DESARROLLO Y PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS NANOCOMPOSITES LUBRICANTES

D. MARTÍNEZ-MARTÍNEZ*, C. LÓPEZ-CARTES, J.C. SÁNCHEZ-LÓPEZ, A. FERNÁNDEZ

Grupo Materiales Nanoestructurados y Microestructura, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, (Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla), Avda. Américo Vespucio 49, 41092-Sevilla, España.
dmartinez@icmse.csic.es

ABSTRACT: The development of coatings which combine high hardness and low values of friction and wear is an interesting research area due to the improvement of the performance of many pieces and tools used in industrial processes, such as casting, cutting, etc. In this work we present the results obtained from novel lubricant nanostructured systems formed by nanocrystals of a hard phase (nc-TiC) embedded in a low-friction amorphous matrix (a-C). Synthesis was performed by magnetron sputtering of Ti and C targets. Chemical and miscrostructural characterization were carried out by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM), and electron energy loss spectroscopy (EELS). Tribological properties were studied at ambient environmental conditions by means of a pin-on-disk tribometer employing steel as counterpart at Hertzian pressures of ~1 GPa. Depending on synthesis conditions, friction (0,1 to 0,4) and hardness (7-27 GPa) values can be achieved at moderate wear rates ($k \sim 10^{-7}$ mm^3/Nm). The study of the relationship among microstructure, chemical composition and tribo-mechanical properties allows us the optimization of these nanostructured systems to improve the technological applications.

Keywords: Magnetron sputtering, nanocomposite, titanium carbide, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron energy-loss spectroscopy (EELS).

RESUMEN: El desarrollo de recubrimientos que combinen propiedades de alta dureza con bajos valores de fricción y desgaste constituye un área de investigación de notable interés por su impacto en la mejora del rendimiento de multitud de piezas y herramientas que se utilizan en operaciones industriales tales como corte, mecanizado, etc. En este trabajo se presentan los resultados conseguidos a partir de nuevos sistemas nanoestructurados lubricantes formados por nanocristales de una fase dura (nc-TiC) que se integran dentro de una masa de material amorfo de bajo coeficiente de fricción (a-C). La síntesis se ha realizado mediante la técnica de "magnetron sputtering" a partir de blancos de Ti y grafito. La caracterización microestructural y química de los recubrimientos se ha llevado a cabo por microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), microscopía de fuerzas atómicas (AFM) y espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS). Las propiedades tribológicas se han estudiado a temperatura y humedad ambientales utilizando un tribómetro pin-on-disk con acero como antagonista a presiones de contacto de ~1 GPa. Controlando las condiciones de síntesis se pueden conseguir rangos de fricción (0,1 a 0,4) y durezas (7-27 GPa) con razonables tasas de desgaste ($k \sim 10^{-7}$ mm^3/Nm). El estudio de la relación existente entre la microestructura, composición química y las propiedades medidas nos permitirá la optimización de tales sistemas nanoestructurados para su mejor aprovechamiento tecnológico.

Palabras clave: Magnetron sputtering, nanocomposite, carburo de titanio, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopía de pérdida de electrones (EELS).

1. INTRODUCCIÓN

La investigación en la mejora del rendimiento de sistemas mecánicos sometidos a condiciones de uso severas (elevadas presiones y temperaturas, etc.) y con necesidades de lubricación especiales constituye un área de interés creciente en los últimos años. La progresiva miniaturización de los equipos ha llevado a los lubricantes líquidos tradicionales cerca de sus condiciones límite de aplicabilidad. A este hecho ha de sumarse una legislación cada vez más restrictiva por los problemas medioambientales y de salud que puede generar su empleo. Todo ello ha motivado la investigación en el desarrollo de sistemas alternativos que favorezcan su reducción o eliminación. Una alternativa conocida son los lubricantes de tipo sólido, como el grafito [1] ó el bisulfuro de molibdeno (MoS_2) [2]. Por otro lado, los recubrimientos duros en forma de película delgada encuentran un amplio campo de aplicación en todas las operaciones industriales que impliquen mecanizado, modelado o troquelado de piezas debido a los beneficios obtenidos en cuanto al incremento de la eficiencia y de la vida media de la herramienta antes de su sustitución o

