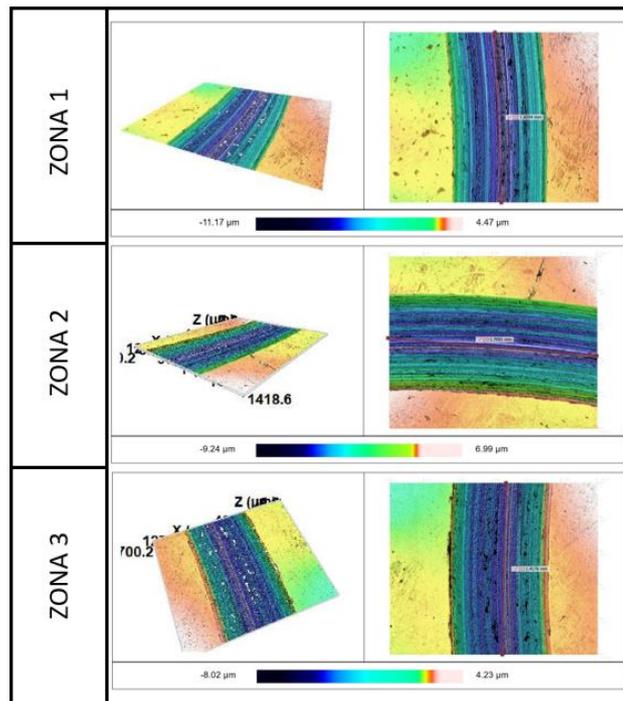
**Figura A2. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 10 mm sobre probeta sin recubrir de vanadis-4.**

Volumen perdido y el coeficiente de desgaste para cada ensayo según el estándar ASTM G99:

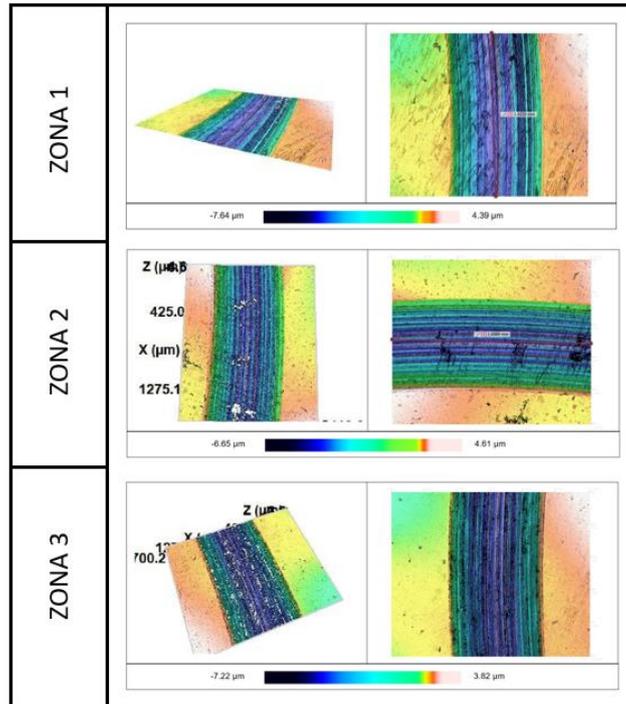
	V perido (1) (mm <sup>3</sup> )	Coefficiente de desgaste k (m <sup>3</sup> /Nm)	Ancho del surco (μm)	radio esfera (mm)	MEDIAS
<b>R8</b> 20000 rev 40 N	0,60	1,50E-14	756,28	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,67	1,66E-14	781,61	3	<b>0,67 ± 0,06</b>
	0,73	1,82E-14	806,21	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(1,66 ± 0,15) E-14</b>
<b>R10</b> 20000 rev 40 N	0,89	1,76E-14	797,69	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,91	1,81E-14	805,4	3	<b>0,879 ± 0,036</b>
	0,84	1,67E-14	783,74	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(1,75 ± 0,07) E-14</b>

**Tabla A1. Resumen de los cálculos y valores medios de volumen perdido y coeficiente de desgaste para la muestra de vanadis-4 sin recubrir.**

Imágenes obtenidas mediante cofocal para las 3 zonas diferentes en la probeta sin recubrir de vanadis 4:



**Figura A3. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vanadis-4 sin recubrir en 3 zonas del surco del ensayo de 8 mm.**



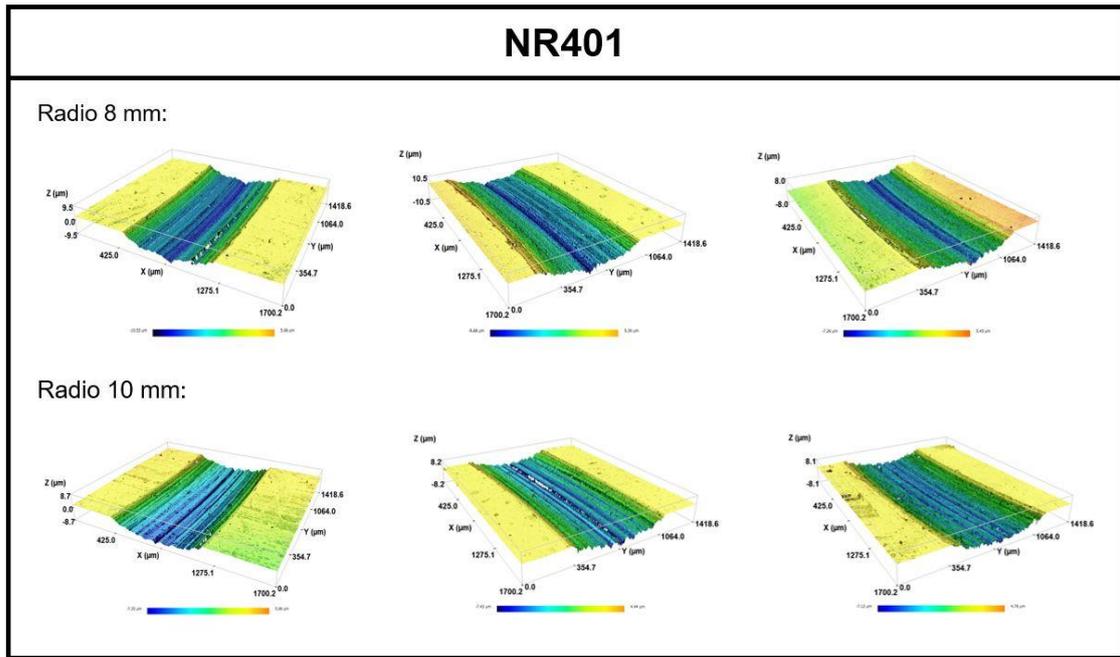
**Figura A4. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vanadis-4 sin recubrir en 3 zonas del surco del ensayo de 10 mm.**

Valores obtenidos mediante confocal para la probeta de vanadis 4 sin recubrir:

	Referencia	Volumen medido ( $\mu\text{m}^3$ )	longitud medida ( $\mu\text{m}$ )	Volumen perdido ( $\text{m}^3$ )	Coefficiente de desgaste ( $\text{m}^3/\text{Nm}$ )	Valores medios	
R8	NR401	6154460	1420,4	2,178E-10	5,4161E-15	Vperdido =	$(1,95 \pm 0.25) \text{E}-10 \text{ m}^3$
		6775400	1709,1	1,9927E-10	4,9554E-15	k =	$(4,85 \pm 0.63) \text{E}-15 \text{ m}^3/\text{Nm}$
		4734600	1417,6	1,6788E-10	4,1748E-15		
R10	NR401	5134550	1422	2,2687E-10	4,5135E-15	Vperdido =	$(1,98 \pm 0.26) \text{E}-10 \text{ m}^3$
		4757600	1698,9	1,7595E-10	3,5005E-15	k =	$(3,95 \pm 0.52) \text{E}-15 \text{ m}^3/\text{Nm}$
		4365760	1420	1,9318E-10	3,8431E-15		

**Tabla A2. Valores obtenidos mediante microscopía confocal para la probeta de vanadis-4 sin recubrir.**

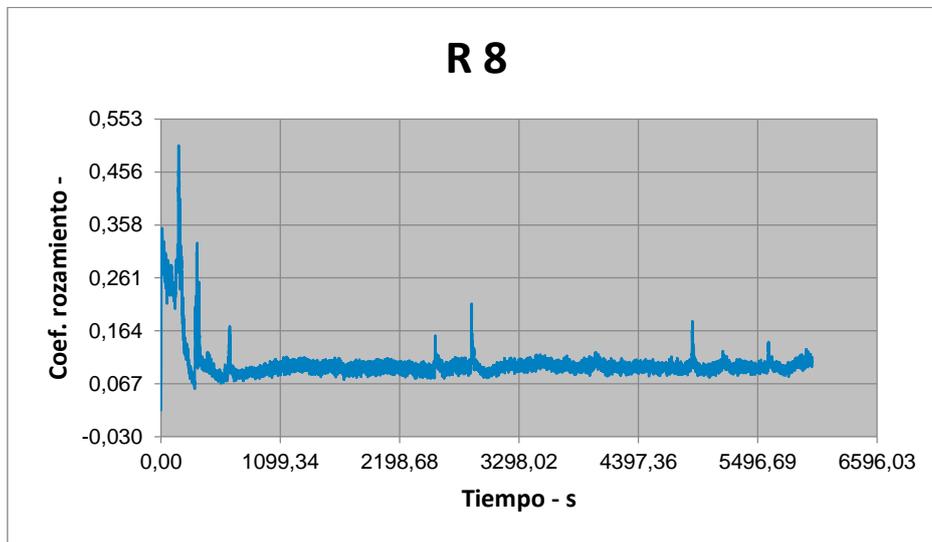
Imágenes 3D obtenidas para cada surco de la probeta de vanadis 4 sin recubrir:



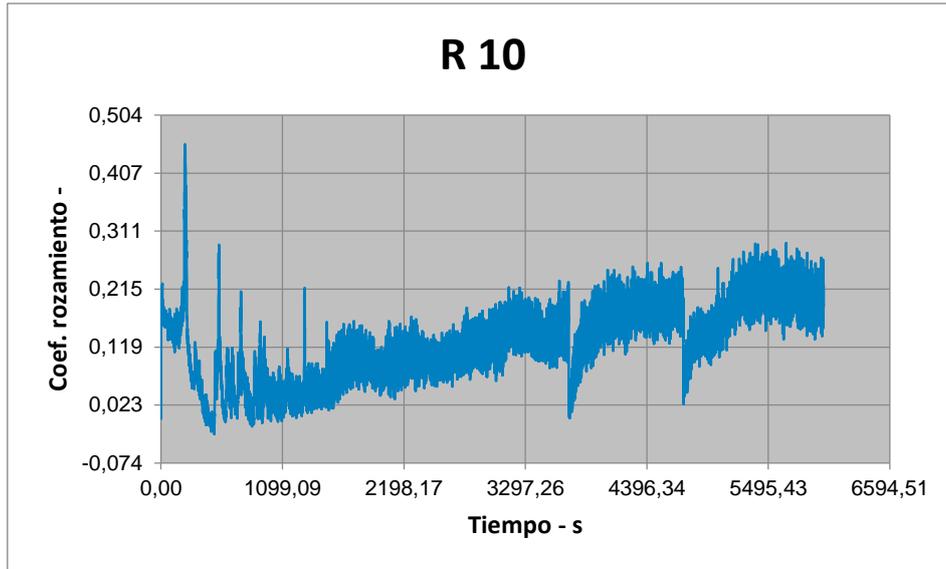
**Figura A5. Resumen de las imágenes obtenidas de cada ensayo en las 3 zonas de medición para la probeta de vanadis-4 sin recubrir.**

**Vanadis-4 con recubrimiento WC:C**

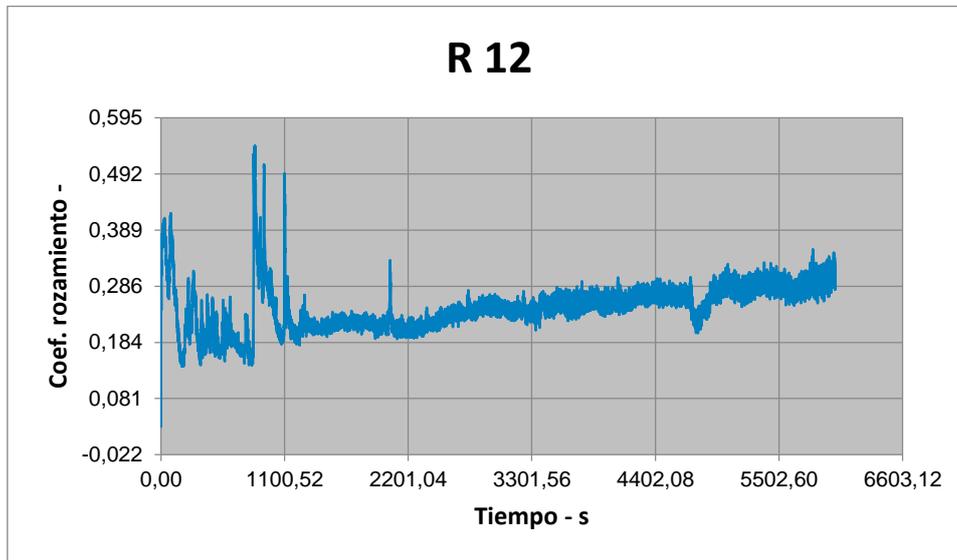
Resultados de los ensayos de fricción realizados sobre la probeta de vanadis 4 recubierta con WC:C:



**Figura A6. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 8 mm sobre probeta de vanadis-4 recubierto con WC:C.**



**Figura A7. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 10 mm sobre probeta de vanadis-4 recubierto con WC:C.**



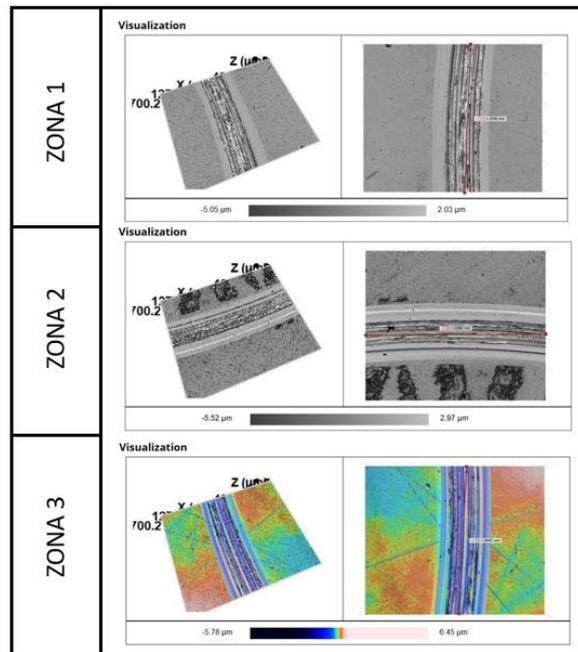
**Figura A8. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 12 mm sobre probeta de vanadis-4 recubierto con WC:C.**

Volumen perdido y el coeficiente de desgaste para cada ensayo según el estándar ASTM G99:

	V perido (1) (mm <sup>3</sup> )	Coefficiente de desgaste k (m <sup>3</sup> /Nm)	ancho del surco (μm)	radio esfera (mm)	MEDIAS
<b>R8</b> 20000 rev 40 N	0,08	1,93E-15	381,61	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,08	2,03E-15	388,12	3	<b>0,089 ± 0,016</b>
	0,11	2,67E-15	425,39	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(2,21 ± 0,4) E-15</b>
<b>R10</b> 20000 rev 40 N	0,05	9,25E-16	298,7	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,19	3,87E-15	481,16	3	<b>0,163 ± 0,105</b>
	0,25	4,97E-15	523,1	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(3,25 ± 2,091) E-15</b>
<b>R12</b> 20000 rev 40 N	0,03	5,72E-16	254,47	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,13	2,11E-15	392,91	3	<b>0,096 ± 0,053</b>
	0,13	2,10E-15	392,37	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(1,592 ± 0,883)E-15</b>

**Tabla A3. Resumen de los cálculos y valores medios de volumen perdido y coeficiente de desgaste para la muestra de vanadis-4 con WC:C.**

Imágenes obtenidas mediante cofocal para las 3 zonas diferentes en la probeta de vanadis 4 con WC:C:



**Figura A9. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vanadis-4 con WC:C en 3 zonas del surco del ensayo de 8 mm.**

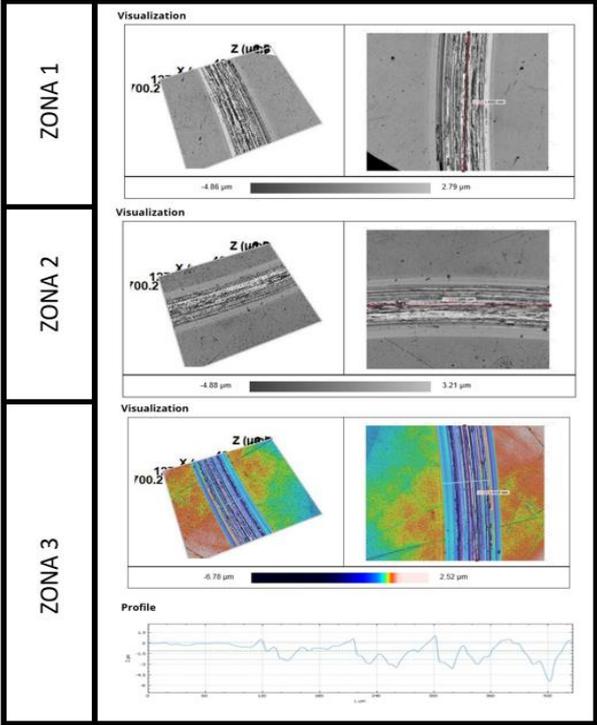


Figura A10. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vanadis-4 con WC:C en 3 zonas del surco del ensayo de 10 mm.

