

Estudio para la recuperación de herramientas recubiertas con nitruro de cromo mediante ensayos galvanostáticos*

A. B. Cristóbal**, A. Conde**, R. Rodríguez***, G. G. Fuentes***, F. Montala****, L. Carreras**** y J. de Damborenea**

Resumen

La obtención de recubrimientos resistentes a la corrosión y al desgaste mediante técnicas de deposición en fase vapor se ha demostrado, desde el punto de vista de su aplicación industrial, como altamente competitiva. En concreto, la calidad de los recubrimientos obtenidos mediante deposición física en fase vapor (PVD) hace que su nicho de mercado aumente día a día, especialmente la protección de herramientas, matrices y moldes. Dado su alto coste, una vez terminado su ciclo de vida, se hace necesario volver a recubrirlos. Sin embargo, y como paso previo, es obligado eliminar totalmente los restos de recubrimiento que todavía pudieran quedar. Habitualmente, el volver a recubrir dichas piezas requiere la aplicación de métodos de eliminación con posibles efectos adversos sobre la herramienta que se desea volver a proteger. En el presente trabajo, se presenta un novedoso método de eliminación mediante técnicas electroquímicas; concretamente, la aplicación de métodos galvanostáticos —a intensidad constante— para la eliminación de recubrimientos de nitruro de cromo depositado mediante dos técnicas distintas de PVD: arco catódico y *magnetron sputtering*. La alta sensibilidad del método para detectar el punto final del decapado, la estructura del recubrimiento —distintas capas, espesor de las mismas, composición...—, así como el desarrollo del proceso en un tiempo relativamente corto confieren a esta técnica ciertas ventajas frente a los métodos químicos propuestos en la bibliografía. El bajo grado de ataque que exhibe el substrato, teniendo en cuenta la alta reactividad del mismo, hace posible pensar en futuras deposiciones de un nuevo recubrimiento sobre la pieza decapada.

Palabras clave

PVD. CrN. Recubrimientos duros. Decapado. Electroquímica.

Galvanostatic methods for stripping of crn coatings

Abstract

The improvement of the corrosion, wear and tribological behaviour by searching for new materials has entailed a greater expansion of PVD technology. Introduction of PVD systems in the industry is a real fact because this technique has been able to develop coatings whose response for many applications goes beyond used them until now. However the evolution of this technology requires minimize the economic costs in order to be a competitive process. A way to achieve this objective consists on recover the tool when the life time of the coating has finished or when deposition process has failed. Bringing this idea in the industry requires the stripping methods' development due to surface's tool must be clean —without coating's remainders—, before a new deposition process.

* Trabajo recibido el día 8 de junio de 2005 y aceptado en su forma final el día 31 de octubre de 2005.

** Departamento de Corrosión y Protección, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas CENIM-CSIC. Av. Gregorio del Amo 8, E-28040 Madrid.

*** Asociación de la Industria Navarra, San Cosme y San Damián s/n, E-31191 Pamplona,

**** Tratamientos Térmicos Carreras, C/ Dr. Almera 85, E-08205 Sabadell.

Current work shows galvanostatic stripping of chromium nitride coating deposited by two different PVD techniques: cathodic arc and magnetron sputtering. The electrochemical method has exhibited more advantages than chemical methods reported in literature, such a high sensitivity to detect final point of CrN coating stripping, capability to determinate structure of the coating —number of coatings, chemical composition, thickness...—, short times of the process and minimum damage on the substrate. These entire characteristics do possible think about a new deposition process on the stripped tool

Keywords

PVD. CrN. Hard coatings. Stripping. Electrochemistry.

1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, la evolución industrial y el progreso tecnológico se ha enfocado hacia la obtención de nuevos materiales con altas prestaciones mecánicas y de resistencia a la corrosión, minimizando los costes de producción y desarrollando tecnologías que cumplan con la actual legislación medioambiental (ISO 14000, y directivas europeas 94/62/EC, 2000/53/EC, 2002/95/EC) ^[1 y 2]. Si tenemos en cuenta que gran parte de las propiedades de los materiales dependen exclusivamente de su superficie, no es de extrañar que la Ingeniería de Superficies haya jugado, durante los últimos años, un papel decisivo en la búsqueda de dichas propiedades. La modificación superficial, con el objetivo principal de obtener propiedades específicas sólo en la superficie útil de trabajo, puede realizarse mediante diversas técnicas como las llamadas tecnologías de vacío, pinturas, tratamientos térmicos, electrodeposición, tratamientos químicos..., en función de las propiedades deseadas.