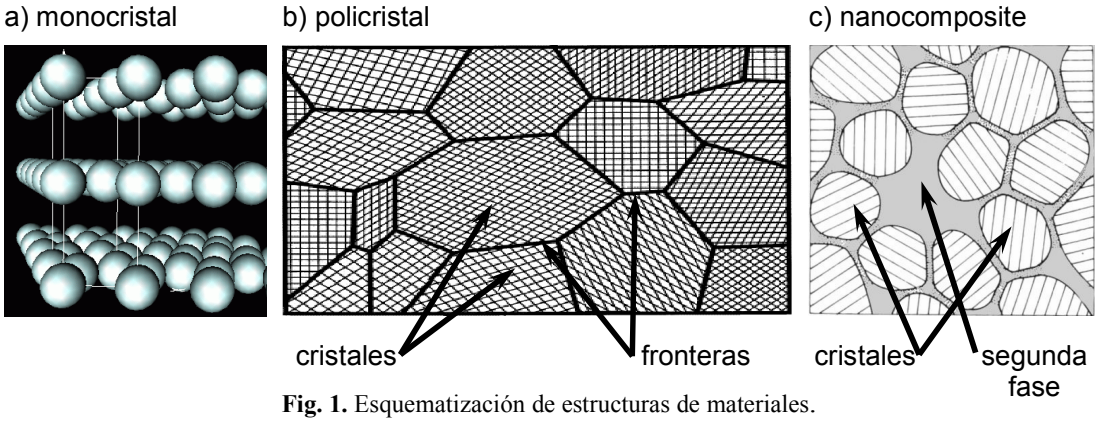


Fig. 1. Esquematización de estructuras de materiales.

reparación. Un último aspecto, pero de una importancia decisiva, es el de lograr una buena adhesión del recubrimiento a la pieza a lubricar para evitar su delaminación en el momento de su utilización.

El primer objetivo de este trabajo es presentar un método de síntesis capaz de preparar recubrimientos con una estructura y propiedades controladas que cumplan estos requerimientos de alta dureza, baja fricción y buena adhesión, además resulta fácilmente escalable a nivel industrial.

El segundo objetivo es presentar la exhaustiva caraterización tanto químico-estructural como mecánico-tribológica que nos permite correlacionar las condiciones de síntesis de nuestros recubrimientos con las propiedades de los mismos, paso clave para poder realizar una síntesis de los recubrimientos a medida de la aplicación particular necesaria en cada caso.

Para conseguir estas propiedades de los recubrimientos se ha seleccionado una estructura de tipo "nanocomposite". Esta estructura consta de cristalitos embebidos en el seno de una matriz amorfa o cristalina, y sus propiedades son consecuencia de la mejora de las propiedades típicas de los cristales macroscópicos. Los sólidos cristalinos (Fig. 1a) son estructuras periódicas con propiedades de simetría a largo alcance. Debido a estas características, los cristales presentan planos de debilidad frente a la deformación, a través de los cuales una dislocación o microfractura del material puede avanzar con gran facilidad. En un sistema de tipo policristalino (Fig. 1b) se produce una mejora en las propiedades, ya que si bien cada cristalito se comporta frente a una dislocación igual que un cristal macroscópico, esta dislocación se ve frenada al llegar a la fontera con otro cristal, ya que la orientación del segundo es aleatoria respecto al primero. De este modo, lo mejor es aumentar lo más posible el número de fronteras de grano, o, lo que es lo mismo, disminuir el tamaño del cristal. Este fenómeno que relaciona un incremento de la dureza con la disminución del tamaño de los dominios cristalinos en materiales policristalinos se conoce como efecto Hall-Petch [3, 4]. Sin embargo, se comprueba experimentalmente que a partir de un determinado valor de tamaño cristalino la dureza del material comienza a disminuir de nuevo. Esto se debe a la aparición de un nuevo mecanismo de deformación del material, llamado "deslizamiento de bordes de grano" [5, 6]. Una estructura tipo "nanocomposite" (Fig. 1c) está compuesta por pequeños cristales de un material separados entre sí por un segundo material, inmiscible con el primero, de un espesor de unos pocos nanómetros, el cual es capaz de bloquear el desplazamiento de los bordes de grano. Algunos de los sistemas ensayados comprenden nitruros de metales de transición dentro de una matriz amorfa: n-M_nN/a-Si_3N_4 alcanzando valores de 40-70 GPa o incluso 105 GPa, igualando el valor del diamante, en el caso de n-TiN/SiN_x [7]. Si, por el contrario, seleccionamos una matriz más blanda obtendremos materiales que además de duros, sean tenaces, con bajos coeficientes de fricción y tasas de desgaste [8-10]. En nuestro caso, la necesidad de obtener recubrimientos con bajo coeficiente de fricción nos hace seleccionar esta segunda posibilidad, con el fin de obtener un material que aúne a una dureza moderada un buen coeficiente de fricción y un desgaste razonable. En concreto, hemos elegido una estructura formada por nanocristales de carburo de titanio (nc-TiC), embebidos en una matriz amorfa de carbón (a-C).

