



Desarrollo de un recubrimiento de  $(\text{TiAlVN})\text{Ag}_x$  obtenido por la técnica de magnetron sputtering para aplicaciones biomédicas

Francisco León Giraldo Marín

Tesis para optar al grado de Magister en Ingeniería de Materiales

Director

Gilberto Bejarano Gaitán

Universidad de Antioquia

Facultad de ingeniería

Maestría en Ingeniería de Materiales

Medellín

2022

Cita	Giraldo Marin [1]
<p>[1]</p> <p><b>Referencia</b></p> <p>Estilo IEEE (2020)</p>	<p>F Giraldo Marin, “Desarrollo de un recubrimiento de (TiAlVN)Ag<sub>x</sub> obtenido por la técnica de magnetron sputtering para aplicaciones biomédicas”, Tesis de maestría, Maestría en Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2022.</p>



Maestría en Ingeniería de Materiales, Cohorte XIV.

Grupo de Investigación Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT).

Sede de Investigación Universitaria (SIU)



CENDOI

**Repositorio Institucional:** <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - [www.udea.edu.co](http://www.udea.edu.co)

**Rector:** John Jairo Arboleda Céspedes.

**Decano/Director:** Jesús Francisco Vargas Bonilla.

**Jefe departamento:** Francisco Javier Herrera Builes.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

## CONTENIDO

<b>1.</b>	<b>RESUMEN .....</b>	<b>7</b>
<b>2.</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>8</b>
<b>3.</b>	<b>MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>10</b>
<b>4.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
<b>5.</b>	<b>JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>18</b>
<b>6.</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>18</b>
<b>7.</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>24</b>
	<ul style="list-style-type: none"><li>• <b>7.1: Influencia de la variación del flujo de nitrógeno en la microestructura, propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de TiAlVN depositados por pulverización catódica .....</b></li><li>• <b>7.2: Influencia del contenido de plata sobre el comportamiento tribológico del recubrimiento compuesto TiAlVN(Ag) depositado por pulverización catódica .....</b></li><li>• <b>7.3: Comportamiento biológico de los recubrimientos TiAlVN(Ag) con diferentes contenidos de plata.....</b></li></ul>	<b>25</b> <b>49</b> <b>71</b>
<b>8.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>83</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>86</b>

**LISTA DE TABLAS**

Tabla 1. Composición química determinada por EDX/TEM del TiAlVN-7 y TiAlVN-9...	36
Tabla 2. Tasa de desgaste calculada mediante la ecuación de Archard .....	45
Tabla 3. Nombres asignados a los recubrimientos depositados con la respectiva potencia suministrada al blanco de plata y espesores promedios alcanzados .....	52
Tabla 4. Parámetros de fabricación de los recubrimientos de TiAlVN(Ag) .....	53
Tabla 5. Composición elemental de los recubrimientos depositados de TiAlVN(Ag) determinados por EDS.....	56
Tabla 6. Temperatura y tiempo utilizados en el tratamiento térmico de los recubrimientos	61
Tabla 7. Composición de Ag y dureza de cada uno de los recubrimientos antes y después del tratamiento térmico.....	64
Tabla 8. Recuento de unidades formadoras de colonia bacteriana, porcentaje de eliminación y la reducción logarítmica de la bacteria Aeruginosa.....	78

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama cámara de pulverización catódica Universidad de Antioquia .....	19
Figura 2. Tasa de depósito de cada uno de los recubrimientos .....	31
Figura 3. Rugosidad y tamaño de grano de cada uno de los recubrimientos depositados.....	32
Figura 4. Imágenes SEM de las secciones transversales y AFM de la topografía superficial de los recubrimientos a) TiAlV, b) TiAlVN-6, c) TiAlVN-7, d) TiAlVN-8, e) TiAlVN-9.....	33
Figura 5 a). Patrón XRD de recubrimientos depositados, b) Patrón XRD de TiN en comparación con los de recubrimientos TiAlVN depositados.....	34
Figura 6. Metalografía superficial Recubrimiento TiAlV atacado con Kroll .....	35
Figura 7. Imagen SEM de las partículas obtenidas del recubrimiento TiAlVN-7 para evaluar en el TEM .....	36
Figura 8. Imágenes TEM y SAED del recubrimiento TiAlVN-7 .....	37
Figura 9. Imágenes HRTEM del recubrimiento TiAlVN-7, a) zona 1 y b) zona 2.....	38
Figura 10. Transformada de Fourier de la imagen HRTEM de a) zona 1 y b) zona 2 del recubrimiento TiAlVN-7.....	39
Figura 11. Imágenes de las partículas y SAED del recubrimiento TiAlVN-9 .....	39
Figura 12. Imágenes HRTEM del recubrimiento TiAlVN-9 a) zona 1 y b) zona 2.....	40
Figura 13. Imagen de transformada de Fourier de la zona 2 del recubrimiento TiAlVN-9 .....	41
Figura 14. Módulo de elasticidad y dureza de los recubrimientos TiAlVN depositados .....	42
Figura 15. Relación $H^3/E^2$ y $H/E$ de recubrimientos depositados .....	42
Figura 16. Comportamiento del coeficiente de fricción del sustrato y de los recubrimientos TiAlVN depositados en función de la distancia de deslizamiento .....	44
Figura 17. Coeficiente de fricción del sustrato y de los recubrimientos obtenidos.....	45
Figura 18. Pista de desgaste. a) Ti-6Al-4V, b) TiAlV, c) TiAlVN-6, d) TiAlVN-7, e) TiAlVN-8, f) TiAlVN-9 .....	46
Figura 19. Pista de desgaste TiAlVN-8 a) microscopio óptico b) imagen SEM, c) pista de desgaste TiAlV-9.....	47
Figura 20. Tensiones residuales calculadas de los recubrimientos obtenidos.....	48
Figura 21. Patrón de DRX de las fases exhibidas por los recubrimientos depositados sin plata y con diferentes contenidos de plata .....	57
Figura 22. Imágenes HRTEM y SAED recubrimientos 7,9% at y 14.0% at.....	59
Figura 23. Imágenes SEM superficial y de la sección transversal de cada uno de los recubrimientos depositados.....	60