La tecnología PVD —*Physical Vapor Deposition*—, pertenece al grupo de las técnicas de modificación superficial en vacío. Básicamente, consiste en evaporar un metal puro o aleación, obtener su reacción para formar el compuesto deseado y depositarlo sobre la pieza a recubrir^[3]. En el campo de la industria del utillaje y herramientas de corte, recubrimientos del tipo CrN, CrAlN, TiN, TiAlN o TiCN entre otros, han demostrado su utilidad, aumentándose de manera apreciable la vida media de estos útiles^[4-10]. Los recubrimientos PVD basados en el nitruro de cromo se caracterizan principalmente por su alta dureza y resistencia a la oxidación así como un buen comportamiento frente al desgaste^[11-15]. Estas propiedades le han convertido, en los últimos años, en un material usualmente empleado para matrices de conformado en la industria del automóvil y de embutición de acero inoxidable, moldes de inyección de termoplásticos especialmente en baquelita y resinas de naturaleza similar, machos de roscar de aleaciones no férreas, herramientas para troquelar, etc. Dado que las piezas recubiertas sue-

len tener un alto valor añadido, cuando la vida en servicio del recubrimiento llega a su fin, la opción de volver a depositar este tipo de capas se convierte en un elemento económicamente interesante. La búsqueda de un método de eliminación del recubrimiento sin dañar la base —lo que en la literatura se conoce como *stripping* o *decoating*— se ha convertido en una clave fundamental para la expansión de esta tecnología.

Se han desarrollado algunas técnicas químicas^[16] y electroquímicas^[17], basadas, principalmente, en la combinación de agentes oxidantes y/o aplicación de corriente en medios pasivantes. Aunque algunos de los métodos desarrollados son capaces de eliminar el recubrimiento, el uso de métodos exclusivamente químicos no permite un fácil control sobre la velocidad de eliminación del recubrimiento, mientras que los métodos galvanostáticos referidos en la literatura inducen a un severo daño en el substrato tras la eliminación del recubrimiento. Por todo, es necesario desarrollar métodos más competitivos.

En este trabajo, se propone un nuevo procedimiento basado en técnicas electroquímicas realizadas en medio básico para la eliminación del CrN. La alta sensibilidad de la técnica permite tener un fácil control sobre la velocidad de eliminación así como determinar cambios en el espesor de los recubrimientos.

2. EXPERIMENTAL

El material base fueron discos de 30 mm de diámetro y 3 mm de espesor, de un acero de alta velocidad denominado M2 —notación según la norma AISI (USA)—, cuyo análisis mediante espectroscopía de emisión óptica con fuente de excitación (GDL) revela una composición (% en masa) de C 0,97 %, Si 0,2 %, Mn 0,2 %, Cr 4,11 %, W 6,3 %, V 1,8 %, Mo 4,9 % y el resto Fe.

Estos discos fueron recubiertos con CrN mediante dos técnicas de deposición física en fase vapor —PVD— diferentes. La primera de ellas, realizada en el Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies de la Asociación de la Industria Navarra, es la conocida como *magnetron sputtering*. La segunda, reali-