2. EXPERIMENTAL

2. 1. Sistema de síntesis

Para llevar a cabo la síntesis de los recubrimientos se ha optado por un sistema de deposición por pulverización catódica asistida por campos magnéticos ("magnetron sputtering"), ya que se trata de una técnica de deposición relativamente sencilla, versátil y que puede escalarse fácilmente a nivel industrial. Concretamente, nuestro sistema de deposición (ver Figura 2) está dotado de dos cabezas magnetron, en las que colocamos sendos blancos de grafito (Goodfellow, pureza 99,9995%) y Ti (Goodfellow, pureza 99,99%). Cada una de ellas está conectada a sendas fuentes de corriente de tipo continua (d.c.) en el caso del C y alterna (r.f.) para el Ti. La capacidad de trabajo de nuestro equipo oscila entre 0 y 1000W en d.c. y 0 y 300 W en r.f. El gas introducido es principalmente Ar (Air Liquide, tipo Alphagaz 1) cuya entrada está regulada mediante un controlador de flujo másico (entre 2 y 120 sccm). La presión de trabajo se sitúa entre 7×10^{-1} y 13 Pa. El portamuestras es giratorio, calentable y con capacidad de aplicar una polarización negativa a los sustratos (bias). Se han empleado sustratos de acero AISI M2 pulido a espejo (Ra<0.1μm), silicio monocristalino {100} y piezas de NaCl, en función de la técnica de caracterización que se quiera emplear. Además, con un termopar se mide "in situ" la temperatura

de trabajo, cuyos valores se encuentran típicamente entre los 80 y 350ºC según las condiciones de deposición.

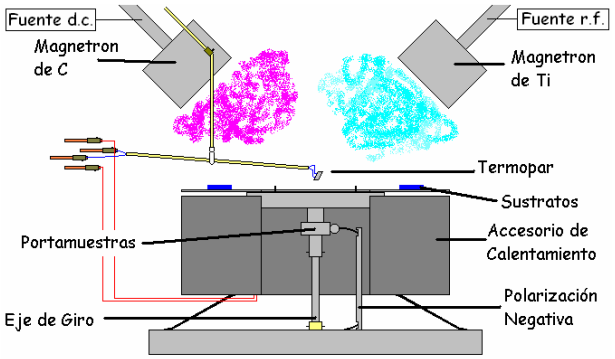


Fig. 2. Esquema del sistema de deposición de los recubrimientos por magnetron sputtering.

2. 2. Técnicas de caracterización

Los análisis de espectroscopia óptica de emisión mediante descarga luminiscente (GD-OES) se han realizado en un equipo Spectruma GDA 750 operando a 700V y 20 mA.
La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se ha realizado en un espectrómetro VG-Escalab 210, a un paso de energía de 50 eV y empleando radiación MgK_{α} como fuente de excitación.
La microscopia de transmisión de electrones (TEM), la difracción de electrones (ED) y la espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) se han realizado en un microscopio Philips CM 200 operando a 200 kV y equipado con un espectrómetro EELS de detección paralela de Gatan (766-2 kV).
La difracción de rayos X (XRD) se ha medido en un difractómetro Siemens D5000 empleando radiación CuK_{α}.
La microscopia de fuerzas atómicas (AFM) se ha realizado en un equipo Topometrix Explorer (Veeco Instruments). Se han empleado cantilevers de silicio (Mikromasch, Estonia) con un radio nominal de la punta inferior a 10 nm.
La adhesión de las capas se ha evaluado mediante ensayos tipo Calotest (CSM) y Scratch-test (VTT). Para determinar la microdureza de los recubrimientos se ha empleado un ultramicrodurómetro Fischerscope H100V dotado de un indentador Vickers.
La medición del coeficiente de fricción se ha realizado en un tribómetro CSM rotativo operando a una velocidad lineal de 10 cm/s y una carga de 5N, empleando bolas de acero AISI 52100 de 6 mm de diámetro como antagonista.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2. 1. Optimización de las condiciones de pretratamiento e interfase