Figura 24. Imágenes SEM de la superficie de los recubrimientos depositados de TiAlVN(Ag)x tratados térmicamente .....	62
Figura 25. Distribución del tamaño de las partículas de plata sobre la superficie de los recubrimientos de TiAlVN(Ag) con diferentes contenidos de plata y tratados térmicamente.....	63
Figura 26. Esfuerzos residuales de los recubrimientos depositados de TiAlVN(Ag)x sin tratamiento térmico.....	64
Figura 27. Determinación cualitativa de la adherencia del TiAlVN y TiAlVN(Ag)x acorde a la norma VDI 3198 .....	65
Figura 28. Imágenes comparativas de las indentaciones Rockwell para evaluar la adherencia de recubrimientos acorde a la norma VDI 3198 [122].....	66
Figura 29. Comportamiento del coeficiente de fricción del sustrato y de los recubrimientos TiAlVN(Ag) depositados en función de la distancia de deslizamiento .....	67
Figura 30. Tasa de desgaste calculada mediante la ecuación de Archard. Ecuación (3).....	68
Figura 31. Imágenes tomadas por microscopía óptica de las pistas de desgaste.....	69
Figura 32. Imágenes SEM de las pistas de desgaste de cada uno de los recubrimientos obtenidos..	70
Figura 33. Rugosidad de los recubrimientos depositados .....	76
Figura 34. Mojabilidad de la superficie de cada uno de los recubrimientos obtenidos.....	77
Figura 35. Imágenes superficiales SEM de las muestras sometidas al ensayo de adherencia frente a la bacteria P. aeruginosa después del lavado.....	79
Figura 36. Viabilidad del crecimiento celular en los recubrimientos TiAlVN/TiAlVN(Ag) obtenidos .....	80
Figura 37. Efecto de cada uno de los recubrimientos en la proliferación de células Saos-2.....	81
Figura 38. Imágenes SEM de células de osteoblastos adheridos en la superficie de los recubrimientos obtenidos. ....	82

## 1. RESUMEN

Para mejorar el comportamiento de los materiales empleados en el área de la salud, sea como implantes o instrumental quirúrgico, han sido ampliamente utilizados los recubrimientos duros ya que permiten conferir excelentes propiedades tribológicas, dureza superficial y estabilidad química. Entre estos recubrimientos duros se destacan los recubrimientos nanocompuestos ya que permiten conferir propiedades autolubricantes y bactericidas a su superficie por medio de la adición de metales como Ag, Cu, Au, etc a su estructura. Por otro lado, el recubrimiento TiAlVN, con elevados contenidos de aluminio, ha sido muy estudiado y en la literatura de los últimos años se encuentran publicaciones sobre la mejora de sus propiedades, muy superiores al recubrimiento de TiN, y que es además ampliamente utilizado en el recubrimiento de herramientas de corte y conformado. Por su similitud en composición química con la aleación Ti-6Al-4V nitrurada, los recubrimientos de TiAlVN pueden presentarse como una alternativa al proceso de nitruración para aplicaciones protectoras frente al desgaste y a la corrosión de las aleaciones de titanio. Con base en lo anteriormente expuesto, en este trabajo de investigación se planteó el desarrollo del recubrimiento nanocompuesto TiAlVN(Ag) para mejorar las propiedades tribológicas y anticorrosivas de aleaciones de titanio y acero inoxidable martensítico, previa fabricación y evaluación del recubrimiento base de TiAlVN.

## 2. INTRODUCCIÓN

La aleación de acero inoxidable de tipo martensítico ha sido ampliamente utilizada en la fabricación de herramientas quirúrgicas y odontológicas debido a la posibilidad de obtener una mayor dureza y resistencia al desgaste con la aplicación de un tratamiento térmico en comparación con otras aleaciones inoxidables [1]. Sin embargo, su resistencia al desgaste y a la corrosión, apenas aceptable para aplicaciones biomédicas, ha llevado a buscar nuevos desarrollos en biomateriales que permitan aumentar la vida útil de estas herramientas, las cuales se ven muy deterioradas por los procedimientos quirúrgicos y de esterilización [2]. Por otro lado, las aleaciones de titanio, muy utilizadas en la fabricación de implantes óseos, han sido foco de múltiples investigaciones en las que se busca aumentar su resistencia al desgaste y resistencia química para mitigar los efectos negativos que pueden tener estos dos fenómenos en el cuerpo humano, entre los que se cuentan la pérdida de dimensiones del implante, generación de productos de corrosión, liberación de iones de Al y V, los cuales pueden generar problemas de salud como inflamación de la zona cercana al implante, infecciones, rechazo de la prótesis, entre otros. Un problema adicional representan los riesgos inherentes generados por la contaminación con agentes bacterianos que se encuentran en el medio circundante durante o después de una intervención quirúrgica [3], [4]. Por lo anterior, en la literatura se han propuesto múltiples soluciones en las que se tiene como punto común la modificación superficial de las aleaciones empleadas, tanto para instrumentos quirúrgicos como para implantes óseos, entre las que se cuentan: la nitruración por plasma, la deposición de recubrimientos funcionalizados por procesos de PVD, CVD, proyección térmica y sol-gel, que exhiban mejores propiedades tribológicas, mayor resistencia a la corrosión y una mayor biocompatibilidad con el cuerpo humano facilitando los procesos de cicatrización ósea y disminuyendo los riesgos de infecciones con agentes externos mediante la liberación controlada de agentes bactericidas como partículas de plata en un rango de tamaño nanométrico directamente en la zona afectada [5]. En la literatura se tienen reportes de sistemas de recubrimiento de TiN (Ag), TaN(Ag), CrN(Ag), MoCN(Ag), TiAlN(Cu-Ag) en los cuales se destacan sus elevadas propiedades mecánicas y químicas y su potencial para ser aplicado en el área de los biomateriales. Así mismo, se tienen reportes de recubrimientos TiAlN, TiAlVN, TiAlNbN en los que se resaltan las elevadas propiedades mecánicas y tribológicas comparados con los recubrimientos binarios de nitruros de metales de transición

como TiN, TaN, CrN y con las propiedades de aquellos obtenidas en los procesos de nitruración por plasma [6]–[9]. El objetivo de este trabajo de investigación es el desarrollo del recubrimiento TiAlVN(Ag) y la caracterización de sus propiedades mecánicas, tribológicas y biológicas en función del contenido de Ag presente en su estructura con el propósito de encontrar el equilibrio entre sus propiedades, que permita su uso como recubrimiento para la protección de instrumental quirúrgico y/o implantes óseos.