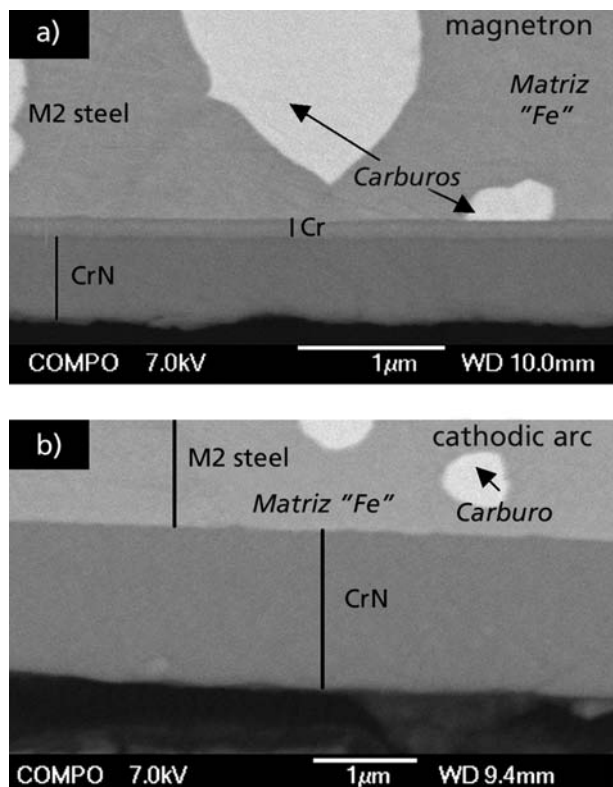


Figura 1. Sección transversal de los recubrimientos de CrN. a) Recubrimiento depositado mediante PVD magnetron sputtering. b) Recubrimiento depositado mediante PVD arco catódico.

Figure 1. Cross section of CrN samples. a) Coating deposited by PVD cathodic arc b) Coating deposited by PVD magnetron sputtering.

zada en el Centro de Recubrimientos Avanzados de Tratamientos Térmicos Carreras —TTC— mediante PVD arco catódico. En la técnica de *magnetron sputtering* se utilizaron dos magnetrones aplicando una potencia de magnetron de $3,5W \cdot cm^{-2}$ y una polarización cátodica del sustrato de $-250V$. Se introduce un flujo de N_2 de 180 sccm (standard cubic centimetre per minute), y la deposición se prolonga durante 1 h a $450^\circ C$. Previa a la deposición del recubrimiento se deposita una capa de anclaje de cromo puro de 100 nm, mediante una polarización del sustrato a $-100 V$. La deposición del recubrimiento mediante la técnica de arco se realiza con un sistema de dos cátodos aplicando una intensidad de 60A/cátodo y una polarización catódica del sustrato de $-200 V$. Se introduce una presión de N_2 de $6 \cdot 10^{-3}$ mb y la deposición se prolonga durante 45 min a $520^\circ C$. Previamente a la deposición del recubrimiento se deposita una capa de anclaje de cromo puro de 10 nm, mediante una polarización del sustrato a $-1.000 V$ y una presión de argón $2 \cdot 10^{-3}$ mb.

Los ensayos electroquímicos se realizaron utilizando una celda convencional de tres electrodos,

constituida por un electrodo de referencia de calomelanos saturado (SCE), un contraelectrodo de platino y las muestras objeto de estudio constituyen el electrodo de trabajo. El área expuesta de las muestras de CrN es del orden de $0,25 cm^2$. El electrolito usado es una disolución alcalina de naturaleza oxidante, cuya composición está sujeta a acuerdos de confidencialidad comercial^[18]. Para cada ensayo se emplean 20 ml. de disolución. Previamente, las muestras se limpian con acetona en un baño de ultrasonidos durante 5 min, seguido de otros 5 min en isopropanol.

Las curvas de polarización se realizaron a una velocidad de barrido de $0,16 mV s^{-1}$. El barrido se inició tras un período de estabilización del potencial de 900 s.

Todos los ensayos electroquímicos se realizan sin aireación, sin agitación magnética y sin calentamiento de la disolución.

Finalmente, la caracterización de las muestras se ha realizado mediante microscopía de barrido (JEOL 6500F/Field Emisión Gun (SchottKey) Thermal Feg) y mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Para ello, se procedió al corte utilizando un disco de diamante y comenzando desde la parte posterior de la muestra (donde no se ha realizado ensayo) hasta la superficie. A continuación, se embute en baquelita y se desbasta con papel de lija de granulometría 600 y 1.200, respectivamente. Finalmente, se realiza el pulido, primero con pasta de alúmina (10 min), seguido de un pulido con pasta de diamante de 3 mm (5 min) y finalizando con pasta de diamante de 1 mm (5 min).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de las muestras

Antes de realizar los ensayos electroquímicos se analizaron las secciones transversales de las diferentes muestras de CrN mediante microscopía electrónica de barrido. Tal y como podemos observar en la figura 1 todas las muestras presentaban buena adherencia entre el recubrimiento y el sustrato, no detectándose, en ningún momento, defectos debidos a tensiones residuales de la deposición. Debido a la parecida composición del recubrimiento y de la intercara, las imágenes de electrones secundarios no nos permiten obtener una buena resolución. El uso de imágenes de retrodispersados es muy apropiada para este fin debido a la diferente densidad que muestran ambas capas.