Una buena adhesión del recubrimiento protector al sustrato resulta esencial para obtener un aprovechamiento eficaz del mismo en condiciones de trabajo reales [11]. Para optimizar este parámetro hemos realizado una serie de recubrimientos en los que se ha variado el pretratamiento y las condiciones de deposición de las muestras. En la Figura 3 se ven las imágenes de Calotest de varios recubrimientos preparadas con diferentes condiciones de pretratamiento. Se puede apreciar una mejora en la adhesión de los recubrimientos a medida que las condiciones de presíntesis se hacen más rigurosas (precalentamiento del sistema, bias de limpieza y evaporación de Ti). Además, la influencia de la inserción de una interfase de acomodación de Ti metálico entre el sustrato y la muestra es decisiva a la hora de mejorar la adhesión de los recubrimientos. Con este pretratamiento, además, se consigue reducir el contenido de oxígeno de contaminación a valores típicamente inferiores al 10%.
Teniendo en cuenta estos aspectos, la secuencia de síntesis de un recubrimiento es similar a la que se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Secuencia de síntesis de un recubrimiento.

Proceso		Condiciones	Duración
PRETRATAMIENTO	Vacío	Hasta 5×10^{-4} Pa	6 a 8 horas
	Calentamiento de la cámara	90ºC	6 a 8 horas
	Calentamiento de los sustratos	90ºC	1 hora
	Bias de limpieza	Ar, P~7 Pa. Bias: 1000V d.c.	1 hora
	Evaporación de Ti	Ar, P~10 Pa Ti: 50W r.f.	1 hora
INTERFASE DE ACOMODACIÓN		Ar, P~7 Pa, Ti: 50W r.f., Bias: 100V d.c.	1,5 horas
RECUBRIMIENTO		Ar, P~7×10^{-1} Torr. Ti: 50-250 W r.f. C: 100-800 W d.c.	2,5 horas

En la Figura 4 se presenta un análisis típico de GD-OES de un recubrimiento preparado con esta secuencia. Se observan cuatro zonas desde la superficie del recubrimiento hacia el sustrato. La primera de ellas (recubrimiento de nc-TiC/a-C)

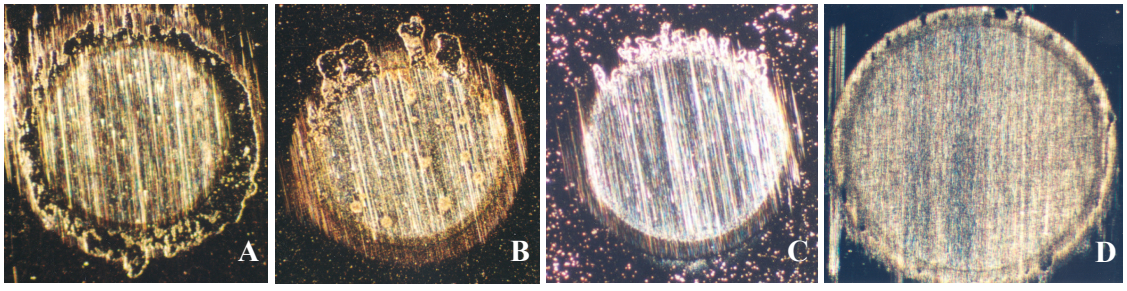


Fig. 3. imágenes de Calotest de varios recubrimientos preparadas con diferentes condiciones de pretratamiento. A) sin pretratamiento; B) calentando a 90ºC; C) como B y limpieza con bias Ar^{+} 1000V; D) como en Tabla 1.

se caracteriza por tener señales intensas de C y de Ti. En la segunda (interfase de acomodación de Ti) se aprecia un incremento de la señal de Ti. La tercera es una zona de mezcla entre la interfase de acomodación y el sustrato, donde se observa la aparición de los elementos del acero y la disminución de la señal de Ti. Finalmente, en la cuarta, desaparece la señal de Ti y las correspondientes a los elementos del acero alcanzan valores constantes.

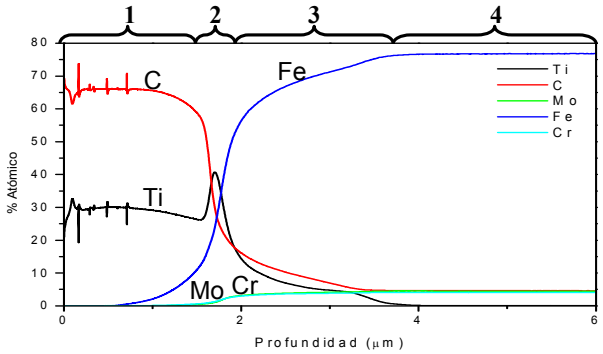


Fig. 2. Análisis por GD-OES de un recubrimiento preparado según secuencia de Tabla 1. Se distinguen 4 zonas. 1: capa. 2: interfase. 3: zona de intermezcla. 4:sustrato.