### **3. MARCO TEÓRICO**

#### **Aleaciones empleadas en aplicaciones biomédicas**

##### **Aleaciones de acero inoxidable**

las aleaciones ferrosas empleadas normalmente en aplicaciones biomédicas son los aceros inoxidables de tipo martensítico para la fabricación de instrumental quirúrgico y el acero inoxidable de tipo austenítico 316L para la fabricación de implantes de tejido óseo, principalmente en países subdesarrollados [3]. En el instrumental quirúrgico y odontológico es de gran importancia que tengan una elevada resistencia a la corrosión, alta dureza y resistencia al desgaste debido a que su ciclo de trabajo involucra procesos de esterilización con agentes químicos agresivos y además son empleadas en procesos de corte y manipulación de tejido, que suelen conducir a elevadas tasas de desgaste [10]. Por lo anterior el uso del acero inoxidable de tipo martensítico es actualmente la alternativa disponible debido a su buena templabilidad que le confiere una moderada dureza (alrededor de 52 HRC) y resistencia a la corrosión comparada con otras aleaciones de acero inoxidable [4], [11]. Las aleaciones de aceros inoxidables de tipo austenítico como el acero 316L han sido utilizadas como material para la fabricación de tornillos y otros elementos de fijación, incluso de prótesis de cadera, sin embargo, esta aleación no presenta una buena resistencia al desgaste para ser empleada como implante permanente, además de tener una elevada densidad y módulo de elasticidad lo que genera una distribución de cargas inadecuada en el tejido óseo provocando el adelgazamiento y debilitamiento del hueso [3].

##### **Titanio y aleaciones**

El titanio CP (comercialmente puro) y las aleaciones de titanio como Ti-6Al-4V son ampliamente utilizadas para aplicaciones biomédicas como implantes óseos o tornillos de fijación dental en el caso del titanio CP. Esta aleación de titanio representa el 45% del total de la producción mundial de titanio ya que además de implantes se emplea en la industria aeronáutica y aeroespacial debido a sus excelentes propiedades mecánicas y estabilidad química. Estas se caracterizan por tener una resistencia química superior comparados con aleaciones ferrosas y no ferrosas empleadas gracias a la formación de óxidos estables que pasivan la superficie del implante, presentan un carácter inerte que garantiza que no exista

ningún tipo de reacción con el organismo mientras no se genere ningún daño en la superficie del implante y además dado su menor módulo de elasticidad comparado con otras aleaciones empleadas para implantes presenta una mayor compatibilidad mecánica con el hueso humano lo que disminuye el riesgo de sufrir debilitamiento de un miembro debido a una incorrecta distribución de cargas. La principal desventaja de estas aleaciones es su baja resistencia al desgaste lo que provoca una falla prematura de los implantes debido a fenómenos de desgaste por fatiga, liberación de agentes extraños en el organismo por la generación de debris, fenómenos de toxicidad asociados a la aparición de metales como Al y V [4]. Es por lo anterior que en los últimos 20 años se ha ido implementando el desarrollo de técnicas como la nitruración por plasma y la depósito de recubrimientos duros por procesos de PVD como la pulverización catódica y evaporación en vacío, los cuales permiten mejorar la resistencia al desgaste y en general las propiedades tribológicas de estos materiales [5], [12]–[15].

### **Modificación superficial de las aleaciones biocompatibles.**

#### **Tratamiento de nitruración**

El tratamiento de nitruración es ampliamente utilizado a nivel industrial debido a que ofrece cambios significativos en las propiedades superficiales de los materiales comparados con los procesos de temple y cementación, en los cuales se busca obtener una elevada dureza y aumentar la resistencia al desgaste superficial de los materiales. En general durante el proceso de nitruración se busca modificar la composición química de la superficie del material con la incorporación de átomos de nitrógeno en la estructura interna de la aleación metálica, esto con el objetivo de generar una alta dureza superficial sin alterar las propiedades mecánicas del material base [11]. Este cambio en la composición química de la superficie se realiza para obtener fases cerámicas de tipo nitruros como FeN, Fe<sub>2</sub>N, TiN, Ti<sub>2</sub>N, etc., dependiendo del tipo de aleación, sea naturaleza ferrosa o no ferrosa y del contenido de elementos de aleación presentes en estas. Estas fases presentan una elevada dureza, resistencia al desgaste, estabilidad térmica y resistencia a la corrosión superior a las que puede presentar el material base sin ningún tipo de tratamiento o con tratamiento de temple y revenido, alcanzando una dureza máxima de alrededor de 1200 HV para aleaciones ferrosas y hasta 2500 HV para aleaciones de titanio [16]. El proceso de nitruración puede realizarse en medio sólido, líquido, gaseoso o plasma, sin embargo, aunque se tiene la misma premisa de enriquecer la

superficie del material con nitrógeno los mecanismos, capas endurecidas y tiempos de proceso pueden variar de un proceso a otro. Actualmente la nitruración por plasma es uno de los métodos más empleados ya que permite un control estricto de parámetros durante la formación del recubrimiento lo que se traduce en mejores propiedades mecánicas, además de que es una tecnología limpia que no genera residuos peligrosos y no expone al personal operativo a reactivos peligrosos. Este proceso se realiza en una cámara con una atmósfera de nitrógeno el cual es ionizado por medio de un plasma, estos iones son acelerados hacia la superficie de la muestra a recubrir por una diferencia de potencial [17]. Este bombardeo de iones penetra la superficie del material por procesos de difusión los cuales se favorecen con el aumento de la temperatura y modifican la composición química de la superficie del sustrato aleándose con diferentes elementos afines al nitrógeno como Al, Ti, Cr, V, Fe, etc. Este proceso presenta la posibilidad de controlar composición química de la superficie manipulando la relación de gases, temperaturas y tensión de polarización lo que se traduce en diferencia de espesores en la nitruración, modificación de la capa compuesta de nitruros y capa de difusión lo que al final influye directamente en las propiedades y el desempeño de la pieza nitrurada [11], [16], [18]. Como desventaja principal, la nitruración por plasma requiere de elevadas temperaturas y largos tiempos de proceso con el propósito de favorecer la difusión del nitrógeno a través de la estructura de la aleación, donde por ejemplo para aleaciones de titanio se tienen temperaturas de nitruración en el rango de entre 600°C y 1000 °C con tiempos de proceso de entre 4 y 10 horas lo que se traduce en altos costos de proceso y disminución de propiedades mecánicas de las aleaciones debido al crecimiento de grano de la microestructura del material [19], [20]