En los recubrimientos depositados por *magnetron sputtering* se puede distinguir un recubrimiento de CrN con espesor de $\sim 0,5 \mu m$ y una intercara de

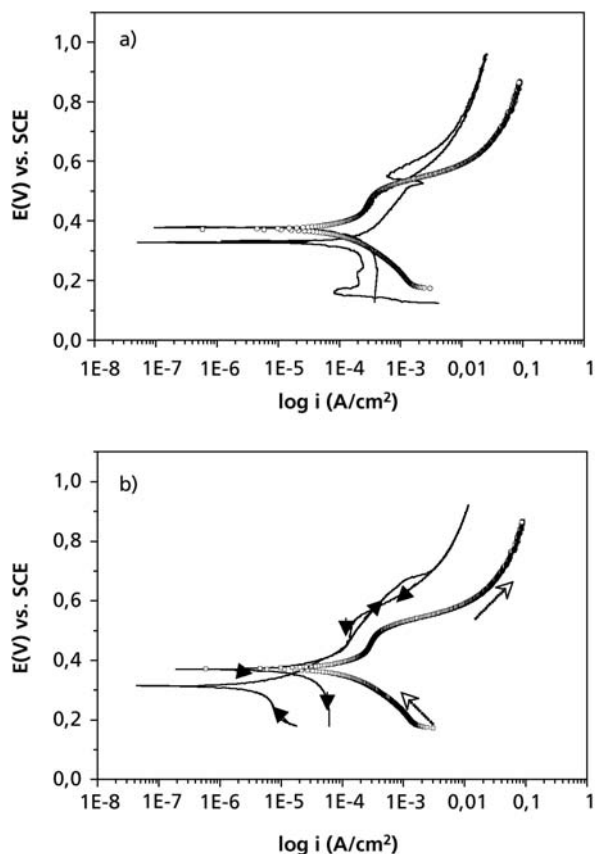


Figura 2. a). Curvas de polarización del nitruro de cromo depositado mediante magnetron sputtering (—) y del acero base (○). b). Curvas de polarización del nitruro de cromo depositado mediante arco catódico (—) y del acero base (○).

Figure 2. Polarization curves. a) CrN deposited by PVD magnetron sputtering. (—) and substrate (○). b) CrN deposited by PVD cathodic arc (—) and substrate (○).

cromo de 100 nm situada entre el recubrimiento y el sustrato. Estudios recientes^[19-21], señalan la importancia de la existencia de dicha intercara de cromo debido a la reducción de las tensiones residuales que se originan durante la deposición hasta en un 65%, lo cual no modifica la microestructura cristalina del CrN pero proporciona tamaños de grano menores que mejoran las propiedades del material.

En el caso del recubrimiento depositado mediante arco se distingue un recubrimiento de CrN con un espesor de ~1,3 μm, si bien no se puede distinguir claramente la presencia de la intercara de cromo entre el sustrato y el recubrimiento, cuyo tamaño sería 10 nm.

3.2. Curvas de polarización

En la figura 2, se presentan las curvas de polarización correspondientes al CrN y al sustrato.

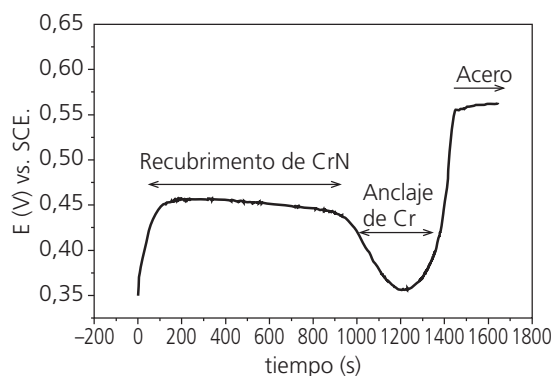


Figura 3. Ensayo galvanostático de la muestra de CrN depositada mediante magnetron sputtering.

Figure 3. Galvanostatic test of CrN coated by PVD magnetron sputtering.