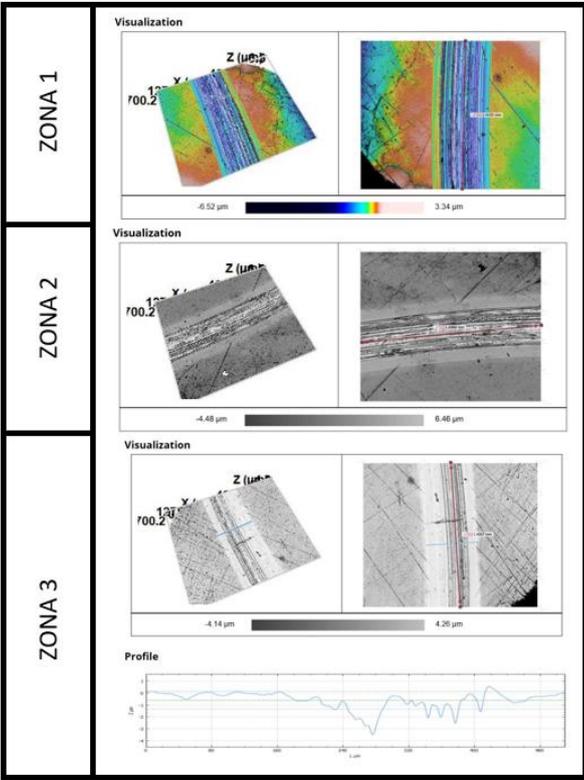


Figura A11. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vanadis-4 con WC:C en 3 zonas del surco del ensayo de 12 mm.

Volumen perdido y coeficiente de desgaste medidos mediante microscopía confocal:

Referencia	Volumen medido ( $\mu\text{m}^3$ )	longitud medida ( $\mu\text{m}$ )	Volumen perdido ( $\text{m}^3$ )	Coefficiente de desgaste ( $\text{m}^3/\text{Nm}$ )	Valores medios		
R8	WC401	804673	1424,8	2,8388E-11	7,0595E-16	Vperdido =	(2,22 ± 0.54) E-11
		658856	1698,6	1,9497E-11	4,8485E-16	k =	(5,52 ± 1.33) E-16
		523453	1404,2	1,8738E-11	4,6597E-16		
R10	WC401	1126800	1420,2	4,9851E-11	9,9176E-16	Vperdido =	(4,26 ± 0.75) E-11
		1154380	1688	4,2969E-11	8,5484E-16	k =	(8,47 ± 1.45) E-16
		784563	1411,5	3,4924E-11	6,948E-16		
R12	WC401	930515	1415,5	4,9565E-11	8,2172E-16	Vperdido =	(3,85 ± 1.07) E-11
		848777	1698	3,7689E-11	6,2484E-16	k =	(6,38 ± 1.78) E-16
		523453	1404,2	2,8107E-11	4,6597E-16		

Tabla A4. Valores obtenidos mediante microscopía confocal para la probeta de vanadis-4 con WC:C.

Imágenes 3D obtenidas mediante confocal para cada surco de la probeta de vanadis 4 con WC:C:

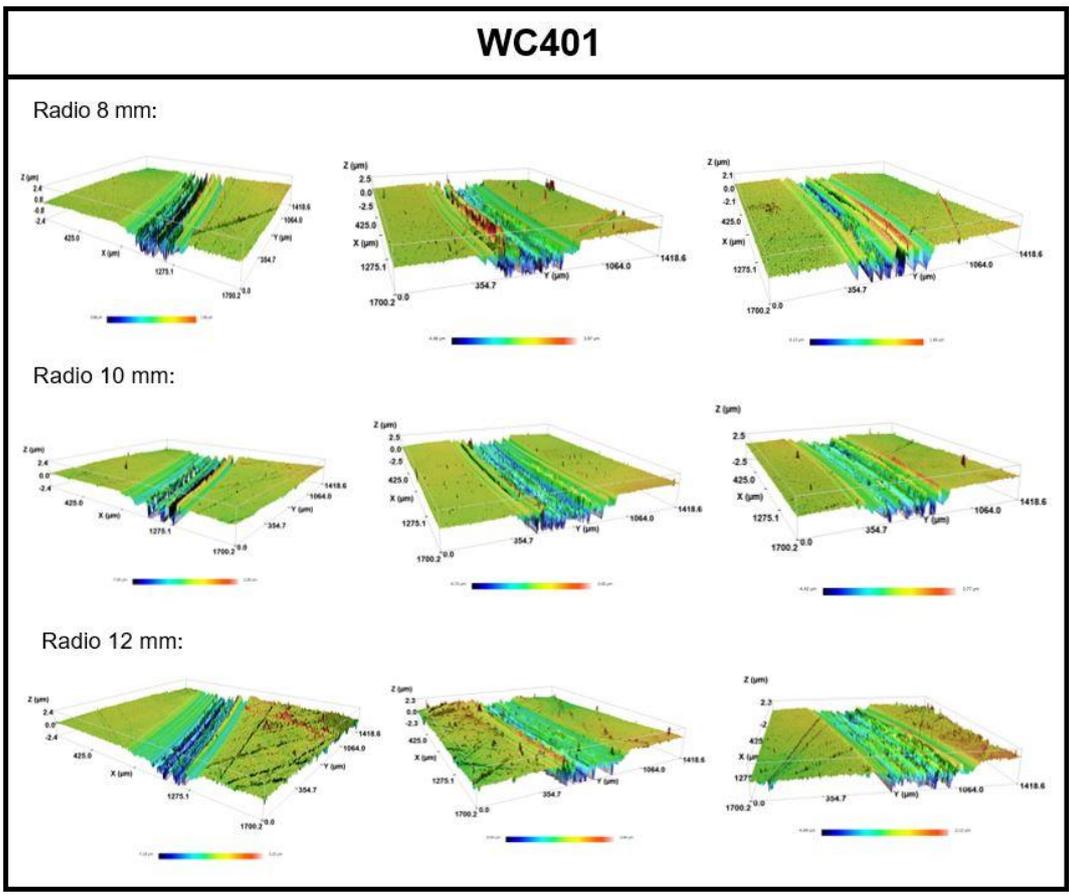
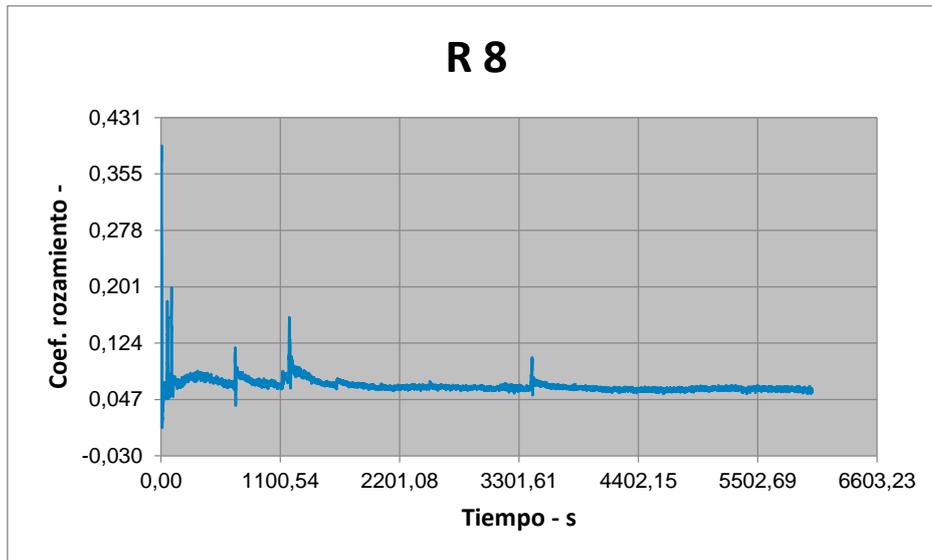


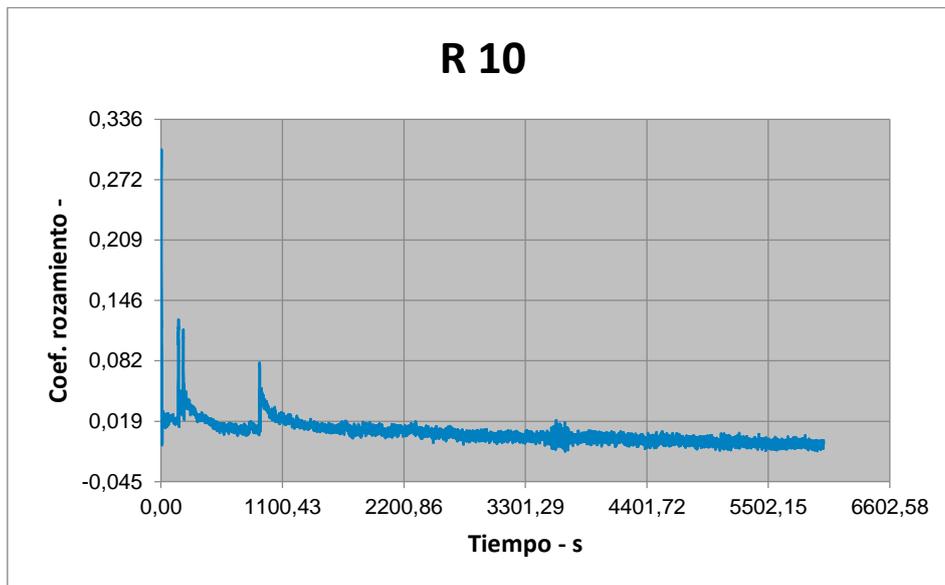
Figura A12. Resumen de las imágenes obtenidas de cada ensayo en las 3 zonas de medición para la probeta de vanadis-4 con WC:C.

## Vanadis-4 con recubrimiento ta-C

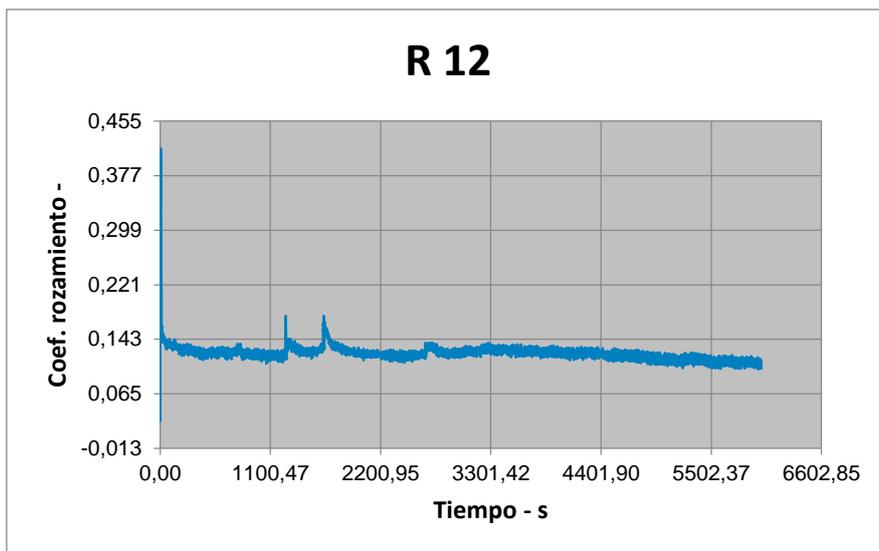
Resultados obtenidos de los ensayos de fricción para la probeta de vanadis 4 con ta-C:



**Figura A13. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 8 mm sobre probeta de vanadis-4 recubierto con ta-C.**



**Figura A14. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 10 mm sobre probeta de vanadis-4 recubierto con ta-C.**



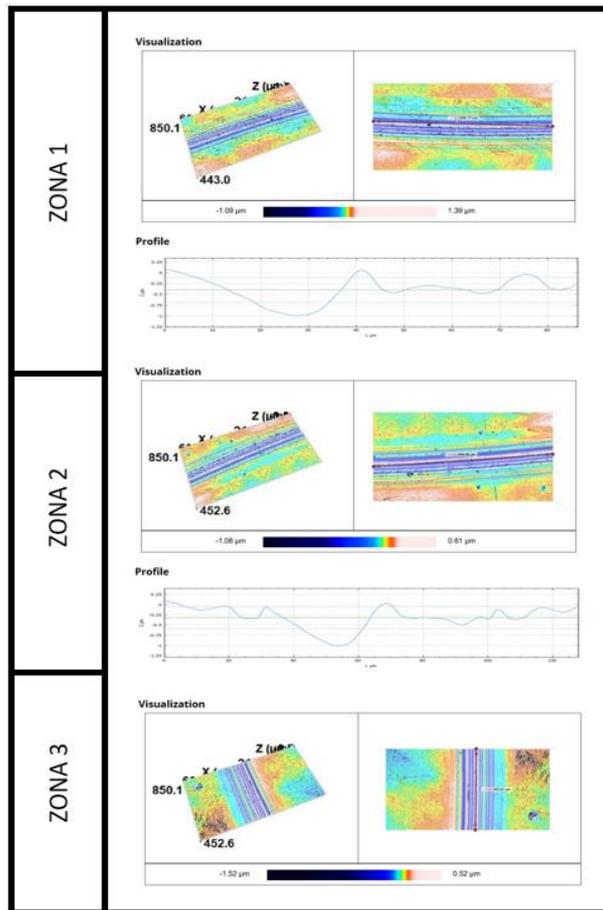
**Figura A15. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 12 mm sobre probeta de vanadis-4 recubierto con ta-C.**

Volumen perdido y el coeficiente de desgaste para cada ensayo según el estándar ASTM G99:

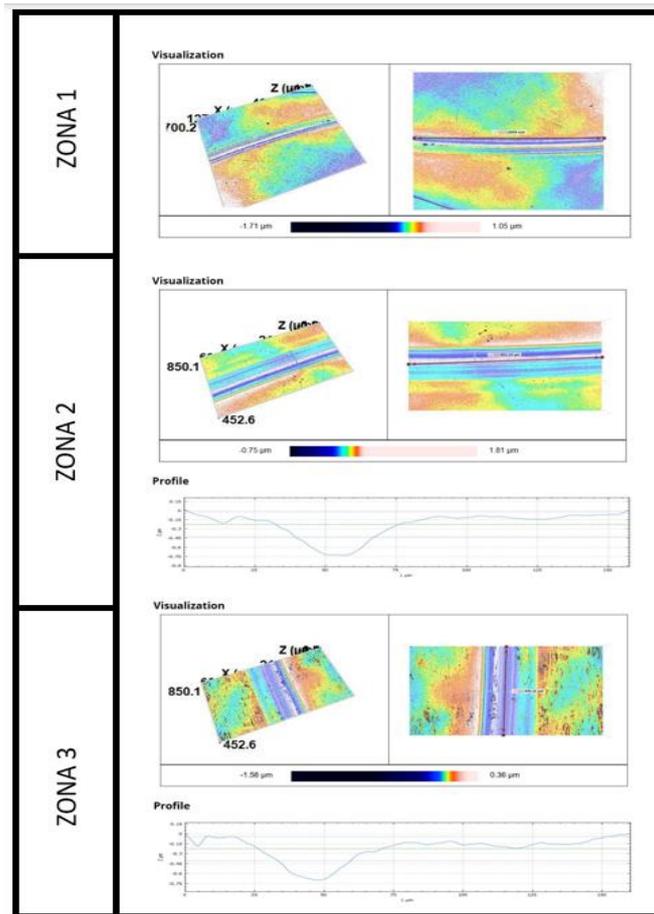
	V perido (1) (mm <sup>3</sup> )	Coefficiente de desgaste k (m <sup>3</sup> /Nm)	ancho del surco (μm)	radio esfera (mm)	MEDIAS
<b>R8</b> 20000 rev 40 N	0,005	1,25E-16	153,09	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,004	9,51E-17	139,91	3	<b>0,004 ± 0,0007</b>
	0,004	9,36E-17	139,17	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(1,044 ± 0,494) E-16</b>
<b>R10</b> 20000 rev 40 N	0,000	5,57E-18	54,33	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,001	1,40E-17	73,79	3	<b>0,0004 ± 0,0002</b>
	0,000	5,23E-18	53,19	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(8,248 ± 4,942) E-18</b>
<b>R12</b> 20000 rev 40 N	0,010	1,66E-16	168,6	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,006	1,01E-16	142,86	3	<b>0,006 ± 0,004</b>
	0,002	3,98E-17	104,68	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(1,025 ± 0,633) E-16</b>