### **Recubrimientos duros biocompatibles**

Los recubrimientos duros como TiN, TaN, TiAlN, TiAlVN, TiCN y CrN, entre otros, obtenidos por la técnica de la pulverización catódica o el arco catódico, entre otras, son muy atractivos a nivel industrial debido a su amplia gama de propiedades como elevada dureza, resistencia al desgaste, estabilidad a altas temperaturas y resistencia a la corrosión, las cuales son muy superiores a las propiedades que se pueden obtener por procesos de nitruración convencionales [8], [21]. La formación del recubrimiento se da a partir de un proceso de evaporación o pulverización de uno o más blancos (los cuales son los materiales de aporte

para la formación del recubrimiento) que se encuentran conectados al polo negativo de un circuito eléctrico dentro de una cámara de vacío con una atmósfera compuesta por un gas inerte o en combinación con un gas reactivo como el nitrógeno. Un elevado campo eléctrico generado entre el blanco, la cámara misma y los sustratos conduce a la ionización de la atmósfera presente en la cámara lográndose un bombardeo de los blancos con iones Ar los cuales, por transferencia de momento, desprenden átomos del blanco, que en buena parte son también ionizados y direccionados al sustrato que se desea recubrir. Los átomos e iones del metal de transición  $Me^+$  reaccionan con la atmósfera de nitrógeno formando así los recubrimientos de nitruros de alta dureza sobre la superficie de los sustratos [22]–[24]. Debido a las propiedades mencionadas anteriormente los recubrimientos duros son una alternativa ideal para ser aplicados en implantes óseos e instrumentos quirúrgicos y odontológicos para aumentar su vida útil y rendimiento. Además estos recubrimientos pueden ser funcionalizados mediante la inclusión de otros elementos para que exhiban propiedades bactericidas, autolubricantes o bioactivas y así tengan un mejor desempeño en el campo biomédico [7], [25]–[27].

En la literatura ha sido ampliamente reportado el uso de recubrimientos de TiN en aplicaciones biocompatibles ya sea para la protección de implantes en aleaciones de titanio o como recubrimiento anti desgaste de material quirúrgico, sin embargo sus propiedades mecánicas y tribológicas comparadas con las reportadas para recubrimientos de nitruros dobles o triples como TiAlN, TiAlTaN, TiAlVN, son menores, teniendo gran relevancia la mayor dureza menor coeficiente de fricción alta resistencia al desgaste y elevada estabilidad térmica y química de los recubrimientos ternarios y cuaternarios [28], [29] .

Así, por ejemplo, los recubrimientos de TiAlVN con 25% a 40 % de Al y 10% a 20 % de V, han sido ampliamente estudiados en la literatura para aplicaciones industriales en herramientas de corte y conformado a elevadas temperaturas, dónde se requiere una elevada resistencia al desgaste con el propósito de aumentar la eficiencia de producción en planta. Estos recubrimientos se caracterizan por su bajo coeficiente de fricción, el cual disminuye con la temperatura hasta aproximadamente 550°C debido a la formación de la fase eutéctica  $V_2O_5$  que actúa como lubricante sólido superando sustancialmente la resistencia al desgaste en comparación con otros recubrimientos duros como TiN, CrN, TaN, etc. [30], [31]. El

recubrimiento TiAlVN con bajos contenidos de Al y V presenta muy pocos reportes en la literatura en los que se destaca los trabajos reportados por Cui-feng WANG (2014) y M. Jaroš y J. Musil (2017-2018) en los que se aborda primero la mejora en las propiedades mecánicas y estructurales del recubrimiento TiAlVN comparado con el TiN gracias a la adición de elementos de transición de tipo sustitucional los cuales tienen el efecto de refinar el tamaño de grano columnar y aumentar las propiedades mecánicas del recubrimiento además de mejorar la resistencia a la oxidación y su comportamiento tribológico a elevada temperatura para aplicaciones de alto desgaste como herramientas de corte y mecanizado [32]–[34].

En el caso de los recubrimientos (TiAlV)N y (TiAlVN)Ag propuestos en este trabajo, se parte de la aleación de Ti6Al4V empleada como blanco para así obtener los recubrimientos mencionados anteriormente con el propósito de ser empleados para aplicaciones biomédicas tanta para implantes como para herramienta quirúrgica las cuales no se tienen reporte en la literatura[9], [35].

### **Nanopartículas de plata y su aplicación en recubrimientos duros**

Los compuestos de plata han sido aplicados desde hace un largo tiempo en el tratamiento de heridas y quemaduras con el propósito de evitar infecciones y facilitar el proceso de cicatrización. Se tienen reportes en la literatura sobre el descubrimiento de vasijas para el almacenamiento de agua o vino hechas en plata ya que consideraban que éstas eran más adecuadas para su preservación. En la actualidad se tienen gran cantidad de trabajos en la bibliografía en los que se estudia el comportamiento bactericida de los iones  $\text{Ag}^+$  en los cuales ya se tiene gran avance en el estudio de los mecanismos por los cuales los iones de plata afectan la integridad celular de las bacterias [36]–[38].