3.2. Caracterización de los recubrimientos

Los recubrimientos sintetizados se han preparado con diversas condiciones de presión, potencia aplicada a los blancos y tipo de mezcla gaseosa. En este trabajo presentamos un caso típico de recubrimiento nanocomposite nc-TiC/a-C, y su caracterización estructural, química, mecánica y tribológica. La dificultad de la caracterización reside en que la estructura es una mezcla de una fase cristalina, que se puede caracterizar por técnicas de difracción, y una fase amorfa, cuya caracterización es más compleja. Además, es importante conocer la proporción de ambas fases en el recubrimiento.

La fase cristalina se estudia mediante XRD con ángulo de incidencia rasante (<5º) ya que este modo ofrece la posibilidad de medida de recubrimientos de bajo espesor (<1μm). En la Figura 5 se presenta un diagrama de XRD rasante de los recubrimientos a diferentes ángulos de incidencia de la radiación. A valores de ángulo de incidencia bajos (0,5º) se observan sólamente picos pertenecientes a TiC (karlsbergita).

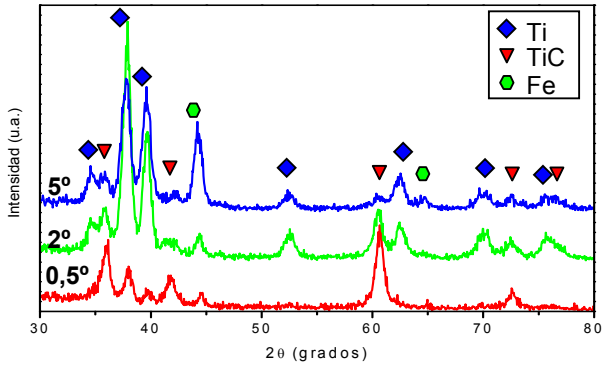


Fig. 5. Análisis por XRD de un recubrimiento nc-TiC/a-C a diferentes ángulos rasantes.

Al incrementar el valor de este ángulo (2º), aparecen los picos pertenecientes a la interfase de Ti y también débilmente alguna contribución del Fe del sustrato. Finalmente, para ángulos mayores (5º) aparecen de forma intensa los picos pertenecientes al sustrato (Fe), mientras que los de TiC prácticamente desaparecen.

Para el estudio microestructural por TEM se ha empleado una capa depositada sobre un sustrato de NaCl, que ha estado expuesto al plasma sólamente en los últimos minutos de la deposición con el fin de obtener un recubrimiento con un espesor inferior a 100 nm. En la Figura 6 se presenta una imagen que muestra la estructura típica de los recubrimientos preparados, junto con el diagrama de difracción de electrones asociado. En la imagen se aprecian unos cristales (color oscuro) de un tamaño inferior a 10 nm embebidos en una matriz de carácter amorfo. El análisis de los anillos de difracción de electrones arroja unos valores de espaciado de planos cristalinos de 2,5 Å, 2,2 Å y 1,5 Å. Estos valores concuerdan con las distancias interplanares de las familias de planos (111), (200), y (220) del TiC cristalino (fase karlsbergita).

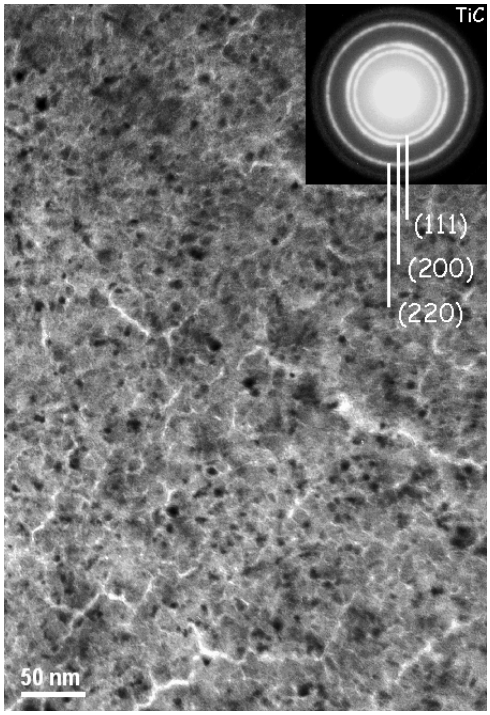


Fig. 6. Micrografía TEM y diagrama de ED asociado de un recubrimiento nc-TiC/a-C.