**Tabla A5. Resumen de los cálculos y valores medios de volumen perdido y coeficiente de desgaste para la muestra de vanadis-4 con ta-C.**

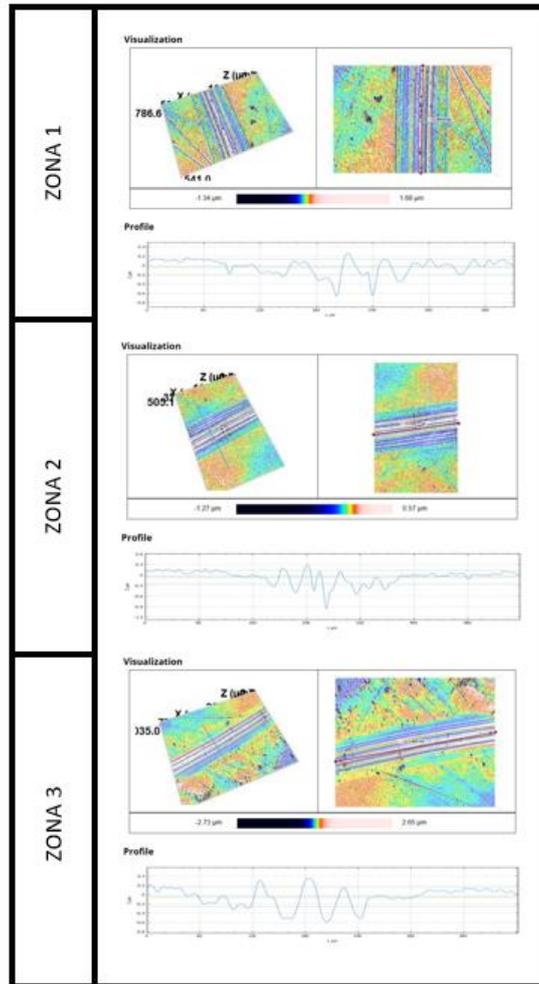
Imágenes obtenidas mediante cofocal para las 3 zonas diferentes en la probeta de vanadis 4 con ta-C:



**Figura A16. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vanadis-4 con ta-C en 3 zonas del surco del ensayo de 8 mm.**



**Figura A17. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vanadis-4 con ta-C en 3 zonas del surco del ensayo de 10 mm.**



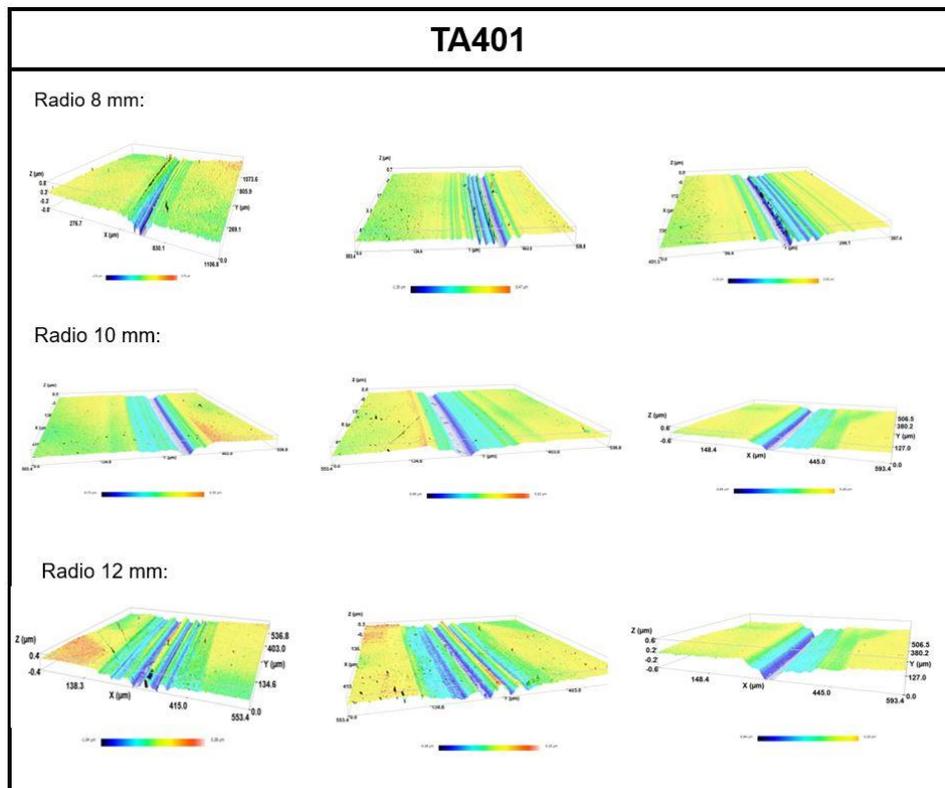
**Figura A18. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vanadis-4 con ta-C en 3 zonas del surco del ensayo de 12 mm.**

Volumen perdido y coeficiente de desgaste medidos mediante microscopía confocal:

Referencia	Volumen medido ( $\mu\text{m}^3$ )	longitud medida ( $\mu\text{m}$ )	Volumen perdido ( $\text{m}^3$ )	Coefficiente de desgaste ( $\text{m}^3/\text{Nm}$ )	Valores medios		
R8	TA401	38378	849,77	2,2701E-12	5,6454E-17	Vperdido =	$(2,40 \pm 0.12)$ E-12
		40856,6	849,68	2,417E-12	6,0106E-17	k =	$(5,96 \pm 0.30)$ E-17
		22607,2	453,01	2,5085E-12	6,2381E-17		
R10	TA401	66632,4	1694,4	2,4709E-12	4,9156E-17	Vperdido =	$(2,61 \pm 0.16)$ E-12
		37757,4	852,24	2,7837E-12	5,538E-17	k =	$(5,20 \pm 0.31)$ E-17
		18517,7	449,16	2,5904E-12	5,1534E-17		
R12	TA401	17427,2	539,67	2,4348E-12	4,0365E-17	Vperdido =	$(2,97 \pm 0.50)$ E-12
		23638,1	520,77	3,4224E-12	5,6738E-17	k =	$(4,93 \pm 0.83)$ E-17
		42853,1	1054,2	3,0649E-12	5,0812E-17		

**Tabla A6. Valores obtenidos mediante microscopía confocal para la probeta de vanadis-4 con ta-C.**

Imágenes 3D obtenidas mediante confocal para cada surco de la probeta de vanadis 4 con ta-C:



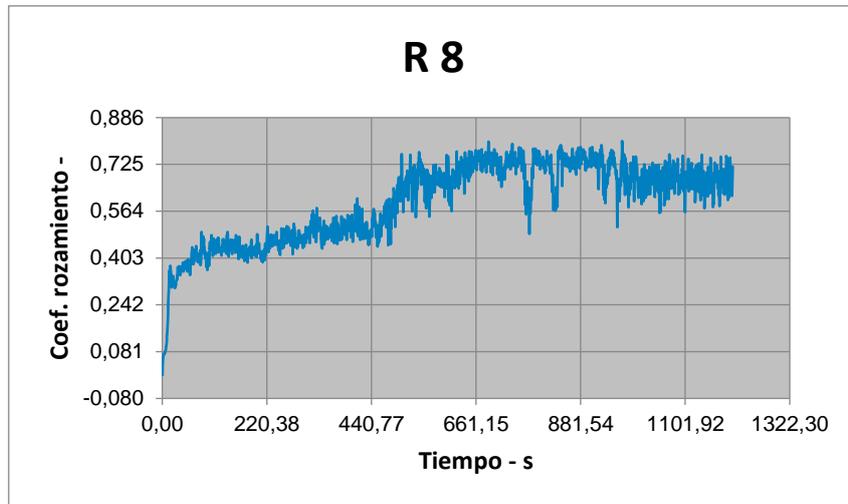
**Figura A19. Resumen de las imágenes obtenidas de cada ensayo en las 3 zonas de medición para la probeta de vanadis-4 con ta-C.**

## **Apéndice B**

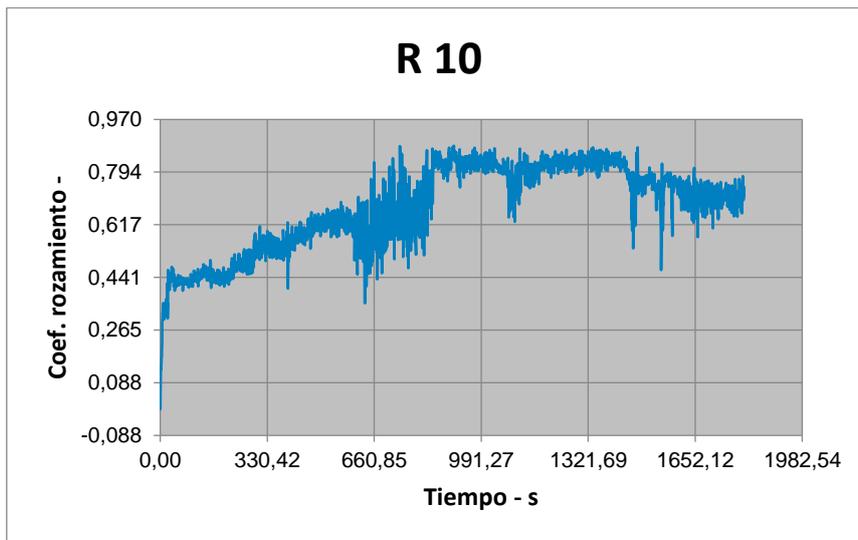
### **Resultados ensayos tribológicos: K-360**

**K-360 sin recubrir**

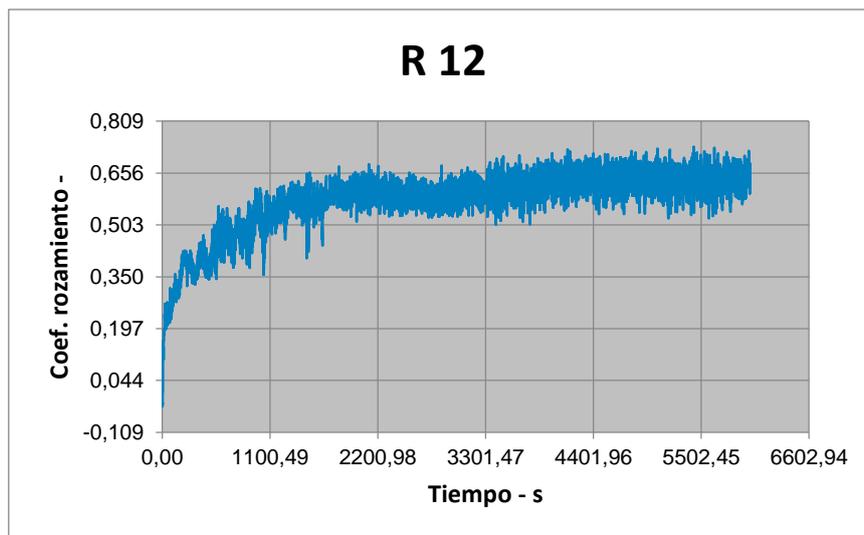
Gráficas del coeficiente de fricción obtenidas para cada ensayo de K-360 sin recubrir:



**Figura B1. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 8 mm sobre probeta de K-360 sin recubrir.**



**Figura B2. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 10 mm sobre probeta de K-360 sin recubrir.**



**Figura B3. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 12 mm sobre probeta de K-360 sin recubrir.**

Volumen perdido y el coeficiente de desgaste para cada ensayo según el estándar ASTM G99:

	V perdido (1) (mm <sup>3</sup> )	Coefficiente de desgaste k (m <sup>3</sup> /Nm)	ancho del surco (µm)	radio esfera (mm)	MEDIAS
<b>R8</b> 20000 rev 40 N	3,63	4,51E-13	1375,15	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	4,87	6,05E-13	1516,34	3	<b>4,35 ± 0,64</b>
	4,54	5,64E-13	1481,08	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(5,40 ± 0,79) E-13</b>
<b>R10</b> 20000 rev 40 N	8,12	5,38E-13	1669,32	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	7,96	5,28E-13	1658,04	3	<b>7,89 ± 0,27</b>
	7,59	5,03E-13	1632,24	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(5,23 ± 0,18) E-13</b>
<b>R12</b> 20000 rev 40 N	24,49	4,06E-13	2269,59	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	23,20	3,85E-13	2229,1	3	<b>24,06 ± 0,74</b>
	24,50	4,06E-13	2269,93	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(3,99 ± 0,12) E-13</b>

**Tabla B1. Resumen de los cálculos y valores medios de volumen perdido y coeficiente de desgaste para la muestra de K-360 sin recubrir.**

Imágenes obtenidas mediante cofocal para las 3 zonas diferentes en la probeta de K-360 sin recubrir:

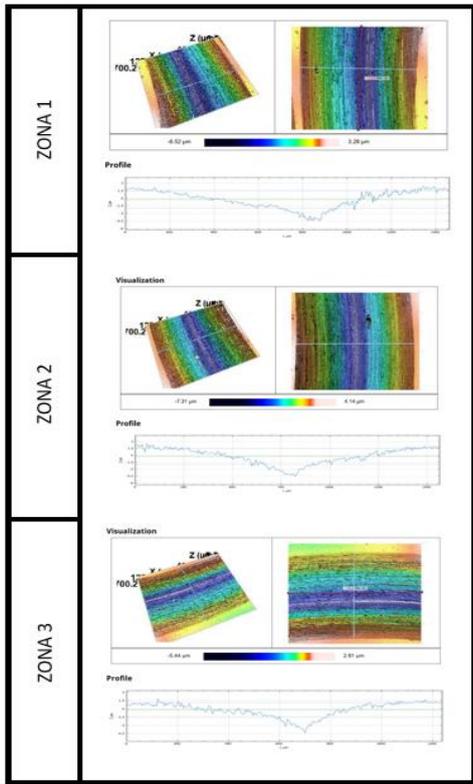


Figura B4. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de K-360 en 3 zonas del surco del ensayo de 10 mm.

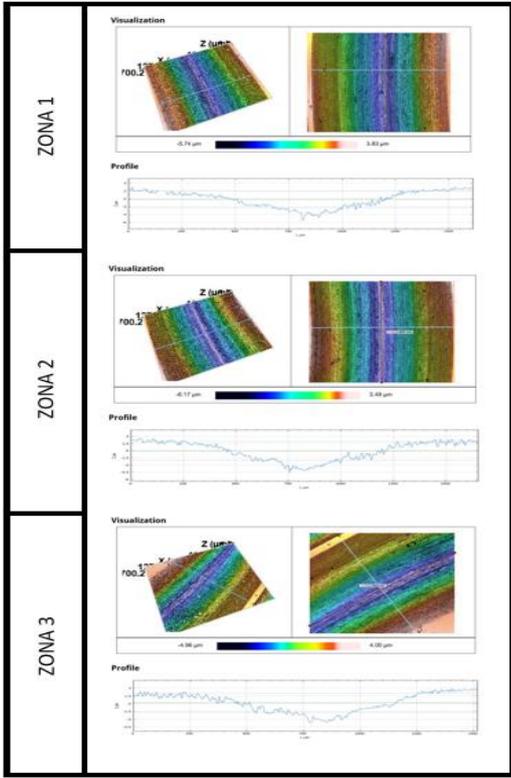
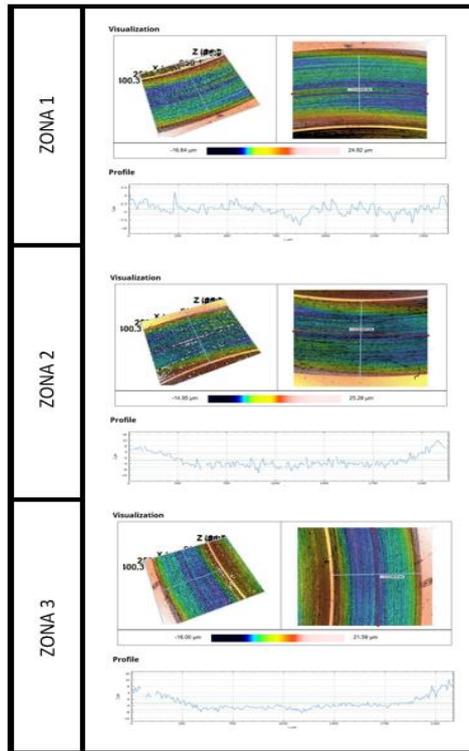


Figura B5. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de K-360 en 3 zonas del surco del ensayo de 10 mm.