En la literatura se reporta el uso de iones  $\text{Ag}^+$  para el control de infecciones producidas por bacterias como *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* las cuales son encontradas comúnmente en alimentos y en locaciones como hospitales por lo que son relacionadas con enfermedades que pueden generar complicaciones durante y después de intervenciones quirúrgicas. Los iones  $\text{Ag}^+$  presentan un efecto similar sobre estos dos tipos de bacterias siendo su efecto más lento sobre las bacterias *Staphylococcus aureus* debido a su estructura de membrana más gruesa. Según se describe en diferentes artículos, los iones  $\text{Ag}^+$  cuando

entran en contacto con la bacteria primero afectan ésta estructuralmente debilitando la membrana celular y causando su desprendimiento lo que deja expuesta la bacteria, posteriormente afectan la permeabilidad de la membrana reaccionando con diferentes compuestos y proteínas alterando el proceso respiratorio de la bacteria y por último entran en contacto con el ADN impidiendo la replicación celular [39]–[42]. En el caso de las nanopartículas de Ag éstas pueden actuar de manera diferente ya que sus propiedades fisicoquímicas dependen de su tamaño a escala nanométrica y no se comparan con las propiedades en masa de la plata ni de los iones. Para mayor eficiencia de las nanopartículas de plata como agente bactericida se ha encontrado que deben tener un rango de tamaño de entre 1 nm a 20 nm ya que en estos rangos de tamaño se ha encontrado mayor reactividad debido al mayor área superficial de las nanopartículas y además interactúan más fácilmente con la estructura celular de las bacterias. En la literatura se reporta que las Ag<sub>NPS</sub> entran en las células bacterianas penetrando fácilmente la membrana celular adhiriéndose a ésta y alterando la permeabilidad de la célula y alterando su ciclo respiratorio, también se reportó que debido a la alta reactividad de las Ag<sub>NPS</sub> estas reaccionaban fácilmente con las proteínas y sin embargo no se reportó en este caso que la bacteria mostrara algún mecanismo de defensa contra las Ag<sub>NPS</sub>. Sin embargo, en otros artículos se documenta que las bacterias de E. Coli, bajo el efecto de Ag<sub>NPS</sub>, aglomeran su ADN en el centro con el propósito de aislar éste lo máximo posible y evitar el contacto con las nanopartículas de plata [43]. En este artículo se reporta que las nanopartículas de plata se encuentran adheridas en toda la estructura de la célula bacteriana de E. Coli, no se descarta que a su vez las nanopartículas liberen iones Ag<sup>+</sup> por lo que presenten un doble mecanismo antibacterial [44]. Recientemente se han publicado investigaciones donde se incorporan nanopartículas de plata a la estructura de los recubrimientos duros con el propósito de que éstas sean liberadas paulatinamente hacia el medio circundante acuoso y así aprovechar su comportamiento bactericida. Esta incorporación de las nanopartículas de plata en los recubrimientos duros se realiza durante la codeposición de la matriz cerámica y del metal, el cual es insoluble en la mayoría de los nitratos y se va alojando entre los espacios columnares densificando la estructura y aflorando a la superficie del recubrimiento por procesos de difusión y aglomeración. Con el propósito de obtener nanopartículas de plata de tamaño, forma y distribución adecuada en la superficie del recubrimiento debe tenerse un control estricto de los parámetros de depósito para así

lograr un apropiado balance entre el comportamiento bactericida y tribológico del recubrimiento nanocompuesto, sin generar efecto citotóxico en el huésped producto de una excesiva liberación de nanopartículas de plata [7], [8], [25], [41], [45], [46]. Además del comportamiento bactericida de los recubrimientos dopados con plata mencionado anteriormente, ha sido reportado por diversos autores el efecto significativo de la adición de metales blandos como Ag o Cu en las propiedades tribológicas y superficiales de los recubrimientos duros y películas delgadas. Se ha encontrado que la adición de estos metales dúctiles tiene un efecto de lubricante sólido sobre la superficie del recubrimiento el cual incluso es más evidente a elevadas temperaturas debido a la posibilidad de deformación de la plata a bajas magnitudes de esfuerzos de cizallamiento. También se reporta variaciones significativas en las tasas de desgaste y coeficientes de fricción de recubrimientos como TaN(Ag), CrAlN(Ag), CrN(Ag) donde se reporta que con contenidos de plata superiores al 20 % en la estructura del recubrimiento se da un aumento significativo en la rugosidad de este además de una disminución de la dureza y una disminución significativa de la resistencia al desgaste de los recubrimientos [8], [47], [48].

## 4. OBJETIVOS

### Objetivo general

Desarrollar un recubrimiento biocompatible de  $(\text{TiAlVN})\text{Ag}_x$  depositados sobre sustratos de acero AISI 420 y la aleación Ti6Al4V mediante pulverización catódica magnetrón con propiedades bactericidas para aplicaciones biomédicas.

### Objetivos específicos

- Evaluar el efecto del nitrógeno sobre las propiedades microestructurales, mecánicas y tribológicas del recubrimiento  $(\text{TiAlV})\text{N}_y$
- Estudiar la influencia de la potencia aplicada al blanco de plata en las propiedades químicas y microestructurales de los recubrimientos y seleccionar los sistemas  $(\text{TiAlV})\text{N}_y$  con mejor balance de propiedades para doparlos con diferentes contenidos de plata”.
- Evaluar la influencia del contenido porcentual de Ag sobre la microestructura, las propiedades mecánicas, tribológicas y biológicas del recubrimiento compuesto  $(\text{TiAlVN})\text{Ag}_x$ .

## 5. JUSTIFICACIÓN

El desarrollo de los recubrimientos TiAlVN, TiAlVN(Ag) aporta al estado del arte sobre el desarrollo de nuevos sistemas de recubrimientos con gran potencial para mejorar las propiedades tribológicas, anticorrosivas y biológicas de instrumental quirúrgico e implantes óseos disminuyendo los riesgos de infección y rechazo.

## 6. METODOLOGIA

### 6.1 Revisión bibliográfica

Se realizó una revisión continua de la bibliografía durante todo el proyecto, direccionada a definir los parámetros de depósito de los recubrimientos  $(\text{Ti}_{(1-x)}\text{AlV})\text{N}_x$  y  $(\text{Ti}_{(1-x)}\text{AlVN}_x)\text{Ag}_y$ , con estudios previos de recubrimientos nanocompuestos con aplicaciones biológicas publicados en bases de datos como ScienceDirect, Springer Link, IEE, etc. además esto nos permitió direccionar mejor la caracterización para tener una mejor comprensión de nuestro material.