Para abordar el estudio de las fases no cristalinas presentes en la muestra y su proporción frente a la fase cristalina (TiC en este caso) hemos empleado las técnicas de EELS y XPS. El análisis de EELS se hace sobre la misma muestra analizada por TEM, y el de XPS se ha realizado sobre sustratos de Si.

En la Figura 7 se muestran los espectros de XPS del Ti2p y C1s de un recubrimiento típico de nc-TiC/a-C. Debido a la extrema sensibilidad de esta técnica a las especies químicas presentes en la superficie, se ha realizado además un bombardeo de limpieza con iones Ar^+ a 3,5 kV durante 30 s.

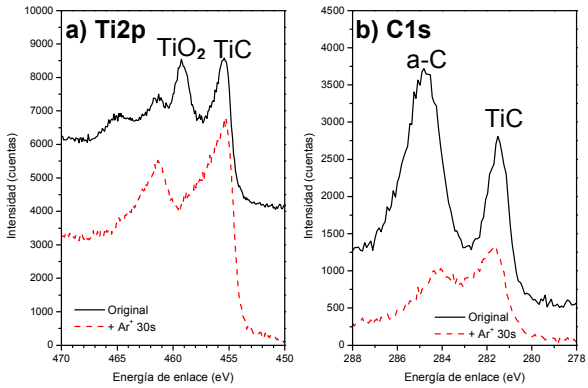


Fig. 7. Espectros de XPS de Ti2p y C1s de un recubrimiento nc-TiC/a-C.

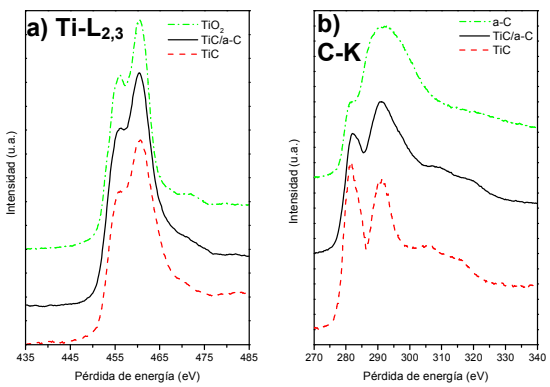


Fig. 8. Espectros de EELS de los bordes $L_{2,3}$ del Ti y el borde K del C para un recubrimiento nc-TiC/a-C. Se adjuntan referencias de TiO_2, TiC y a-C para facilitar la interpretación.

con el objetivo de eliminar la contaminación superficial. Se han corregido los efectos de carga fijando la componente de a-C del pico de C1s en 284,6 eV.

En la medida previa al bombardeo, para el pico $Ti2p_{3/2}$ se observan dos componentes a valores de 455 y 459 eV. Dichos valores de energía de enlace estarían de acuerdo con la presencia de especies de Ti-C (carburos) [12], ya detectadas por las técnicas de difracción, y también especies de tipo Ti-O, típicas de óxidos de Ti tetravalente [13] respectivamente. En el pico de C1s se observan especies de carbón amorfo (a-C) en 284,5 eV eV y especies de tipo TiC a 281,5 eV [14].

Tras el bombardeo de la muestra, en el pico de $Ti2p_{3/2}$ se observa la desaparición del pico atribuido a óxidos de Ti, siendo reemplazado por una mezcla de óxidos de diferentes estequiometrías que aparecen como una cola del pico de TiC. En el pico de C1s disminuye la señal de a-C, ya que el bombardeo elimina contaminación de la muestra, siendo el remanente el debido a la fase de a-C presente en el nanocomposite. Los picos relacionados con especies de TiC permanecen tanto en el pico de C1s como en el de Ti2p.

Los espectros de EELS de los bordes $L_{2,3}$ del Ti y del borde K del C se muestran en la Figura 8 conjuntamente con los espectros para unas referencias de TiC, TiO_2 y a-C . La interpretación de la forma del borde $L_{2,3}$ del Ti no resulta muy concluyente, ya que aunque el espectro de la muestra sea más parecido al de la referencia de TiC, el parecido existente entre las referencias de TiC y TiO_2 es notable. Sin embargo, el borde del K del C ofrece una marcada diferencia entre las referencias de TiC y de a-C.