Para el acero M2, el barrido de potencial comienza en sentido anódico desde -0,2 V, vs. E_{cor} , y finaliza en +0,6 V vs. E_{cor} . La curva descrita sitúa el potencial de corrosión, E_{cor} , en +0,360 V y describe un pequeño tramo pasivo entre +0,4 y +0,5 V. En el caso de las probetas de CrN, la polarización se realiza para los mismos valores de potencial que para el acero base pero de manera cíclica. Las muestras de CrN depositadas mediante *magnetron sputtering* presentan un E_{cor} en torno a +0,3 V, siendo similar en el caso de la deposición mediante arco, aunque, en éstas, la densidad de corriente de corrosión difiere de las primeras en un orden de magnitud.

La similitud entre las ramas anódicas del sustrato y del recubrimiento en su barrido de vuelta, así como la coincidencia en el valor del E_{cor} obtenido invitan a pensar que el recubrimiento se ha eliminado durante el barrido anódico en el intervalo de corrientes comprendido entre 1-10 mA·cm⁻². A valores superiores de la densidad de corriente, la curva describe un comportamiento reversible y análogo a la del sustrato.

3.3. Ensayo galvanostático

Debido a los resultados obtenidos de las curvas de polarización se procedió a realizar el ensayo galvanostático a una densidad de corriente de 0,56 mA, lo cual, para las áreas de trabajo implica unas densidades de corriente comprendidas entre 2 mA·cm⁻² y 3 mA·cm⁻².

Conociendo el espesor de los recubrimientos y la intensidad aplicada en el ensayo determinamos el tiempo que tardarían en eliminarse aplicando la ley de Faraday (Tabla I). La velocidad de eliminación galvanostática es proporcional a la composición y densidad del material sometido al decapado, por lo

Tabla I. Comparación entre los tiempos teóricos y experimentales del stripping de los recubrimientos de CrN.

Table I. Comparison between theoretical and experimental stripping time of CrN coatings.

MUESTRA	Área (cm ²)	Tiempo experimental (s)	Tiempo teórico (s)
PVD	1	0,23	1.265
Magnetron sputtering	2	0,27	1.448
	3	0,25	1.256
PVD	1	0,21	2.426
Arco catódico	2	0,19	2.008
	3	0,19	2.194

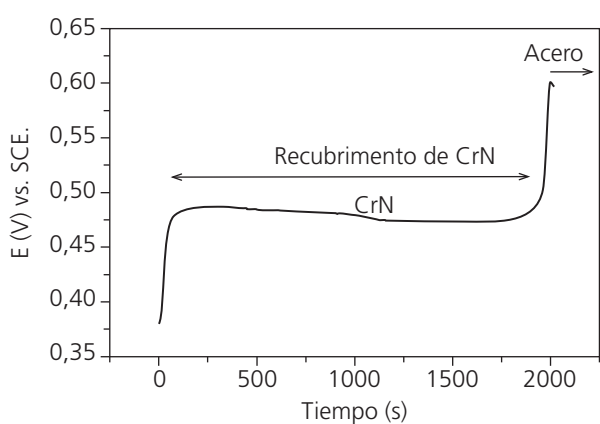


Figura 4. Ensayo galvanostático de la muestra de CrN depositada mediante arco catódico.

Figure 4. Galvanostatic test of CrN coated by PVD cathodic arc.

tanto, para determinar el tiempo en que se eliminarán los recubrimientos debemos considerar las distintas partes constituyentes del mismo. En este trabajo, se ha supuesto que la densidad no se desvía sustancialmente del valor teórico de 5,9 g·cm⁻³ para el CrN [22-24] y 7,2 g·cm⁻³ para el cromo [25]

En el caso de las muestras depositadas mediante *magnetron sputtering* (Fig. 3), inicialmente, el valor de potencial registrado, del orden de 0,45 V vs. SCE, se corresponde con la oxidación del nitruro de cromo. A continuación, se describe una caída de potencial a valores menos nobles, en torno a 0,35 V vs. SCE., que podría estar asociada a la respuesta de la capa de anclaje de cromo. Finalmente, se describe una subida de potencial hasta los valores correspondientes a los del acero base para dicha condición de polarización galvanostática.