### 6.2 Preparación de Materiales y Equipos

#### Substratos

Para el desarrollo del proyecto se planteó el uso de dos tipos de substratos diferentes. Aleación de acero inoxidable AISI 420 en estado de temple y revenido y aleación de titanio Ti-6Al-4V. Estos substratos fueron cortados de una barra en probetas de un espesor de 3 mm. Para la deposición de los recubrimientos las probetas fueron pulidas hasta acabado espejo empleando lijas de SiC desde número de grano 150 hasta número 1500. Posteriormente fueron pulidas con paño y suspensión de alúmina de 0.5  $\mu\text{m}$  de diámetro. Finalmente se realizó limpieza en ultrasonido con alcohol isopropílico y acetona durante 25 minutos y limpieza final por bombardeo iónico al interior de la cámara de vacío. Para la medición de esfuerzos residuales se emplearon substratos de silicio monocristalino (100).

### Blancos de Aporte

Como material de aporte para la deposición de los recubrimientos se emplearon blancos de aleación Ti-6Al-4V y Ag con una pureza del 99.9%. Estos blancos tienen unas dimensiones de 50 cm X 10 cm X 0.6 cm de espesor.

### Cámara de pulverización catódica

El grupo Cidemat de la universidad de Antioquia cuenta con una cámara de pulverización catódica de diseño propio la cual permite realizar la deposición de recubrimientos metálicos o compuestos como nitruros, carburos u óxidos. En la figura 1 se esquematiza el diseño de esta cámara la cual cuenta con la posibilidad de pulverizar dos blancos de aporte al tiempo y controlar parámetros como potencia, voltaje bias, temperatura, velocidad de rotación, etc.

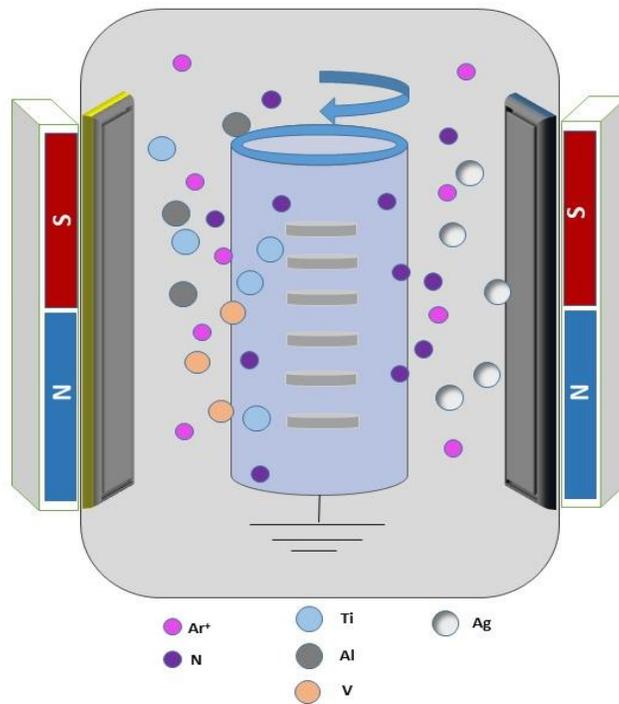


Figura 1. Diagrama cámara de pulverización catódica Universidad de Antioquia

### **Fabricación de recubrimientos.**

Los recubrimientos objeto de estudio en esta investigación fueron fabricados en la cámara de pulverización catódica fabricada por el grupo CIDEMAT en la Universidad de Antioquia bajo patente CO13-192338. Esta cámara de deposición permite la modificación superficial de aleaciones mediante la aplicación de recubrimientos o la nitruración por plasma. Para la fabricación de recubrimientos se cuenta con la posibilidad de emplear dos blancos que actúan como material de aporte para la fabricación del recubrimiento.

#### **6.3 Fabricación del recubrimiento TiAlVN**

A partir de trabajos previos desarrollados en el grupo CIDEMAT se establecieron las condiciones idóneas para la deposición de los recubrimientos TiAlVN en los cuales se definió las condiciones de potencia, temperatura y presión del proceso de deposición que permitía obtener unas mejores propiedades mecánicas y tribológicas. Para llegar a las mejores propiedades mecánicas posibles en nuestro proceso se varió la relación de gases  $N_2/Ar+N_2=$  0.0, 0.27, 0.30, 0.33, 0.36

#### **Caracterización del recubrimiento TiAlVN**

##### **Análisis morfológico, microestructural y de composición química.**

Para estudiar la morfología superficial y transversal de los recubrimientos TiAlVN se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6490LV. Para el análisis microestructural y de los recubrimientos se empleó la técnica de difracción de rayos x (DRX) empleando un difractómetro marca Panalytical Empyrean usando una fuente de  $Cu K\alpha$  con  $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ , 45 KV, 40 mA, con un ángulo de incidencia de  $1^\circ$  y un paso de  $0.026^\circ$  por segundo y los patrones de difracción se analizaron con el software HighScore Plus. Para los análisis de microscopía electrónica de transmisión se utilizó un microscopio FEI TECNAI F20 SUPER TWIN TMP con un voltaje de aceleración de 200 KV. Se utilizó EDX / TEM para determinar la composición química elemental utilizando el software INCA Energy.

### **Rugosidad y tamaño de grano superficial**

La rugosidad de los recubrimientos se evaluó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) utilizando un equipo marca Infinity Asylum Research, controlado por el software EasyCam 2 Flex. Para ello, se utilizó una punta de nitruro de silicio, realizando un barrido de tres áreas diferentes de  $5 \mu\text{m}^2$  en modo de contacto. El tamaño de grano se determinó mediante el método de intersección de acuerdo con ASTM E112

### **Dureza**

La dureza y el módulo de Young de los recubrimientos TiAlVN con diferentes flujos de nitrógeno se evaluaron mediante medidas de nanoindentación por el método de Oliver-Pharr en una unidad Hysitron Ti 750 UBI con un indentador tipo Berkovich bajo condiciones estándar de temperatura y humedad, con una carga constante de 2 mN para asegurar una profundidad de penetración menor al 10% del espesor total del revestimiento para disminuir la influencia del sustrato en la medición.