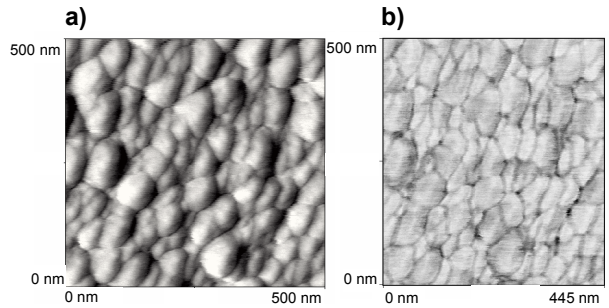


Fig. 9. a) Imagen AFM de la topografía del nanocomposite nc-TiC/a-C. b) Mapa de contraste de fricción para la misma muestra. Las regiones más claras representan valores más altos para esta propiedad.

El espectro de la muestra medida se encuentra a medio camino entre ambas referencias, lo que implica una mezcla de contribuciones de TiC y a-C al borde K del C. En este caso, mediante una combinación lineal de ambas referencias se ha estimado la composición del nanocomposite en 45% de TiC y 55% de a-C [15].

El estudio de la capa fina por microscopia de fuerzas atómicas (AFM) nos sirvió para corroborar su microestructura y su influencia en las propiedades de fricción a partir de la medida de la deflexión vertical y lateral de la micropalanca durante el barrido de su superficie. En la Figura 9a se presenta la imagen topográfica de la superficie de la muestra caracterizada por agregados de forma redondeada con tamaños de entre 20 y 30 nm. Las variaciones en las propiedades de fricción a escala microscópica pueden estudiarse a partir de la sustracción entre las imágenes de fuerzas laterales obtenidas simultáneamente a la topográfica al trabajar en modo de contacto. La aparición de un contraste de fricción en esta muestra (Figura 9b) se puede explicar atendiendo a su particular microestructura y nanocristalinidad. Los puntos más claros representan valores más altos e implican una mayor torsión lateral de la micropalanca en estas regiones. Este mapa diferencial de fuerzas laterales se correlaciona con una mayor fricción sobre los nanocristales de TiC (fase dura) con respecto a la frontera circundante (a-C, fase blanda). Este ejemplo sirve para ilustrar la aplicación de la técnica de AFM para el estudio de propiedades estructurales y tribológicas a escala microscópica. Un estudio más detallado de la utilización de esta técnica para este caso de nanocomposite puede encontrarse en la referencia [16].

Las propiedades tribológicas para el mencionado recubrimiento nanocomposite de nc-TiC/a-C a escala macroscópica se estudiaron mediante un tribómetro rotativo (pin-on-disk). En la Figura 10 se muestra la variación del coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida para dos recubrimientos con diferente contenido de a-C. Se han añadido además imágenes del desgaste sufrido por la capa Se observa que ambos recubrimientos presentan un comportamiento bastante estable a lo largo del ensayo, aunque los valores de coeficiente de fricción y tasas de desgaste son mejores para el recubrimiento con mayor contenido de a-C. En general, las tasas de desgaste se encuentran entre 10^{-7} y 5×10^{-6} mm^3/Nm, valores razonables

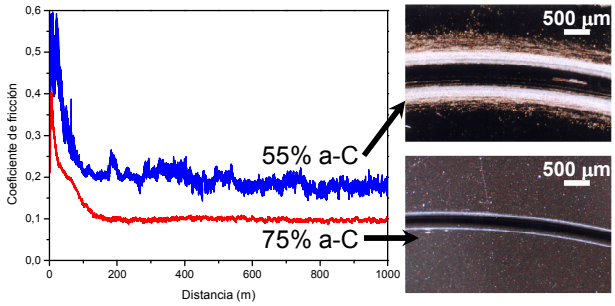


Fig. 10. Curvas de variación del coeficiente de fricción con la distancia para dos recubrimientos con diferente contenido de a-C. Se adjuntan micrografrías ópticas de las huellas de sendos ensayos.

para recubrimientos crecidos en ausencia de polarización negativa (bias). Como caracterización mecánica se han evaluado la adhesión y la dureza de los recubrimientos. Los valores de dureza alcanzados oscilan entre 5 y 30 GPa, en función de la composición particular del recubrimiento, mientras que los valores de carga crítica de adhesión están típicamente alrededor de 25N.

4. CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo ha sido presentar una metodología para la síntesis de recubrimientos con una estructura nanocomposite que muestren un compromiso entre dureza y baja frición. Para ello, se han seguido una serie de etapas.

En primer lugar, se han optimizado las condiciones de pretratamiento, con el fin de obtener unos recubrimientos que pudieran ser estudiados eficazmente.

En segundo lugar se ha completado la caracterización química y estructural de los recubrimientos. Para ello, se han empleado diferentes técnicas de caracterización, que aportan información sólo de las fases cristalinas (técnicas de difracción) y de ambas fases (espectroscopias). En concreto, la técnica de EELS nos ha permitido evaluar el contenido de ambas fases en el nanocomposite. Por otro lado, se ha utilizado la microscopia electrónica de transmisión para obtener información estructural. Además, se ha aprovechado la técnica de AFM para la caracterización superficial y su estudio tribológico a escala microscópica.

Por último, se ha evaluado el comportamiento mecánico y tribológico del recubrimiento mediante medidas de adhesión, dureza, fricción y resistencia al desgaste.

Los resultados de esta caracterización sobre un recubrimiento de nc-TiC/a-C confirman la síntesis de un recubrimiento de estructura nanocomposite formada por cristalitos de TiC de tamaño inferior a 10 nm, embebidos en una matriz amorfa compuesta por a-C y una pequeña parte de óxidos de titanio. Estos sistemas presentan unos buenos valores de coeficiente de fricción (0,1-0,2), y tasas de desgaste ($k \sim 10^{-7}$) y durezas razonables (7-27 GPa), especialmente si tenemos en cuenta que han sido sintetizados en ausencia de bias. Los próximos estudios estarán dirigidos a la síntesis de recubrimientos semejantes a los aquí presentados incluyendo bias durante su crecimiento, así como la influencia de pequeñas cantidades de N_2 durante la síntesis.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MEC por la financiación del proyecto de investigación MAT2004-01052 y por la concesión de una beca FPU. Asimismo, se agradece la colaboración del Dr. Volker Hoffmann en las medidas de GD-OES realizadas en el instituto IFW de Dresden.

REFERENCIAS

[1] A. Erdemir, C. Donnet, Tribology of Diamond, Diamond-Like Carbon and Related Films. Modern Tribology Handbook. (Bharat Bhushan Ed.), 871-908. CRC Press, New York, 2001.

[2] I.L. Singer and H.M. Pollock (eds), Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes, 237-261, The Netherlands, 1992.

[3] E.O. Hall, *Proc. Phys. Soc. London*, Sect. **B64**, 747 (1951).

[4] N.J. Petch, *J. Iron Steel Inst*., London 174, **25** (1953).

[5] J. Schiotz, F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen, *Nature* **391**, (1998) 561.

[6] Z. Shan, E.A. Stach, J.M.K. Wiezorek, J.A. Knapp, D.M. Follstaedt, S.X. Mao, *Science* **305** (2004) 654.

[7] S. Vepřek, *J. Vac. Sci Technol. A* **17** (1999) 2401.

[8] J. Musil, J.Vlček, *Surf. Coat. Technol*. **142-144** (2001) 557.

[9] J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens, *Surf. Coat. Technol*. **146-147** (2001) 201.

[10] J.-H. Wu, D.A. Rigney, M.L. Falk, J.H. Sanders, A.A. Voevodin, J.S. Zabinski. *Surf. Coat. Technol*. **184-189** (2004) 605.

[11] H. Jensen, J. Sobota, G. Sorensesn, *J. Vac. Sci Technol. A* **16** (1997) 1880.

[12] T. Zehnder, J. Matthey, P. Scwaller, A. Klein, P.-A. Steinmann, J. Patscheider, *Surf. Coat Techol.* **163-164** (2003) 238.

[13] R. Gouttebaron, D.Cornelissen, R. Snyders, J.P. Dauchot, M. Wautelet, M Hecq, *Surf. Interface Anal*. **30** (2000) 527.

[14] A.A. Voevodin, J.S. Zabinski, *J. Mater. Sci*. **33** (1998) 319.

[15] J.C. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, C. Fernández-Ramos, A. Fernández, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 40.

[16] D. Martínez-Martínez, J.C. Sánchez-López, T.C. Rojas, A. Fernández, P.Eaton, M.Belin, *Thin Solid Films* **472** (2005) 64.