En la figura 4 se observan las variaciones de potencial obtenidas durante el ensayo galvanostático de las muestras depositadas mediante arco. En este caso, la eliminación del recubrimiento se produce a un valor de potencial del orden de 0,47 V y se man-

tiene constante hasta la aparición del sustrato, donde hay un cambio de potencial hacia valores más nobles. A diferencia de las muestras anteriores, no es posible observar la caída de potencial que se marcaba antes de la aparición del sustrato, bien, debido a que el espesor de la capa de anclaje es de unos pocos nanómetros o bien, que probablemente dicha intercara no es de cromo puro sino que está enriquecida en CrN. Aunque la disminución del potencial no sea tan brusca como en las muestras depositadas por *magnetron*, se insinúa un ligero decaimiento del potencial entre 1.500 y 2.100 s, confirmando un empobrecimiento de nitrógeno en esa zona, que hace menos noble el potencial. Este diferente comportamiento electroquímico exhibido por el Cr, CrN y Cr₂N ha sido recogido en la literatura [26] y está íntimamente ligado a la microestructura del compuesto.

En la tabla I se comparan los tiempos experimentales y teóricos requeridos para la eliminación de cada una de las muestras. El tiempo teórico ha sido calculado para un espesor de recubrimiento de medio de 0,5 μm y 1,3 μm, respectivamente, para el CrN, y de 0,1 μm para las muestras que contenían intercara de cromo (*magnetron sputtering*).

Las variaciones de potencial obtenidas en condiciones galvanostáticas ponen de manifiesto no solo la estructura del recubrimiento (monocapas, multicapas...)[27,28] sino también la composición química de cada una de las partes constituyentes del recubrimiento —zonas con un potencial más noble revelan presencia de CrN, mientras que las caídas de potencial son debidas a la presencia de cromo—. Esta alta sensibilidad del método sobre las distintas partes constituyentes de las muestras nos permite obtener un preciso control de la eliminación del recubrimiento, en cada momento.

El aspecto a simple vista, una vez finalizado el proceso de eliminación, muestra un aspecto brillante en contraposición con lo observado en etapas intermedias donde su aspecto es marrón grisáceo. Por otra parte, el análisis realizado mediante SEM (Figs. 5 y 6)

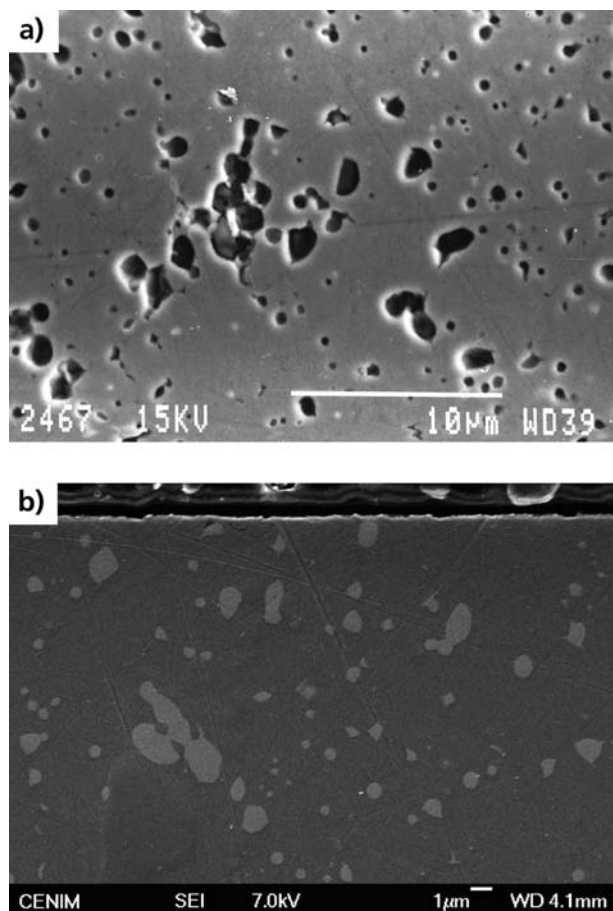


Figura 5. Imagen SEM tomada después de finalizar el *stripping* de los recubrimientos de CrN depositado mediante magnetron sputtering. a) Imagen superficial; b) Corte transversal.