### **Resistencia al desgaste**

El comportamiento tribológico del recubrimiento se determinó según ASTM G99-17 utilizando un tribómetro de bola sobre disco con un contracuerpo de alúmina de 6 mm de diámetro, aplicando una carga normal de 1 N durante un tiempo de prueba de 15 minutos, una velocidad de rotación de la muestra de 30 rpm y un radio de la pista de desgaste de 2 mm. El perfil de la pista de desgaste se determinó mediante perfilómetro de contacto Bruker Pektakxt y el volumen de desgaste se calculó a partir de la ecuación (1).

$$V = A * 2\pi * r \quad (1)$$

Donde V es el volumen de desgaste, A es el área de la sección transversal ( $\text{mm}^2$ ) y r es el radio de la pista de desgaste en milímetros. La tasa de desgaste se determinó usando la ecuación (2), donde k es la tasa de desgaste, V es el volumen desgastado en  $\text{mm}^3$ , F es la carga aplicada en N y l es la distancia de deslizamiento en metros.

$$k = \frac{V}{F.l} \quad (2)$$

### **Esfuerzos residuales**

Los esfuerzos residuales de los recubrimientos fabricados se calcularon a partir del cambio en el radio de curvatura de una hojuela de silicio monocristalino (100) con unas dimensiones de 3 cm de largo y 1 cm de ancho. Para determinar el radio de curvatura de las hojuelas de silicio se utilizó un perfilómetro de contacto Brandómetro Bruker Pektakxt equipado con una punta de silicio, aplicando una carga de 30 mN durante 120 s a lo largo de una distancia de 25 mm. A partir de la ecuación de Stoney (3) se obtienen los esfuerzos residuales del recubrimiento. Donde  $E_s = 180.3$  GPa es el módulo de Young de la oblea de silicio,  $t_s$  es el espesor de la oblea,  $t_f$  es el espesor del recubrimiento y  $R_0, R_1$  son el radio de curvatura antes y después de la deposición del recubrimiento.

$$\sigma = \frac{E_s \cdot t_s^2}{6 \cdot t_f} \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (3)$$

### **6.4 Fabricación de los recubrimientos TiAlVN(Ag)**

Después de la caracterización microestructural, mecánica y tribológica de los recubrimientos **TiAlVN** bajo diferentes condiciones de flujo de nitrógeno, se seleccionará el recubrimiento con el mejor balance de propiedades y se replicarán estas condiciones de flujo de nitrógeno para la obtención de los recubrimientos **TiAlVN(Ag)** en los sustratos de acero AISI 420 y la aleación Ti6Al4V con diferentes contenidos de Ag para lo cual se variará el potencial aplicada al blanco de Ag y así obtener diferentes porcentajes de plata en la composición química del recubrimiento.

### **6.5 Caracterización de los recubrimientos (TiAlVN)Ag<sub>x</sub>**

Para la caracterización del recubrimiento **TiAlVN(Ag)** se sigue el mismo procedimiento empleado en el recubrimiento **TiAlVN**. Este será descrito en detalle el numeral 7 en la caracterización del recubrimiento **TiAlVN(Ag)**.

## **6.6 Ensayos biológicos**

### **Ensayos bactericidas**

A partir de los resultados de la evaluación mecánica y tribológica se evaluó el comportamiento bactericida de los recubrimientos depositados con los potenciales de Ag: 0W, 50W, 70W y 80W. Según norma JIS Z 2801 la cual es homologa a la norma ISO 22196. Como cepa de estudio se utilizó la bacteria *Pseudomonas Aeruginosa*. Los detalles del ensayo se plantean en el numeral 7.

### **Ensayos de citotoxicidad y viabilidad celular**

Para la evaluación del carácter citotóxico y la viabilidad celular de los recubrimientos se empleó el método MTT. Para esta evaluación se emplearon los recubrimientos 0W, 50W y 70W. Las células empleadas para estos ensayos fueron Osteoblastos humanos de la línea Saos-2. Los detalles del ensayo se plantean en el numeral 7.

## **7. RESULTADOS**

En las siguientes secciones se presentan los resultados obtenidos a manera de artículo ya que algunos de estos se encuentran siendo evaluados para publicaciones externas y otros están en el proceso final de revisión para ser sometidos a revista internacional. La última sección se empleó para mostrar las conclusiones obtenidas en el desarrollo de este trabajo.

## **7.1: Influencia de la variación del flujo de nitrógeno en la microestructura, propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de TiAlVN depositados por pulverización catódica**

### **Resumen**

Las aleaciones de titanio son muy atractivas para la fabricación de implantes óseos por su alta biocompatibilidad y estabilidad química; sin embargo, su escasa resistencia tribológica limita sus aplicaciones, por lo que es habitual aplicar tratamientos termoquímicos para mejorar sus propiedades superficiales. En este trabajo se propone la deposición de recubrimientos de TiAlVN para mejorar las propiedades de la aleación Ti-6Al-4V y, de paso, tener la posibilidad de sustituir la nitruración de esta aleación que se realiza a altas temperaturas. Los recubrimientos se depositaron utilizando un objetivo de Ti-6Al-4V y la técnica de pulverización catódica con magnetrón asistido por plasma, variando la relación de flujo de nitrógeno  $N_2 / (N_2 + Ar)$  entre 0.0, 0.27, 0.30, 0.33 y 0.36, y manteniendo los otros parámetros del proceso constante. Se evaluó el efecto del cambio en la relación de flujo de gases sobre la microestructura, propiedades mecánicas y tribológicas. Se encontró que pequeños cambios en el flujo del gas reactivo conducían a marcados cambios microestructurales del recubrimiento, pasando de una estructura bifásica ( $\alpha$ -Ti y  $\beta$ -Ti) a una estructura compuesta por TiN y  $Ti_2N$  para flujos bajos de  $N_2$ , y finalmente a la formación de un recubrimiento de TiN monofásico para la relación de gas más alta, correspondiente precisamente a la microestructura obtenida por nitruración de aleaciones de Ti-6Al-4V. El aumento del flujo de  $N_2$  dio lugar a recubrimientos de TiAlVN con menor rugosidad y tamaño de grano, alta dureza y resistencia al desgaste, que son incluso superiores a los obtenidos por otros autores para aleaciones de Ti-6Al-4V nitruradas por plasma, y para aquellas aleaciones nitruradas y luego recubiertas con TiN por pulverización catódica de un objetivo de titanio (llamado tratamiento de superficie dúplex).