**Figura B6. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de K-360 en 3 zonas del surco del ensayo de 12 mm.**

Volumen perdido y coeficiente de desgaste medidos mediante microscopía confocal:

	Referencia	Volumen medido ( $\mu\text{m}^3$ )	longitud medida ( $\mu\text{m}$ )	Volumen perdido ( $\text{m}^3$ )	Coefficiente de desgaste ( $\text{m}^3/\text{Nm}$ )	Valores medios	
R8	NRK01	2861210	1428,4	1,0069E-10	1,2519E-14	Vperdido =	$(8,49 \pm 2.19)$ E-11
		2659890	1420	9,4155E-11	1,1707E-14	k =	$(1,06 \pm 0.27)$ E-14
		2033460	1709,2	5,9802E-11	7,4357E-15		
R10	NRK01	3664580	1420	1,6215E-10	1,0753E-14	Vperdido =	$(1,41 \pm 0.27)$ E-10
		3360640	1406,7	1,5011E-10	9,9543E-15	k =	$(9,32 \pm 1.82)$ E-15
		3474290	1992	1,0959E-10	7,2672E-15		
R12	NRK01	58026200	3414,1	1,2815E-09	2,1245E-14	Vperdido =	$(1,17 \pm 0.13)$ E-09
		53969100	3416,3	1,1911E-09	1,9747E-14	k =	$(1,94 \pm 0.21)$ E-14
		38462700	2817,3	1,0294E-09	1,7065E-14		

**Tabla B2. Valores obtenidos mediante microscopía confocal para la probeta de K-360 sin recubrir.**

Imágenes 3D obtenidas mediante confocal para cada surco de la probeta de K-360 sin recubrir:

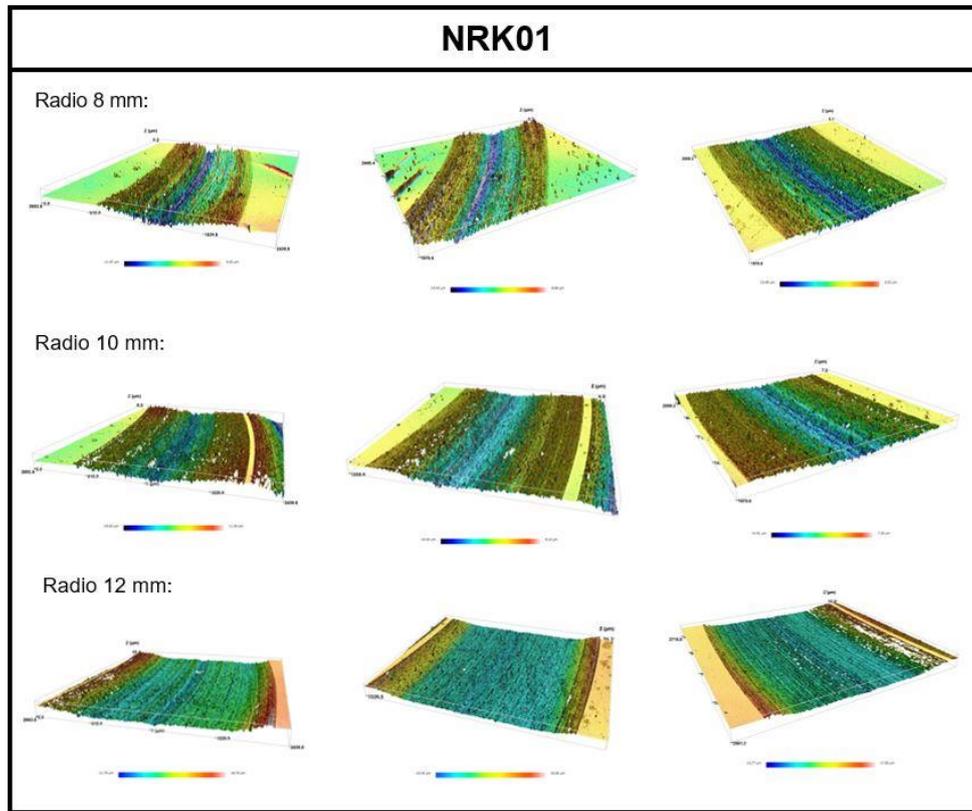


Figura B7. Resumen de las imágenes obtenidas de cada ensayo en las 3 zonas de medición para la probeta de K-360 sin recubrir.

**K-360 con recubrimiento WC:C**

Gráficas del coeficiente de fricción obtenidas para cada ensayo de K-360 sin recubrir:

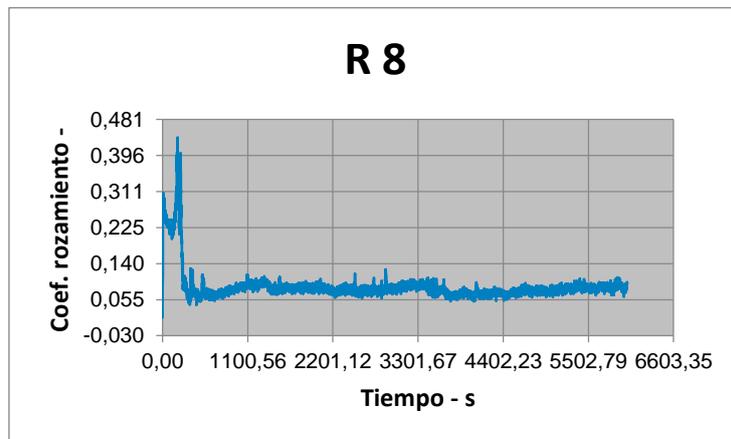
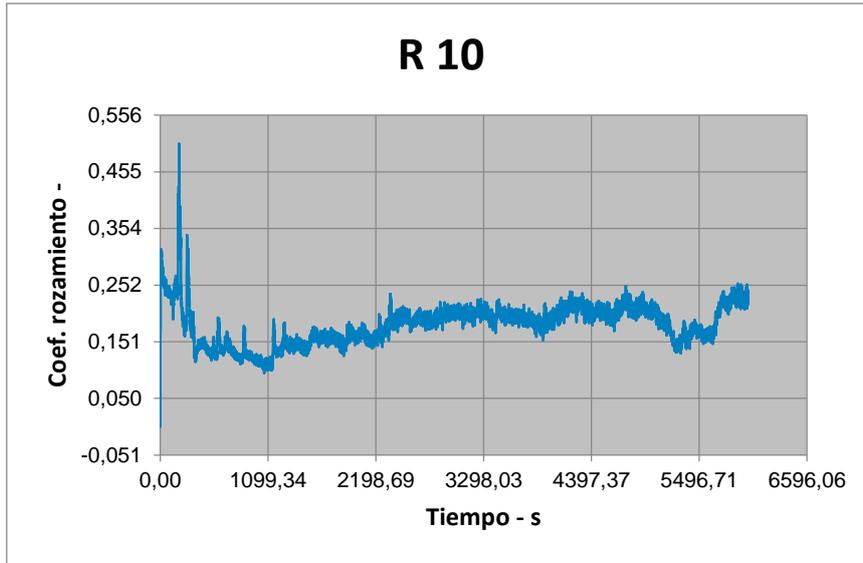
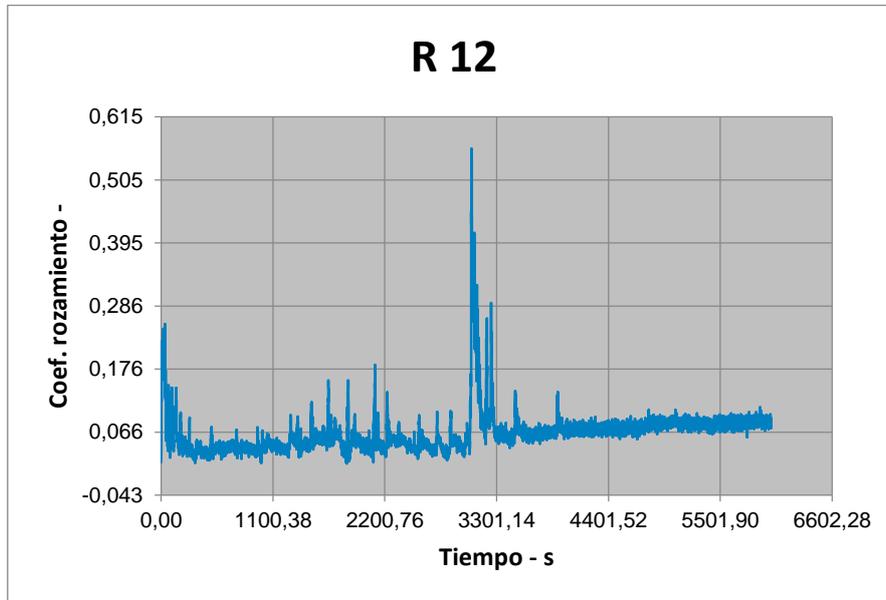


Figura B8. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 8 mm sobre probeta de K-360 con recubrimiento WC:C.



**Figura B9. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 10 mm sobre probeta de K-360 con recubrimiento WC:C.**



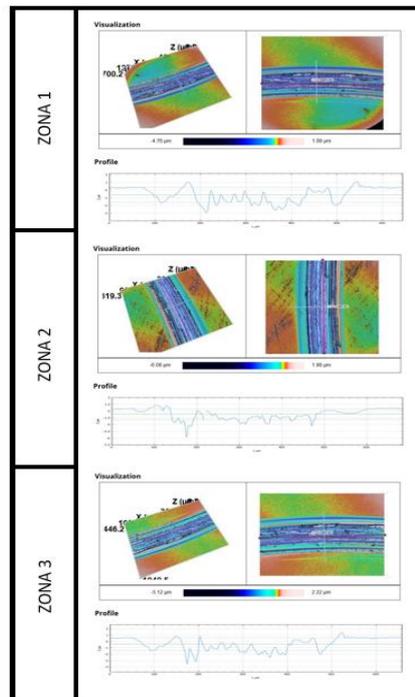
**Figura B10. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 12 mm sobre probeta de K-360 con recubrimiento WC:C.**

Volumen perdido y el coeficiente de desgaste para cada ensayo según el estándar ASTM G99:

	V perdido (1) (mm <sup>3</sup> )	Coefficiente de desgaste k (m <sup>3</sup> /Nm)	ancho del surco (μm)	radio esfera (mm)	MEDIAS
<b>R8</b> 20000 rev 40 N	0,10	2,40E-15	410,19	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,12	2,96E-15	440,06	3	<b>0,102 ± 0,015</b>
	0,09	2,26E-15	402,42	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(2,54 ± 0,37) E-15</b>
<b>R10</b> 20000 rev 40 N	0,04	8,75E-16	293,17	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,11	2,25E-15	401,92	3	<b>0,094 ± 0,043</b>
	0,12	2,46E-15	413,81	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(1,86 ± 0,82) E-15</b>
<b>R12</b> 20000 rev 40 N	0,08	1,35E-15	338,49	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,14	2,40E-15	410,19	3	<b>0,139 ± 0,055</b>
	0,19	3,18E-15	450,98	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(2,31 ± 0,92) E-15</b>

**Tabla B3. Resumen de los cálculos y valores medios de volumen perdido y coeficiente de desgaste para la muestra de K-360 con WC:C.**

Imágenes obtenidas mediante confocal para las 3 zonas diferentes en la probeta de K-360 con WC:C:



**Figura B11. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de K-360 con WC:C en 3 zonas del surco del ensayo de 8 mm.**

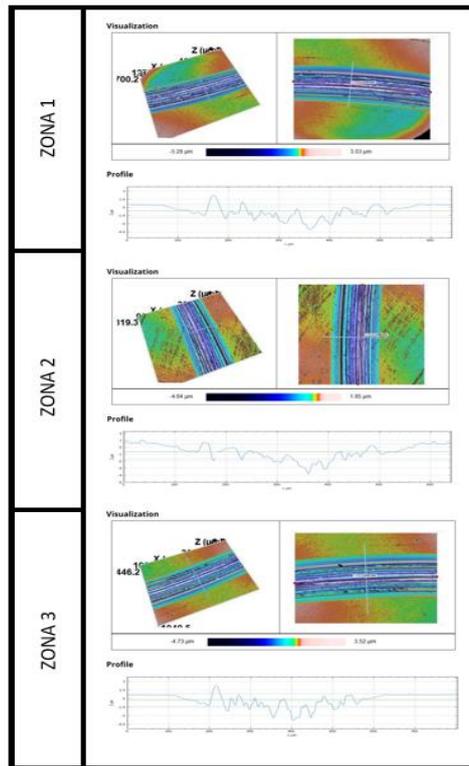


Figura B12. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de K-360 con WC:C en 3 zonas del surco del ensayo de 10 mm.

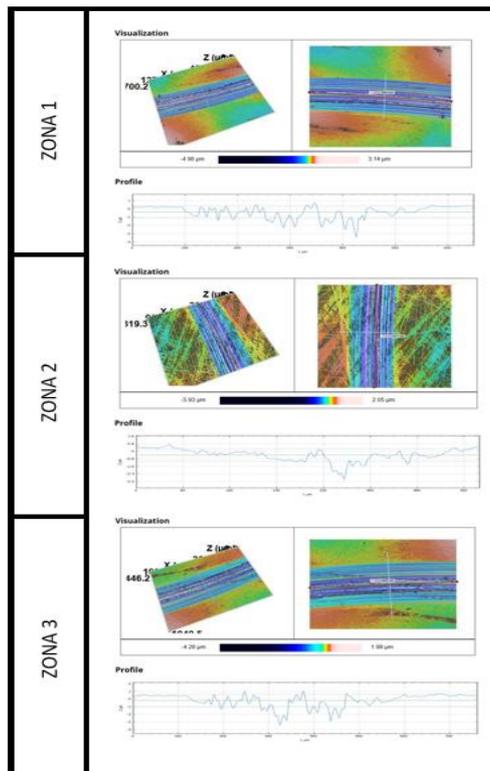


Figura B13. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de K-360 con WC:C en 3 zonas del surco del ensayo de 12 mm.