Figura 5. SEM micrograph of the surface after total stripping of CrN coatings deposited by PVD magnetron sputtering. a) Surface image; b) Cross section.

revela un incipiente ataque en la frontera entre la matriz y el carburo. Este tipo de ataque se debe a la naturaleza catódica de los carburos del acero compuestos principalmente de wolframio, cromo y carbono, que favorece la disolución de la matriz en torno al carburo. Asimismo, el corte transversal de las muestras revela una gran homogeneidad de la superficie del sustrato tras el proceso de eliminación.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha desarrollado un método de eliminación de recubrimientos de nitruro de cromo, mediante la aplicación de una corriente en una disolución alcalina oxidante. La mayor actividad del nitruro en este medio permite que en condiciones galvanostáticas se produzca la oxidación del CrN para formar especies más solubles. La eliminación

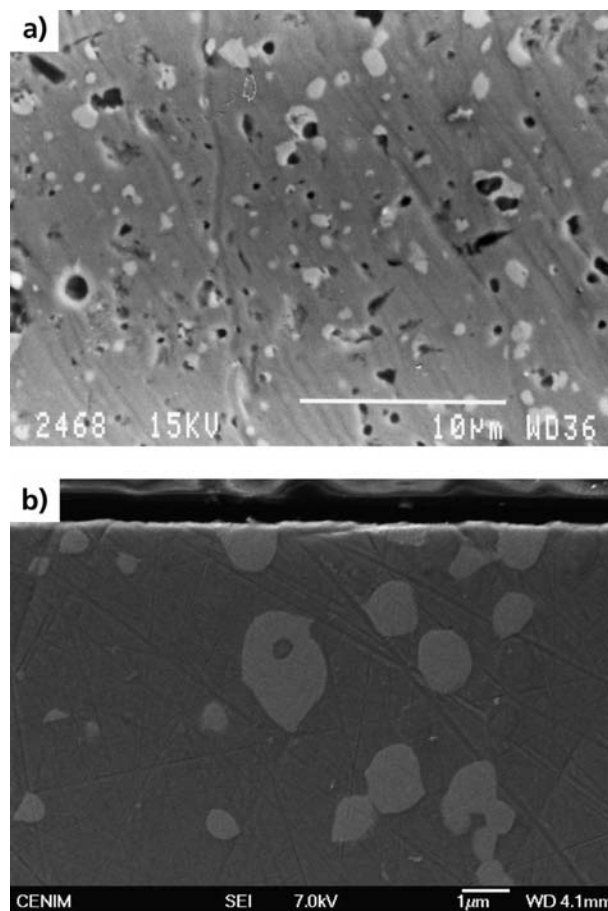


Figura 6. Imagen SEM tomada después de finalizar el *stripping* de los recubrimientos de CrN depositado mediante arco. a) Imagen superficial; b) Corte transversal.

Figure 6. SEM micrograph of the surface after complete stripping of CrN coatings deposited by PVD cathodic arc. a) Surface image; b) Cross section.

total de la capa se manifiesta por un brusco incremento del potencial con el tiempo, lo que hace que el control sobre el proceso de eliminación se realice de una manera sencilla.

La sensibilidad de la técnica es tal que permite la determinación del espesor de las capas depositadas a partir de los tiempos de disolución obtenidos en el registro del potencial frente al tiempo. Finalmente, el aspecto superficial que presentan las muestras, una vez realizada la eliminación del recubrimiento, es bueno ya que se preserva la homogeneidad superficial de las muestras, necesaria para la realización de una segunda deposición de este tipo de recubrimientos sobre la muestra.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco del proyecto EUREKA CREST Σ! 2949 gracias a la financiación del

programa PROFIT (expedientes CT/G31024706/04 y FIT-030000-2004-360 del Ministerio de Industria y 1894/2004 del Gobierno de Navarra). A.B. Cristóbal quiere agradecer la financiación otorgada por el CSIC mediante el programa de becas predoctorales I3P cofinanciadas por el Fondo Social Europeo.