Volumen perdido y coeficiente de desgaste medidos mediante microscopía confocal:

	Referencia	Volumen medido ( $\mu\text{m}^3$ )	longitud medida ( $\mu\text{m}$ )	Volumen perdido ( $\text{m}^3$ )	Coefficiente de desgaste ( $\text{m}^3/\text{Nm}$ )	Valores medios	
R8	WCK01	1057000	1692,23	3,1397E-11	7,8077E-16	Vperdido =	(3,25 ± 0.26) E-11
		839383	1190,3	3,5447E-11	8,8148E-16	k =	(8,08 ± 0.64) E-16
		889485	1459,7	3,063E-11	7,617E-16		
R10	WCK01	1256240	1713,7	4,6059E-11	9,1632E-16	Vperdido =	(4,50 ± 0.18) E-11
		862576	1178,6	4,5984E-11	9,1483E-16	k =	(8,94 ± 0.36) E-16
		986427	1447	4,2833E-11	8,5213E-16		
R12	WCK01	790414	1705,4	3,4945E-11	5,7935E-16	Vperdido =	(3,20 ± 0.40) E-11
		429592	1181,7	2,741E-11	4,5442E-16	k =	(5,31 ± 0.67) E-16
		648959	1452,2	3,3694E-11	5,586E-16		

**Tabla B4. Valores obtenidos mediante microscopía confocal para la probeta de K-360 con WC:C.**

Imágenes 3D obtenidas mediante confocal para cada surco de la probeta de K-360 sin recubrir:

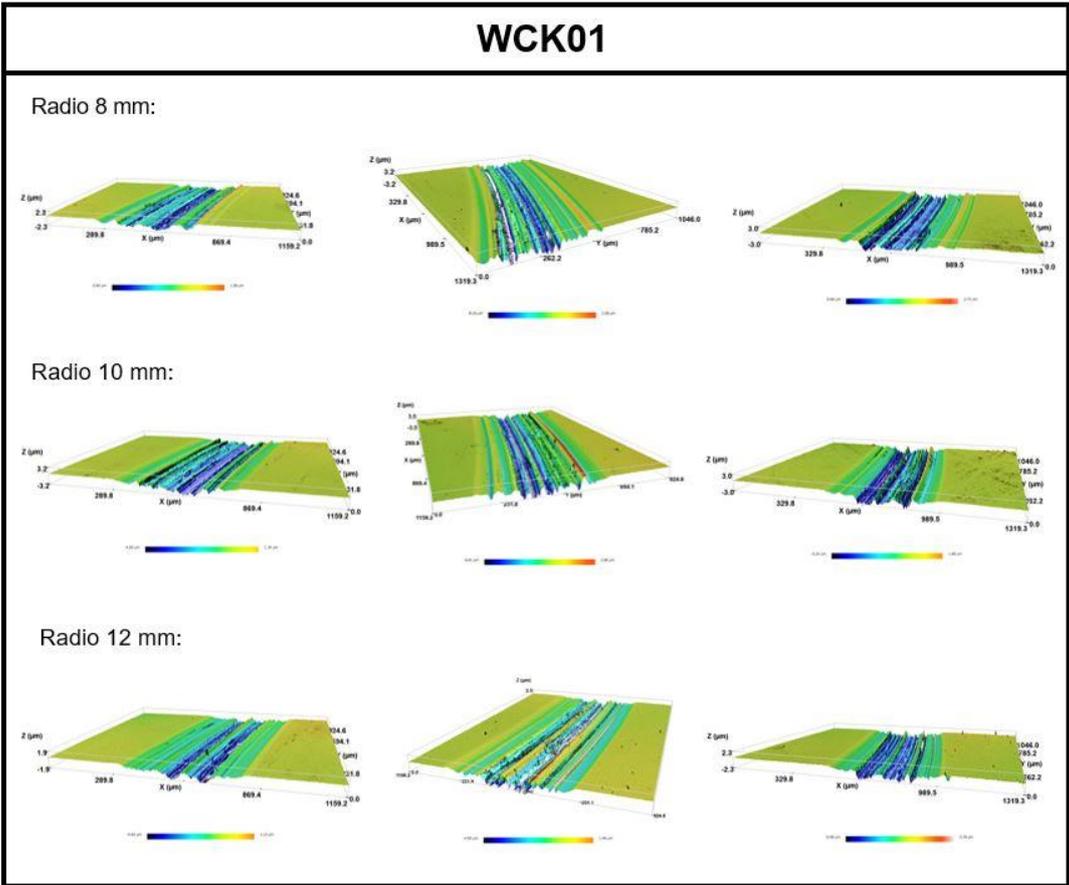


Figura B14. Resumen de las imágenes obtenidas de cada ensayo en las 3 zonas de medición para la probeta de K-360 con WC:C.

**K-360 con recubrimiento ta-C**

Gráficas del coeficiente de fricción obtenidas para cada ensayo de K-360 con ta-C:

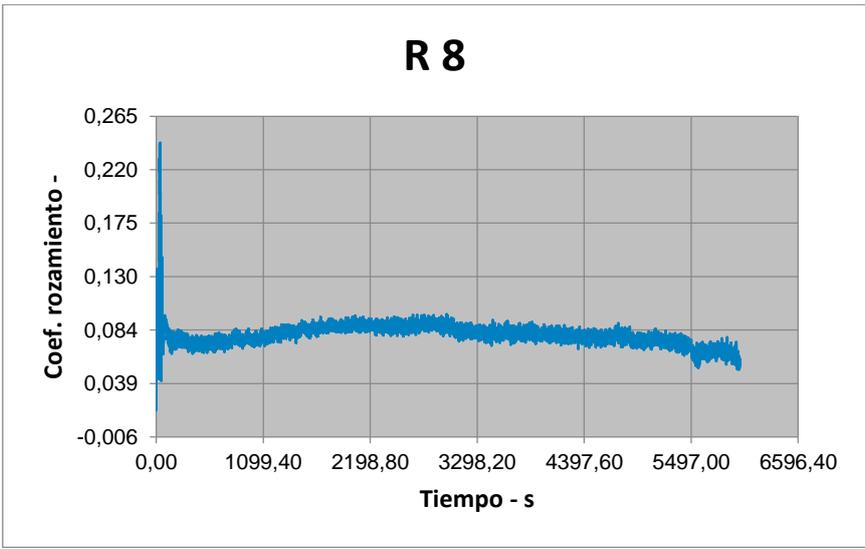
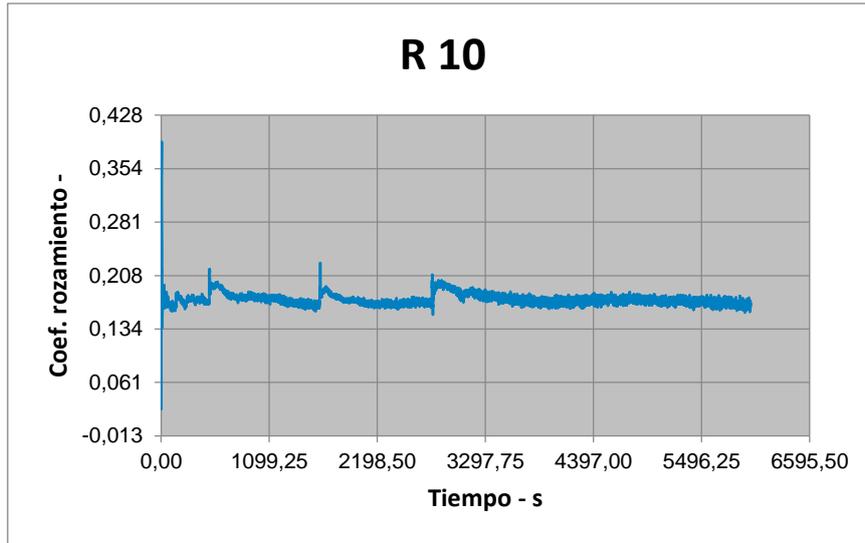
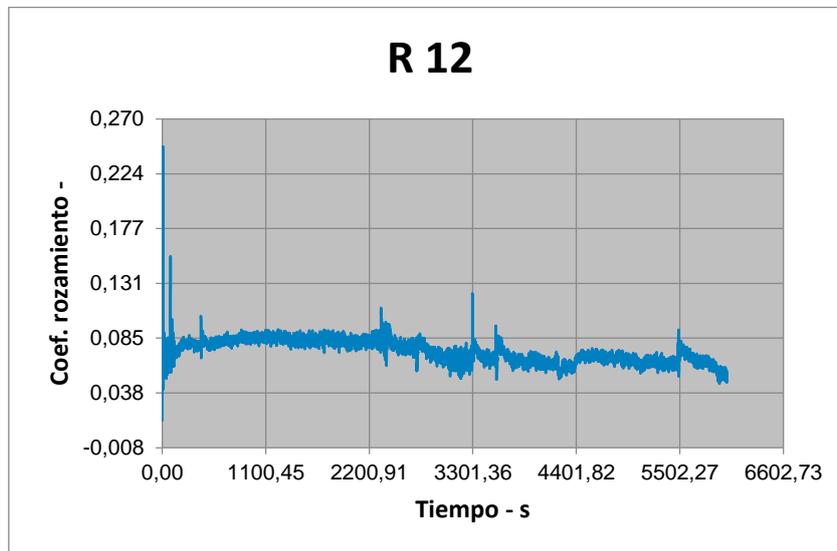


Figura B15. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 8 mm sobre probeta de K-360 con recubrimiento ta-C.



**Figura B16. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 10 mm sobre probeta de K-360 con recubrimiento ta-C.**



**Figura B17. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 12 mm sobre probeta de K-360 con recubrimiento ta-C.**

Volumen perdido y el coeficiente de desgaste para cada ensayo según el estándar ASTM G99:

	V perido (1) (mm <sup>3</sup> )	Coefficiente de desgaste k (m <sup>3</sup> /Nm)	ancho del surco (μm)	radio esfera (mm)	MEDIAS
<b>R8</b> <b>20000 rev</b> <b>40 N</b>	0,03	7,53E-16	278,85	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,03	6,73E-16	268,59	3	<b>0,025 ± 0,007</b>
	0,02	4,05E-16	226,85	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(6,10 ± 2,24) E-16</b>
<b>R10</b> <b>20000 rev</b> <b>40 N</b>	0,03	6,53E-16	265,96	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,02	3,37E-16	213,21	3	<b>0,020 ± 0,011</b>
	0,01	2,20E-16	185,03	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(4,03 ± 2,24) E-16</b>
<b>R12</b> <b>20000 rev</b> <b>40 N</b>	0,05	8,10E-16	285,68	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,04	6,91E-16	271	3	<b>0,035 ± 0,019</b>
	0,01	2,20E-16	185,03	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(5,73 ± 3,11) E-16</b>

**Tabla B5. Resumen de los cálculos y valores medios de volumen perdido y coeficiente de desgaste para la muestra de K-360 con ta-C.**

Imágenes obtenidas mediante cofocal para las 3 zonas diferentes en la probeta de K-360 con ta-C:

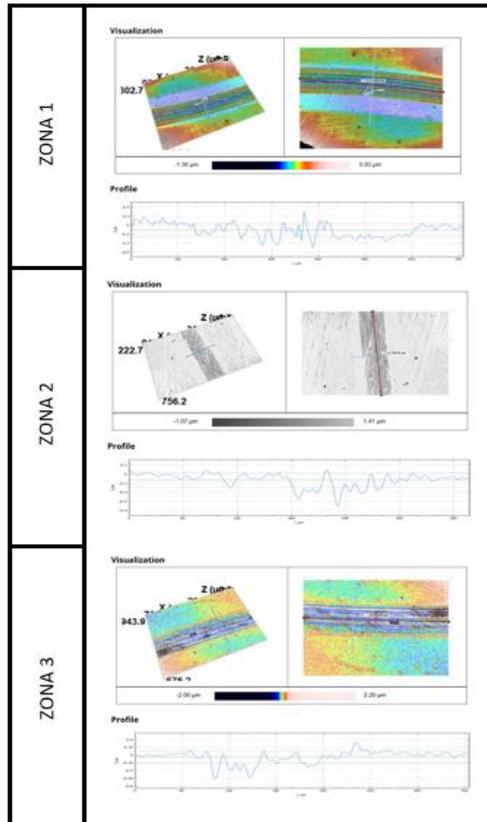


Figura B18. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de K-360 con ta-C en 3 zonas del surco del ensayo de 8 mm.

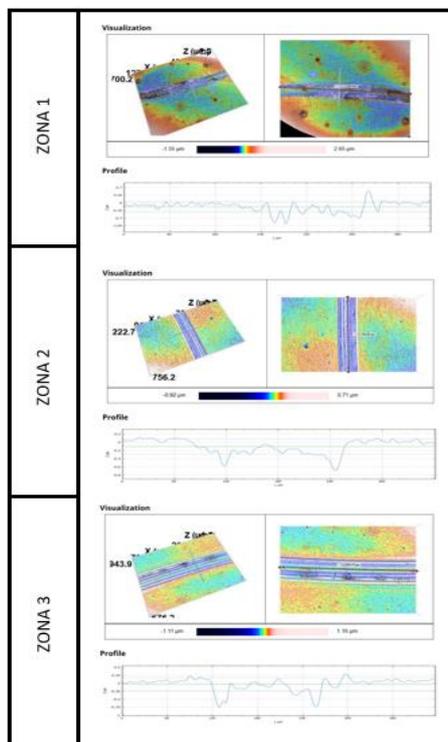


Figura B19. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de K-360 con ta-C en 3 zonas del surco del ensayo de 10 mm.

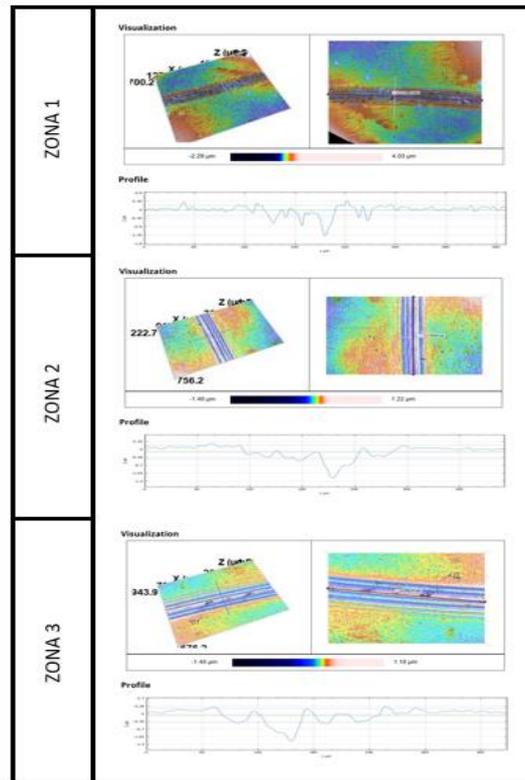


Figura B20. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de K-360 con ta-C en 3 zonas del surco del ensayo de 12 mm.

Volumen perdido y coeficiente de desgaste medidos mediante microscopía confocal:

	Referencia	Volumen medido ( $\mu\text{m}^3$ )	longitud medida ( $\mu\text{m}$ )	Volumen perdido ( $\text{m}^3$ )	Coefficiente de desgaste ( $\text{m}^3/\text{Nm}$ )	Valores medios	
R8	TAK01	132097	1310	5,0686E-12	1,2605E-16	Vperdido =	(2,46 ± 2.27) E-12
		13870,2	756,42	9,217E-13	2,2921E-17	k =	(6,11 ± 5.65) E-17
		25844,4	944,76	1,375E-12	3,4194E-17		
R10	TAK01	106927	1710	3,9289E-12	7,8163E-17	Vperdido =	(3,29 ± 0.58) E-12
		38293,6	760,08	3,1655E-12	6,2976E-17	k =	(6,55 ± 1.16) E-17
		42146,5	952,77	2,7794E-12	5,5295E-17		
R12	TAK01	75256	1702,7	3,3325E-12	5,5248E-17	Vperdido =	(4,54 ± 1.04) E-12
		50219,3	749,65	5,051E-12	8,3738E-17	k =	(7,52 ± 1.73) E-17
		65933,3	951,97	5,2221E-12	8,6575E-17		

Tabla B6. Valores obtenidos mediante microscopía confocal para la probeta de K-360 con ta-C.

Imágenes 3D obtenidas mediante confocal para cada surco de la probeta de K-360 sin recubrir:

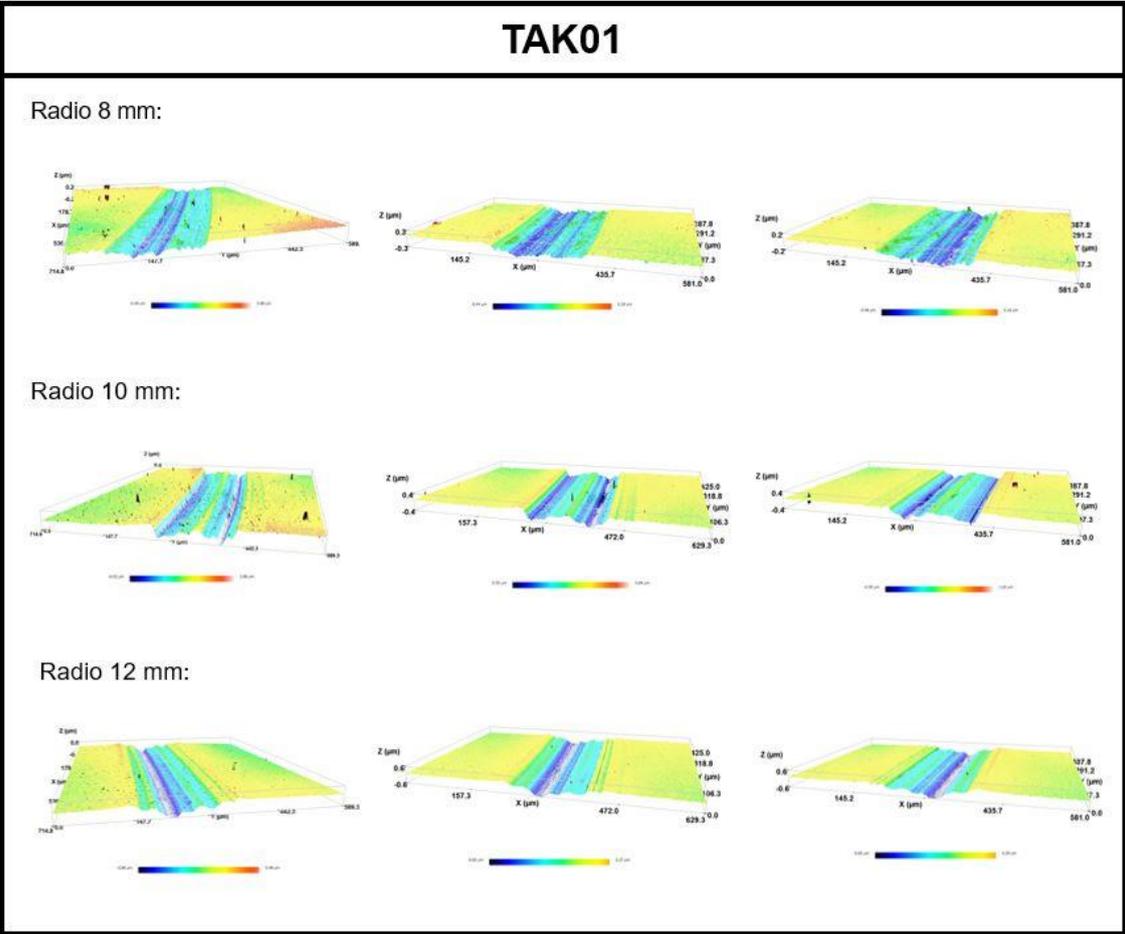


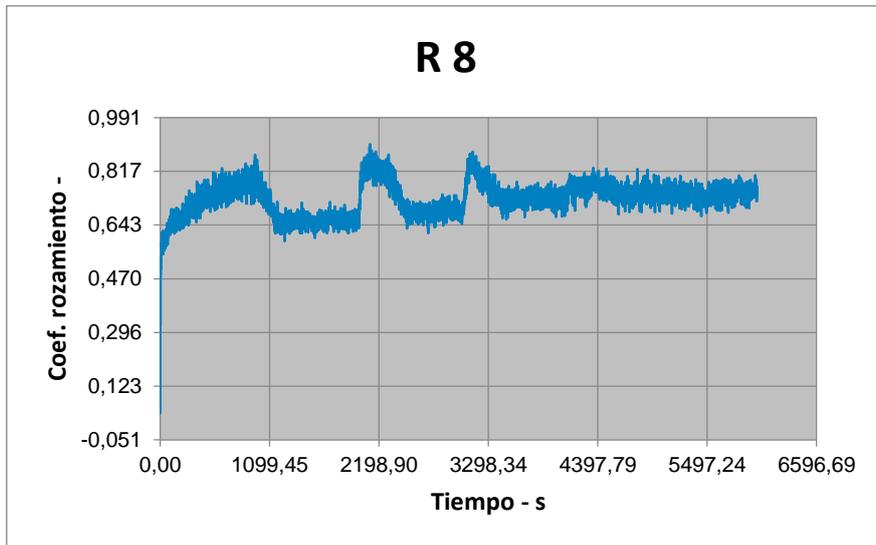
Figura B21. Resumen de las imágenes obtenidas de cada ensayo en las 3 zonas de medición para la probeta de K-360 con ta-C.

## **Apéndice C**

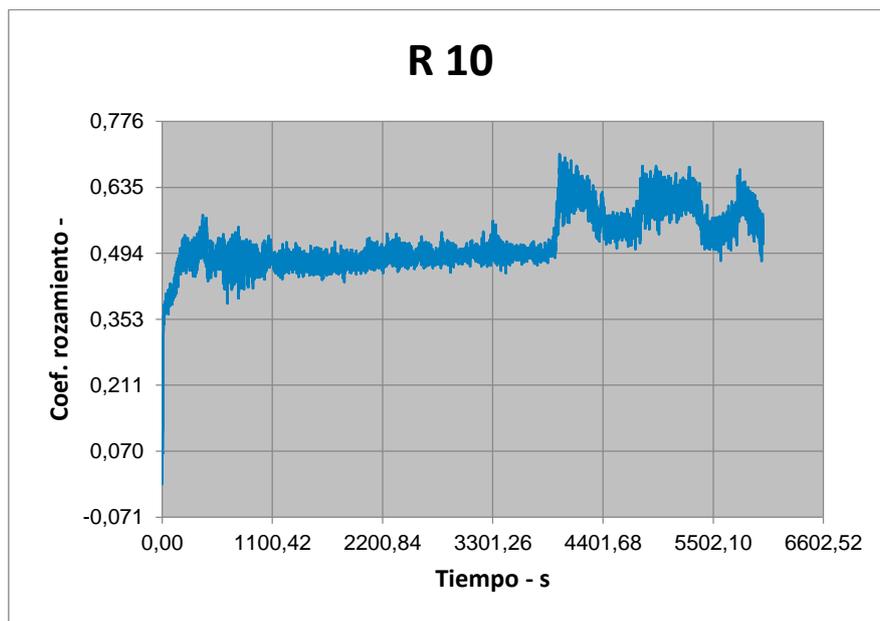
### **Resultados ensayos tribológicos: Vancron**

## Vancron sin recubrir

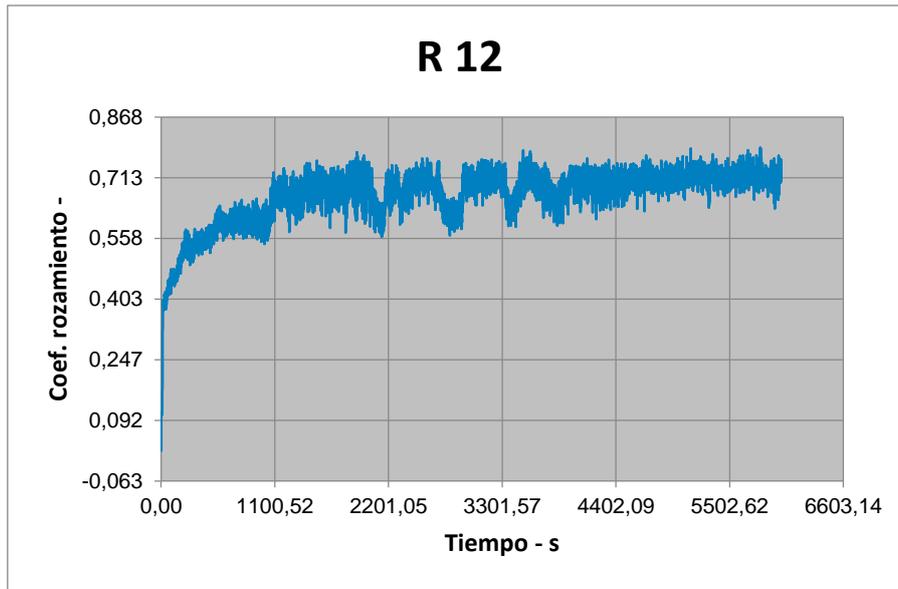
Gráficas del coeficiente de fricción obtenidas para cada ensayo de K-360 sin recubrir:



**Figura C1. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 8 mm sobre probeta de vancron sin recubrir.**



**Figura C2. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 10 mm sobre probeta de vancron sin recubrir.**



**Figura C3. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 12 mm sobre probeta de vancron sin recubrir.**

Volumen perdido y el coeficiente de desgaste para cada ensayo según el estándar ASTM G99:

	V perdido (1) (mm <sup>3</sup> )	Coeficiente de desgaste k (m <sup>3</sup> /Nm)	ancho del surco (μm)	radio esfera (mm)	MEDIAS
<b>R8</b> 20000 rev 40 N	0,28	6,91E-15	583,71	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,31	7,62E-15	603,11	3	<b>0,35 ± 0,09</b>
	0,45	1,12E-14	686,57	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(8,59 ± 2,32) E-15</b>
<b>R10</b> 20000 rev 40 N	0,34	6,77E-15	580	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,29	5,73E-15	548,37	3	<b>0,33 ± 0,03</b>
	0,35	6,96E-15	585,36	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(6,49 ± 0,67) E-15</b>
<b>R12</b> 20000 rev 40 N	1,97	3,27E-14	980,14	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	2,15	3,57E-14	1009,12	3	<b>2,22 ± 0,29</b>
	2,54	4,20E-14	1065,85	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(3,68 ± 0,48) E-14</b>

**Tabla C1. Resumen de los cálculos y valores medios de volumen perdido y coeficiente de desgaste para la muestra de vancron sin recubrir.**

Imágenes obtenidas mediante cofocal para las 3 zonas diferentes en la probeta de vancron sin recubrir:

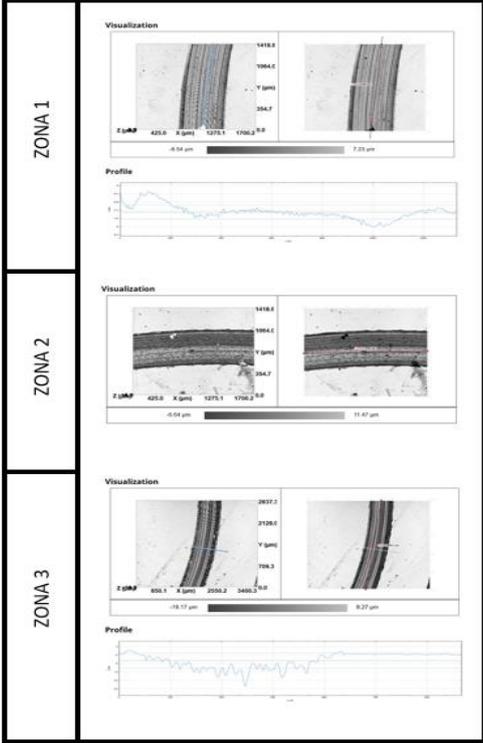


Figura C4. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vancron sin recubrir en 3 zonas del surco del ensayo de 8 mm.

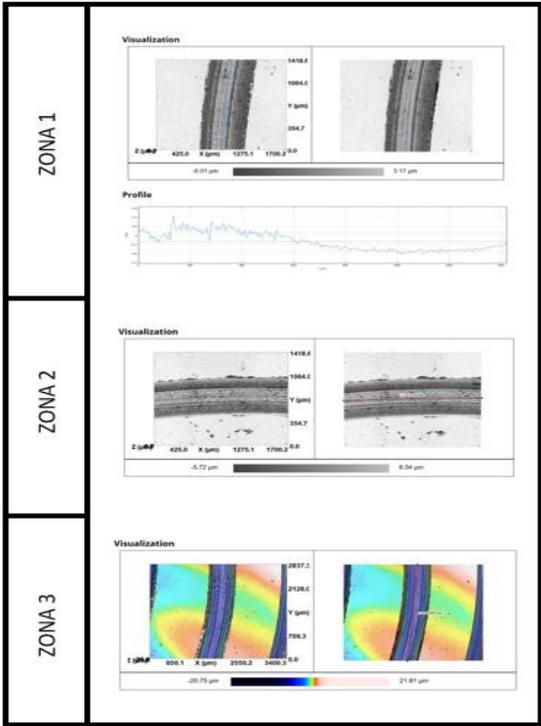
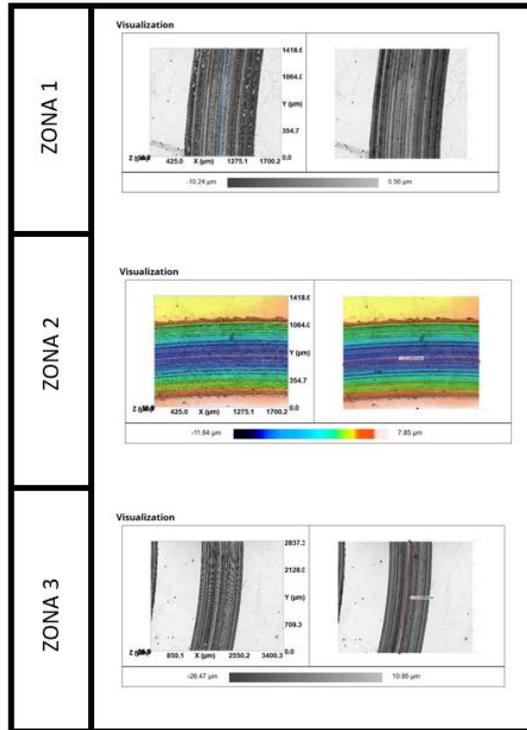


Figura C5. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vancron sin recubrir en 3 zonas del surco del ensayo de 10 mm.



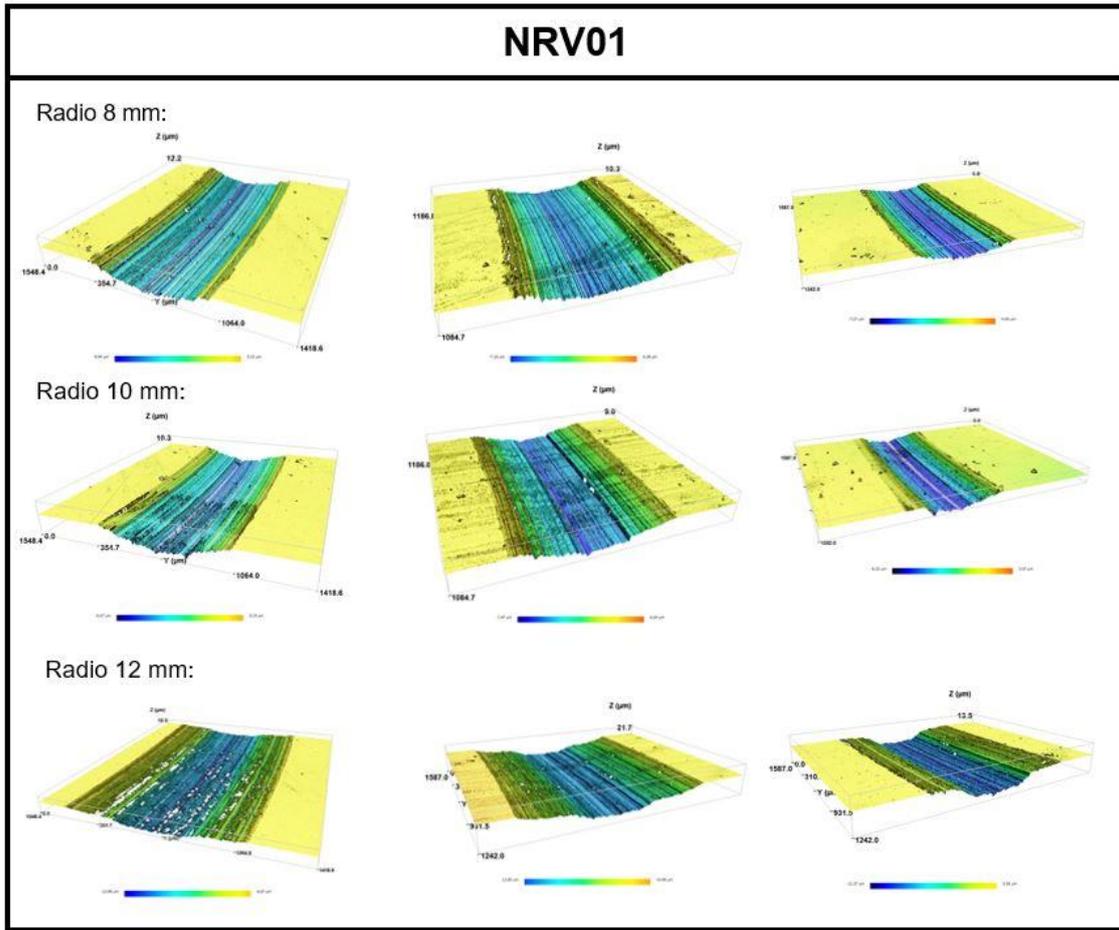
**Figura C6. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vancron sin recubrir en 3 zonas del surco del ensayo de 12 mm.**

Volumen perdido y coeficiente de desgaste medidos mediante microscopía confocal:

	Referencia	Volumen medido (µm³)	longitud medida (µm)	Volumen perdido (m³)	Coefficiente de desgaste (m³/Nm)	Valores medios	
R8	NRV01	4509800	1329,6	1,7049E-10	4,23981E-15	Vperdido =	(1,21 ± 0.59) E-10
		1874680	1706	5,5235E-11	1,37359E-15	k =	(3,00 ± 1.47) E-15
		7866420	2893,1	1,3667E-10	3,39879E-15		
R10	NRV01	2080000	1418,64	9,2124E-11	1,83274E-15	Vperdido =	(1,02 ± 0.39) E-10
		1891940	1711,2	6,9468E-11	1,38203E-15	k =	(2,03 ± 0.77) E-15
		6579300	2847,3	1,4519E-10	2,88839E-15		
R12	NRV01	6510000	1418,64	3,46E-10	5,73613E-15	Vperdido =	(5,78 ± 2.71) E-10
		11535700	1697,3	5,1244E-10	8,49563E-15	k =	(9,59 ± 4.49) E-15
		33313500	2865,6	8,7653E-10	1,45316E-14		