REFERENCIAS

- [1] A. A. VILLERO, M. BETHERCOURT, F. J. BOTANA, M. M. BÁRCENA Y J. M. AMAYA, *REV. Metal. Madrid* 37 (2001) 49-62.
- [2] B. NAVNEK, P. PANJAN Y I. MILOSEV, *Surf. Coat. Technol.* 116 (1999) 476-487.
- [3] J. M. ALBELLA, *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, CSIC, Madrid (2003), ISBN: 84-00-08166-8.
- [4] S. SURVILIENE, S. BELLOZOR, M. KURTINAITIENE Y V. A. SAFANOV, *Surf. Coat. Technol.* 176 (2004) 193-201.
- [5] L. F. SENNA, C. A. ACHETE, T. HIRSCH Y F. L. FREIRE JR., *Surf. Coat. Technol.* 94 (1997) 390-397.
- [6] M. UCHIDA, N. NIHIRA, A. MITSUO, K. TOYODA, K. KUBOTA Y T. AIZAWA, *Surf. Coat. Technol.* 177 (2004) 627-630.
- [7] M. OKUMIYA Y M. GRIEPEPNTROG, *Surf. Coat. Technol.* 112 (1999) 123-128.
- [8] R. J. RODRÍGUEZ, J. A. GARCÍA, A. MEDRANO, M. RICO, R. SÁNCHEZ, R. MARTÍNEZ, C. LABRUGÈRE, M. LAHAYE Y A. GUETTE, *Vacuum* 67 (2002) 559-566.
- [9] L. A. DOBRZANSKI, K. LUKASZKOWICZ Y A. KRIZ, *J. Mater. Process. Technol.* 143 (2003) 832-837.
- [10] H. A. JEHN, *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 212-217.
- [11] S. ORTMANN, A. SAVAN, Y. GERVIG Y H. HAEFKE, *Wear* 254 (2003) 1.099-1.105.
- [12] C. LIU, A. LEYLAND, Q. BI Y A. MATTHEWS, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1.243-1.256.
- [13] C. LIU, A. LEYLAND, Q. BI Y A. MATTHEWS, *Surf. Coat. Technol.* 141 (2001) 164-173.
- [14] E. BOZYAZI, M. ÜRGEN Y ALI FUAT ÇAKIR, *Wear* 256 (2004) 832-839.
- [15] G.G. FUENTES, R. RODRÍGUEZ, J.C. AVELAR-BATISTA, J. HOUSDEN, F. MONTALÁ, L.J. CARRERAS, A.B. CRISTÓBAL, J.J. DAMBORENEA Y T.J. TATE, *J. Mater. Process. Technol.* 167 (2005) 415-421.
- [16] D. BONACCHI, G. RIZZI, U. BARDI Y A. SCRIVANI, *Surf. Coat. Technol.* 165 (2003) 35-39.
- [17] Y. SEN, M. ÜRGEN, K. KAZMANLI Y A.F. ÇAKIR, *Surf. Coat. Technol.* 113 (1999) 31-35.
- [18] R. REBOLÉ, A. MARTÍNEZ, R. RODRÍGUEZ, G. G. FUENTES, E. SPAIN, N. WASTON, J. C. AVELAR-BATISTA, J. HOUSDEN, F. MONTALÁ, L. J. CARRERAS Y T. J. TATE, *Thin Solid Films* 469 (2004) 466-471.
- [19] HONG-YING CHEN, SHEN HAN Y HAN C. SHIH, *Mater. Letters* 58 (2004) 2.924-2.926.
- [20] SHENG HAN, HONG-YING CHEN, KU-LING CHANG, KO-WEI WENG, DAA-YUNG WANG, FU-HSING LU Y HAN C. SHIH, *Thin Solid Films*, 447-448 (2004) 425-429.
- [21] L. CUNHA Y M. ANDRISTSCHKY, *Surf. Coat. Technol.* 111 (1999) 158-162.
- [22] G. BERTRAND, H. MAHDJOUR Y C. MEUNIER, *Surf. Coat. Technol.* 126 (2000) 199-209.
- [23] J. XU, H. UMEHARA Y I. KOJIMA, *Appl. Surf. Sci.* 201 (2002) 208-218.
- [24] L. CUNHA, M. ANDRISTSCHKY, K. PISCHOW Y Z. WANG, *Thin Solid Films* 355/356 (1999) 465-471.
- [25] *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, 66th Edition 1985-1986.
- [26] S. H. AHN, Y. S. CHOI, J. G. KIM Y J. G. HAN, *Surf. Coat. Technol.* 150 (2002) 319-326.
- [27] A.B. CRISTÓBAL, A. CONDE, R. RODRÍGUEZ, G. G. FUENTES, J. HOUSDEN, F. MONTALÁ Y J. DE DAMBORENEA. *VIII Congreso Nacional de Materiales*, Valencia (España), 2004. CD-Resúmenes del congreso, p. 1.051. ISBN 84-9705-594-2.
- [28] A.B. CRISTÓBAL, A. CONDE, J. HOUSDEN, T.J. TATE, R. RODRÍGUEZ, F. MONTALÁ Y J. DE DAMBORENEA. *Thin Solid Films*, 484, 1-2 (2005), 238-244.