**Tabla C2. Valores obtenidos mediante microscopía confocal para la probeta de vancron sin recubrir.**

Imágenes 3D obtenidas mediante confocal para cada surco de la probeta de vancron sin recubrir:



**Figura C7. Resumen de las imágenes obtenidas de cada ensayo en las 3 zonas de medición para la probeta de vancron sin recubrir.**

**Vancron con recubrimiento WC:C**

Gráficas del coeficiente de fricción obtenidas para cada ensayo de vancron con WC:C:

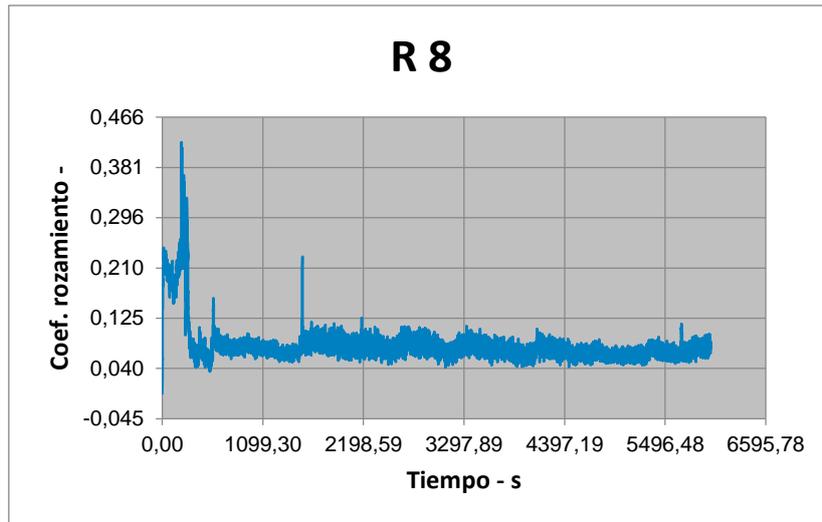


Figura C8. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 8 mm sobre probeta de vancron con recubrimiento WC:C.

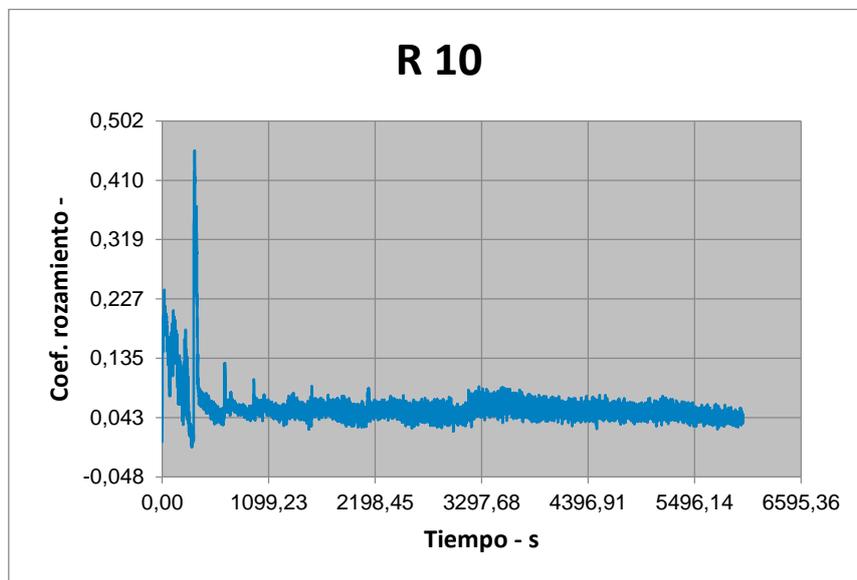
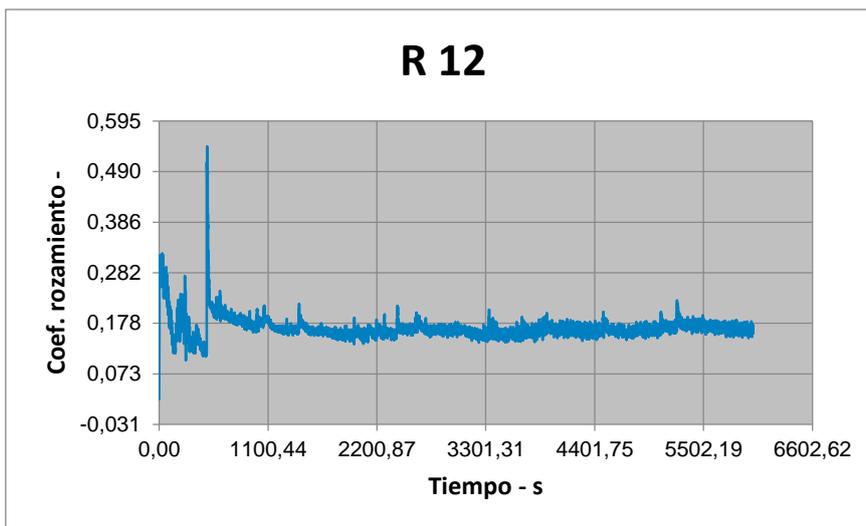


Figura C9. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 10 mm sobre probeta de vancron con recubrimiento WC:C.



**Figura C10. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 12 mm sobre probeta de vancron con recubrimiento WC:C.**

Volumen perdido y el coeficiente de desgaste para cada ensayo según el estándar ASTM G99:

	V perido (1) (mm <sup>3</sup> )	Coefficiente de desgaste k (m <sup>3</sup> /Nm)	ancho del surco (µm)	radio esfera (mm)	MEDIAS
<b>R8 20000 rev 40 N</b>	0,14	3,36E-15	459,24	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,09	2,21E-15	399,36	3	<b>0,151 ± 0,072</b>
	0,23	5,72E-15	548,22	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(3,77 ± 1,79) E-15</b>
<b>R10 20000 rev 40 N</b>	0,07	1,47E-15	348,42	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,11	2,21E-15	398,98	3	<b>0,088 ± 0,019</b>
	0,08	1,62E-15	359,75	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(1,76 ± 0,39) E-15</b>
<b>R12 20000 rev 40 N</b>	0,05	8,51E-16	290,47	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,17	2,86E-15	435,21	3	<b>0,083 ± 0,079</b>
	0,02	4,05E-16	226,75	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(1,37 ± 1,30) E-15</b>

**Tabla C3. Resumen de los cálculos y valores medios de volumen perdido y coeficiente de desgaste para la muestra de vancron con WC:C.**

Imágenes obtenidas mediante cofocal para las 3 zonas diferentes en la probeta de vancron con WC:C:

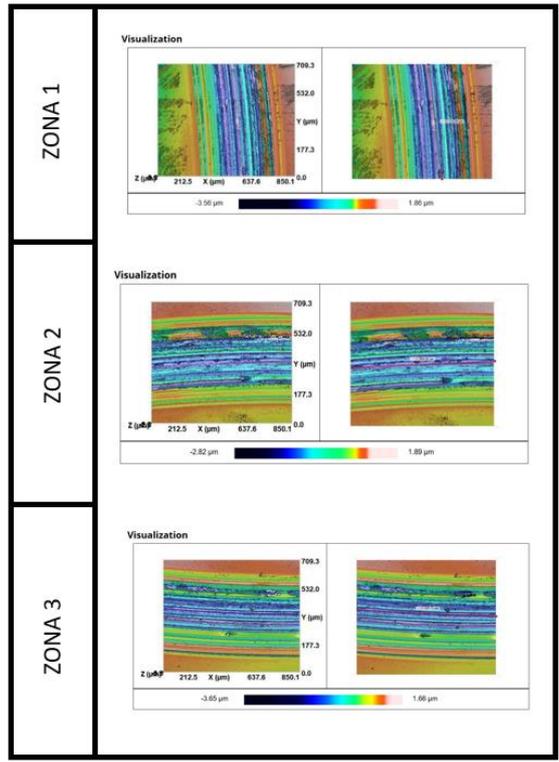


Figura C11. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vancron con WC:C en 3 zonas del surco del ensayo de 8 mm.

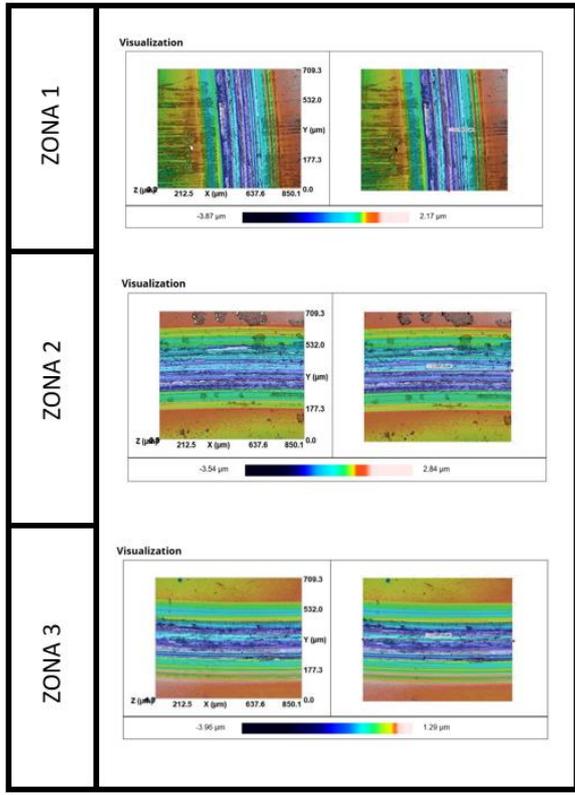


Figura C12. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vancron con WC:C en 3 zonas del surco del ensayo de 10 mm.

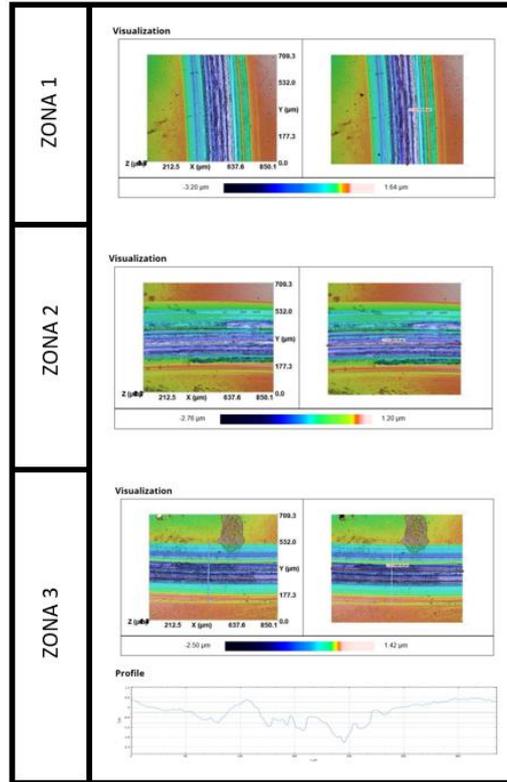


Figura C13. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vancron con WC:C en 3 zonas del surco del ensayo de 12 mm.

Volumen perdido y coeficiente de desgaste medidos mediante microscopía confocal:

	Referencia	Volumen medido ( $\mu\text{m}^3$ )	longitud medida ( $\mu\text{m}$ )	Volumen perdido ( $\text{m}^3$ )	Coefficiente de desgaste ( $\text{m}^3/\text{Nm}$ )	Valores medios	
R8	WCV01	348810	712,35	2,4613E-11	6,12076E-16	Vperdido =	(2,40 ± 0.21) E-11
		435790	850,05	2,5769E-11	6,4083E-16	k =	(5,97 ± 0.53) E-16
		365391	847,72	2,1666E-11	5,38785E-16		
R10	WCV01	329866	709,72	2,9203E-11	5,80979E-16	Vperdido =	(2,55 ± 0.43) E-11
		353116	837,16	2,6503E-11	5,27253E-16	k =	(5,07 ± 0.86) E-16
		282416	857,2	2,0701E-11	4,11829E-16		
R12	WCV01	263430	710,09	2,7971E-11	4,63726E-16	Vperdido =	(2,34 ± 0.85) E-11
		323586	851,09	2,8667E-11	4,75252E-16	k =	(3,89 ± 1.40) E-16
		154172	849,43	1,3685E-11	2,26876E-16		

Tabla C4. Valores obtenidos mediante microscopía confocal para la probeta de vancron con WC:C.

Imágenes 3D obtenidas mediante confocal para cada surco de la probeta de vancron con WC:C:

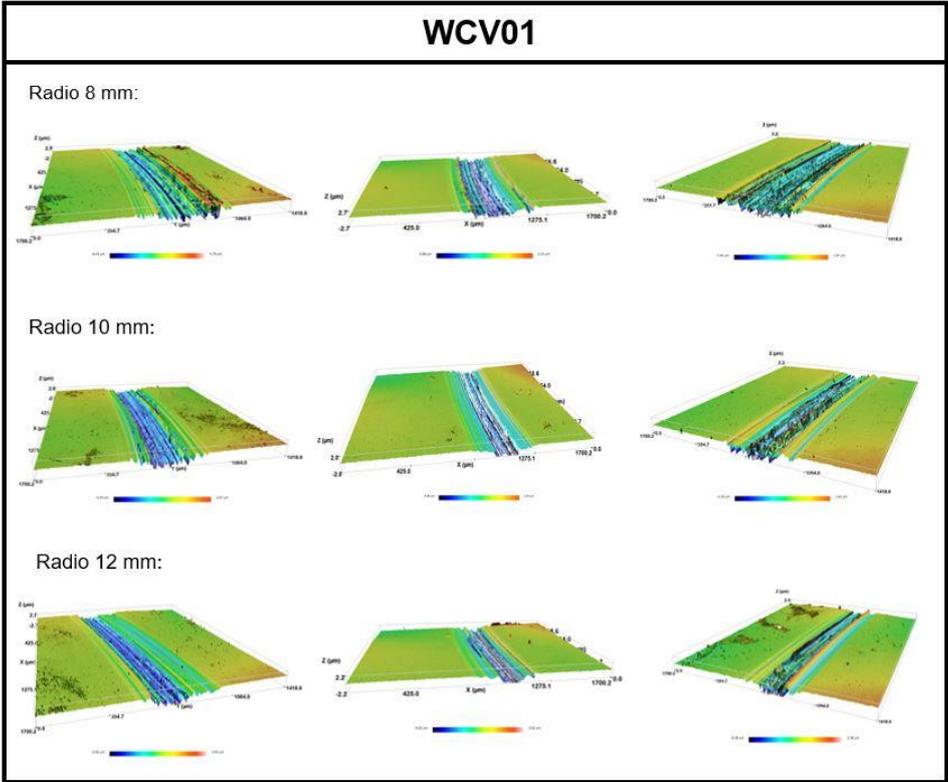


Figura C14. Resumen de las imágenes obtenidas de cada ensayo en las 3 zonas de medición para la probeta de vancron con WC:C.

**Vancron con recubrimiento ta-C**

Gráficas del coeficiente de fricción obtenidas para cada ensayo de vancron con WC:C:

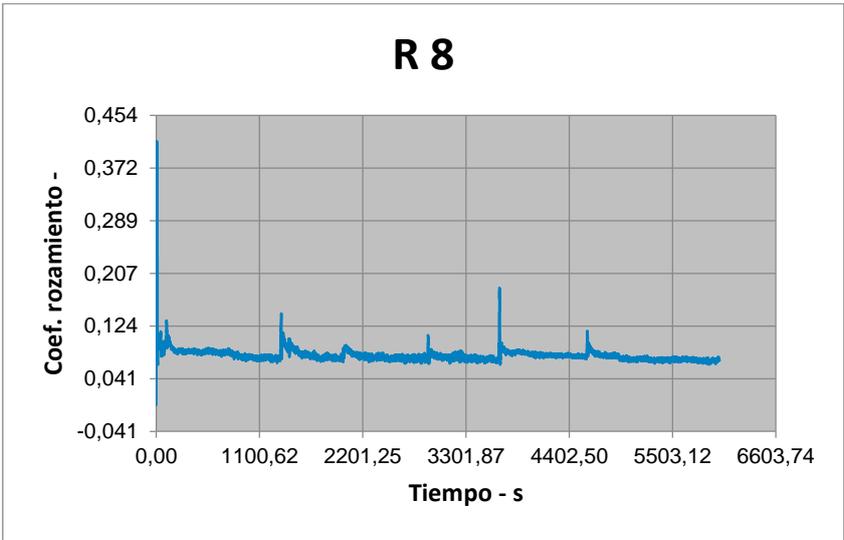
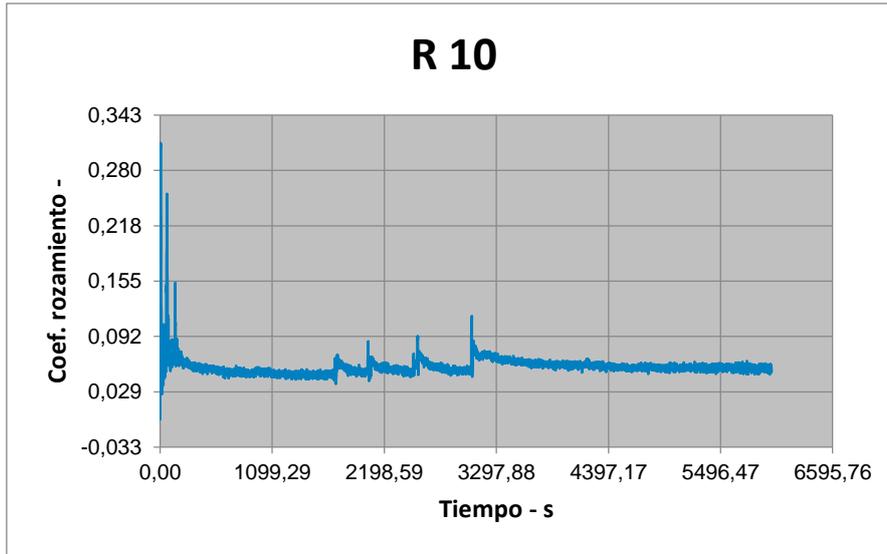
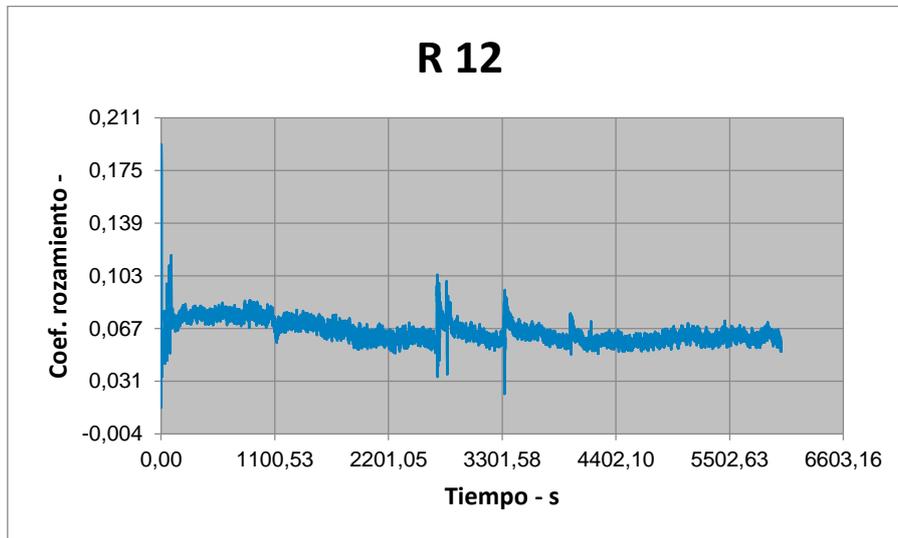


Figura C15. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 8 mm sobre probeta de vancron con recubrimiento ta-C.



**Figura C16. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 10 mm sobre probeta de vancron con recubrimiento ta-C.**



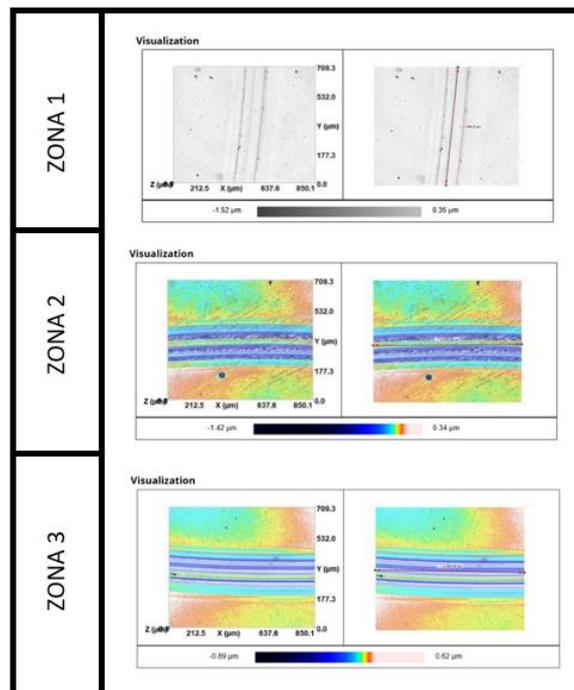
**Figura C17. Gráfica del coeficiente de fricción del ensayo con radio 12 mm sobre probeta de vancron con recubrimiento ta-C.**

Cálculos realizados con los valores obtenidos para el ancho de cada surco en las 3 zonas diferentes:

	V perido (1) (mm <sup>3</sup> )	Coefficiente de desgaste k (m <sup>3</sup> /Nm)	ancho del surco (μm)	radio esfera (mm)	MEDIAS
<b>R8</b> 20000 rev 40 N	0,01	2,72E-16	198,68	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,01	2,88E-16	202,32	3	<b>0,012 ± 0,002</b>
	0,01	3,62E-16	218,53	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(3,07 ± 0,48) E-16</b>
<b>R10</b> 20000 rev 40 N	0,03	5,47E-16	250,73	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,02	4,67E-16	237,78	3	<b>0,025 ± 0,002</b>
	0,02	4,86E-16	240,98	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(5,00 ± 0,42) E-16</b>
<b>R12</b> 20000 rev 40 N	0,01	1,63E-16	167,38	3	<b>MEDIA V perdido:</b>
	0,01	1,67E-16	168,68	3	<b>0,015 ± 0,008</b>
	0,02	4,08E-16	227,36	3	<b>MEDIA k:</b>
					<b>(2,46 ± 1,40) E-16</b>

**Tabla C5. Resumen de los cálculos y valores medios de volumen perdido y coeficiente de desgaste para la muestra de vancron con ta-C.**

Imágenes obtenidas mediante cofocal para las 3 zonas diferentes en la probeta de vancron con ta-C:



**Figura C18. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vancron con ta-C en 3 zonas del surco del ensayo de 8 mm.**

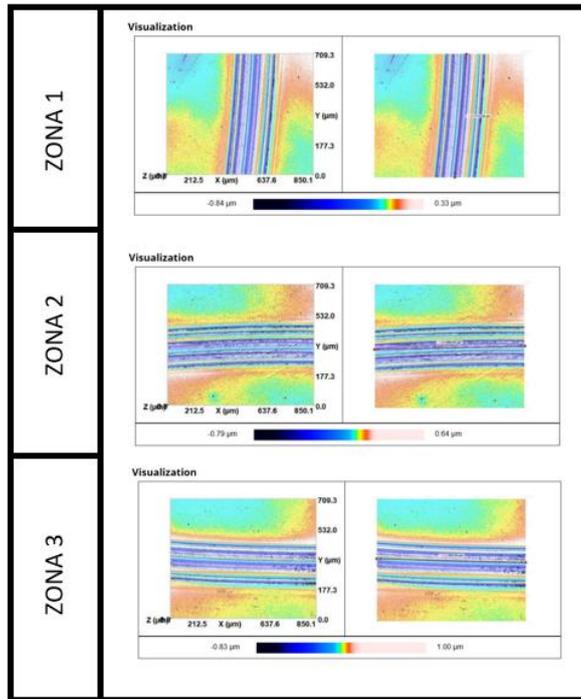


Figura C19. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vancron con ta-C en 3 zonas del surco del ensayo de 10 mm.

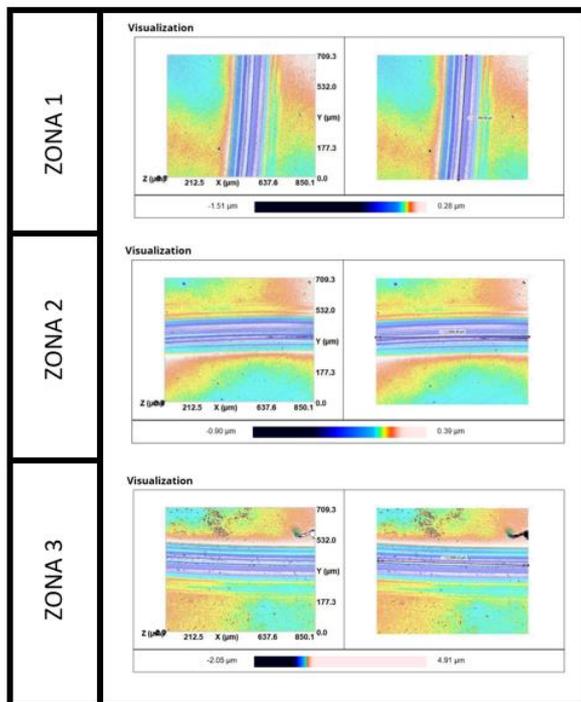


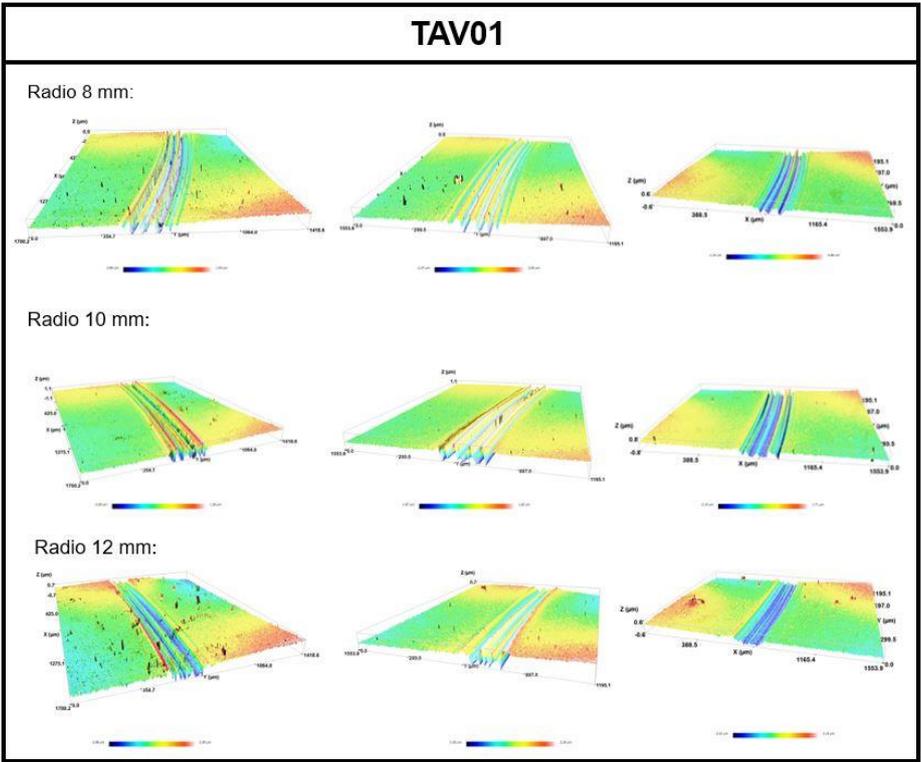
Figura C20. Imágenes obtenidas mediante confocal para la probeta de vancron con ta-C en 3 zonas del surco del ensayo de 12 mm.

Volumen perdido y coeficiente de desgaste medidos mediante microscopía confocal:

Referencia	Volumen medido ( $\mu\text{m}^3$ )	longitud medida ( $\mu\text{m}$ )	Volumen perdido ( $\text{m}^3$ )	Coefficiente de desgaste ( $\text{m}^3/\text{Nm}$ )	Valores medios		
R8	TAV01	21105,5	708,23	1,4979E-12	3,72504E-17	Vperdido =	(2,54 ± 0.91) E-12
		49099,4	852,82	2,8939E-12	7,19662E-17	k =	(6,31 ± 2.27) E-17
		54640,2	852,92	3,2201E-12	8,00781E-17		
R10	TAV01	50711,9	711,28	4,4797E-12	8,91208E-17	Vperdido =	(4,05 ± 0.72) E-12
		60643,9	858,25	4,4397E-12	8,83249E-17	k =	(8,58 ± 0.50) E-17
		54640,2	852,92	3,2201E-12	8,00781E-17		
R12	TAV01	40745,5	709,58	4,3295E-12	7,17775E-17	Vperdido =	(4,51 ± 0.16) E-12
		52692,9	856,28	4,6398E-12	7,69212E-17	k =	(7,47 ± 0.26) E-17
		50683,4	840,13	4,5486E-12	7,54101E-17		

**Tabla C6. Valores obtenidos mediante microscopía confocal para la probeta.**

Imágenes 3D obtenidas mediante confocal para cada surco de la probeta de vancron con ta-C:



**Figura C21. Resumen de las imágenes obtenidas de cada ensayo en las 3 zonas de medición para la probeta de vancron con ta-C.**

## **Apéndice D**

### **Resumen artículo presentado en *Coatings***

Article

# Comparative study of tribological properties of HIPIMS with positive pulses DLC coatings on different tools steels

Adrián Claver <sup>1\*</sup>, Emilio Jiménez-Piqué <sup>2,7</sup>, José F. Palacio <sup>3</sup>, Eluxka Almandoz <sup>3</sup>, Jonathan Fernández de Ara <sup>3</sup>, Iván Fernández <sup>4</sup>, José A. Santiago <sup>4</sup>, Eneko Barba <sup>5</sup> and José A. García <sup>1,6</sup>

- <sup>1</sup> Engineering Department, Public University of Navarre (UPNA), Campus Arrosadía S/N, 31006 Pamplona, Spain; adrian.claver@unavarra.es (A.C.); joseantoniogarcia@unavarra.es (J.A.G.)
  - <sup>2</sup> Department of Material Science and Engineering. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC-Barcelona TECH), Campus Diagonal Besòs, 08019, Barcelona, Spain; emilio.jimenez@upc.edu (E.J.-P).
  - <sup>3</sup> Centre of Advanced Surface Engineering, AIN, 31191 Cordovilla, Spain; jfpalacio@ain.es (J.F.P.); ealmandoz@ain.es (E.A.); jfernandez@ain.es (JfA)
  - <sup>4</sup> Nano4Energy SL, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, Spain; ivan.fernandez@nano4energy.eu (I.F.); joseantonio.santiago@nano4energy.eu (J.A.S.)
  - <sup>5</sup> NUCAP, Polígono Ind. Arazuri-Orcoyen, Calle D, 2, 31170 Arazuri, Spain; Eneko.Barba@nucap.com (E.B.)
  - <sup>6</sup> Institute for Advanced Materials (INAMAT), Public University of Navarre, Campus Arrosadía S/N, 31006, Pamplona, Spain.
  - <sup>7</sup> Barcelona Research Center in Multiscale Science and Engineering. (UPC-Barcelona TECH), Campus Diagonal Besòs, 08019, Barcelona, Spain.
- \* Correspondence: adrian.claver@unavarra.es; Tel.: +34676927082

**Abstract:** Diamond-like carbon (DLC) coatings are very interesting due to their extraordinary properties; where an excellent wear resistance, a very low friction coefficient, great hardness, high elastic modulus or biocompatibility can be highlighted, and also due to its multifunctionality. Because of this, the last decades they have been widely used in tribological applications, improving the performance and the useful life of machining tools in an effective way. However, these coatings have a disadvantage compared to other coatings deposited by commercially available techniques; and it is that its resultant adhesion is worse than that of these techniques and limits its industrial application. In this work, it is reported the tribological results of scratch test, wear resistance and nanoindentation of ta-C and WC:C DLC coatings deposited by means of a novel high-power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) technology with positive pulses. The coatings were deposited in 3 different tools steels: K360, vanadis-4 and vancron. These tools steels are very interesting because of their great and wide industrial applicability. Experimental results showed excellent tribological properties, such as resistance to wear or adhesion, in the two types of DLC coatings.

**Keywords:** HiPIMS; Positive pulse; DLC coatings; Tribology; Adhesion; Wear resistance.