## Introducción

El titanio y sus aleaciones, como Ti6Al4V, son muy atractivos para aplicaciones biomédicas debido a su elevada resistencia a la corrosión, alta resistencia específica, bajo módulo de elasticidad y alta biocompatibilidad, por lo cual se utilizan principalmente en la fabricación de implantes ortopédicos y dentales [49]–[52]. Sin embargo, esta aleación exhibe baja dureza y resistencia tribológica, lo que reduce la vida útil del implante por fenómenos de corrosión localizados y desgaste superficial del material. En la literatura se encuentran una gran cantidad de reportes en los que se busca mejorar el comportamiento tribológico, la dureza y resistencia al desgaste y a la corrosión por picadura de la aleación Ti6Al4V mediante su modificación superficial a través de procesos como recubrimientos por sol-gel, proyección térmica, procesos por CVD, PVD y nitruración por plasma, siendo esta última una de las más utilizadas [53]. La nitruración por plasma es un método de endurecimiento superficial a través de su enriquecimiento con nitrógeno por difusión de este elemento en la estructura cristalina de Ti-6Al-4V y tiene lugar a temperaturas superiores a 700 ° C, lo que lleva a importantes cambios microestructurales en la aleación [54]. El proceso difusivo del nitrógeno se da por etapas, en la primera tiene lugar la estabilización de la zona  $\alpha$ -case la cual es rica en nitrógeno debido a que este es un elemento estabilizador de la fase  $\alpha$ . Seguido a esta etapa se da una segregación del resto de elementos de aleación como aluminio y vanadio lo que da lugar a la formación de intermetálicos y finalmente se forma una capa superficial compuesta de naturaleza cerámica constituida principalmente de TiN y Ti<sub>2</sub>N siendo más atractiva la formación de la fase TiN debido a su mayor dureza y módulo de elasticidad, sin embargo esta fase también requiere una temperatura mayor para su formación durante la nitruración [55]. Dado que el proceso de nitruración por plasma y la consecuente formación de TiN requieren altas temperaturas y largos períodos de tiempo, estas condiciones afectan negativamente la microestructura de la aleación Ti-6Al-4V, generando un crecimiento excesivo del grano y la formación de fases como Ti<sub>3</sub>Al y  $\alpha$ -Ti, que afectan la resistencia a la corrosión y la fatiga, y disminuyen la ductilidad de la aleación de titanio [19]. En los últimos años, se han propuesto diferentes modificaciones en el proceso de nitruración para reducir los efectos adversos mencionados anteriormente, ya sea disminuyendo la temperatura de nitruración o aumentando la velocidad del proceso de difusión mediante el refinamiento previo del grano superficial. Ke Ren y Jun Liu estudiaron el efecto del refinamiento de grano

superficial mediante técnicas de deformación de alta frecuencia y posterior nitruración de la aleación Ti6Al4V encontrando que este refinamiento de grano favorecía el proceso de difusión de nitrógeno debido al aumento de sitios activos como límites de grano y defectos puntuales, sin embargo también se encontró que este tipo de tratamientos generaban una rugosidad excesiva la cual tenía un efecto negativo en la resistencia al desgaste y afectaba el tamaño de grano superficial cuando se realizaba el tratamiento de nitruración a temperaturas superiores a los 800°C [9]- [10]. Da Silva, Estudió el efecto de la temperatura y el tiempo de nitruración en la formación de fases cerámicas en la superficie de la aleación Ti-6Al-4V utilizando rangos de temperatura de 400 ° C a 720 ° C y variando el tiempo de 15 minutos a 6 horas. Encontraron que durante tiempos inferiores a 90 minutos no se logró la formación de la fase de TiN y que para temperaturas inferiores a 550 ° C la formación de la fase de TiN requirió largos períodos de tiempo, además de una atmósfera muy rica en nitrógeno [58]. Farokhzadeh comparó los efectos de la nitruración a 900 ° C a 600 ° C en la resistencia a la fatiga de la aleación Ti-6Al-4V y descubrió que las muestras nitruradas a menor temperatura mostraron una mayor resistencia a la fatiga incluso de dos órdenes de magnitud mayor que las tratadas a 900 ° C [19]. Morgiel estudió el efecto de la nitruración en las aleaciones de titanio Ti-6Al-7Nb y Ti-6Al-4V cuando se realiza en un rango de temperatura entre 680 ° C y 740 ° C durante 6 horas. En ambas aleaciones se produce la segregación de los elementos presentes en menor proporción, que tienen lugar por debajo de la capa de compuestos y da lugar a la formación de una mezcla de fases  $\alpha$ -Ti y Ti<sub>3</sub>Al que podría afectar a la resistencia a la corrosión de la aleación y limitar la difusión de nitrógeno [59]. Yildiz estudió el efecto del tiempo de nitruración y la temperatura en los rangos de 1 a 4 horas y 650 ° C a 750 ° C, respectivamente, y encontró que por debajo de 700 ° C se produce la formación preferencial de la fase Ti<sub>2</sub>N, sin embargo, el TiN predomina a temperaturas superiores a 700 ° C [55]. Otra alternativa que se utiliza a menudo para aumentar aún más la resistencia al desgaste y la fatiga de Ti-6Al-4V es la combinación de nitruración por plasma y la deposición de un recubrimiento de TiN utilizando técnicas PVD, llamadas recubrimientos dúplex. Los tratamientos dúplex de aleaciones de titanio tienen la ventaja de generar un gradiente creciente de dureza y coeficiente de expansión térmica, desde el sustrato hasta el recubrimiento externo, lo que aumenta la adhesión del recubrimiento y mejora su resistencia a la fatiga térmica y mecánica. Sin embargo, la aplicación in o ex situ de recubrimientos

dúplex aumenta el costo del proceso de fabricación, sin perjuicio de las altas temperaturas de la nitruración por plasma de la aleación de titanio, las cuales afectan negativamente su microestructura [60]–[63]. Es importante aclarar que existe una gran variedad de publicaciones sobre el desarrollo de recubrimientos  $Ti_{1-x}Al_yVN$  con altos contenidos de aluminio ( $0.3 \leq x \leq 0.6$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.15$ ) generalmente depositados a partir de targets compuestos Ti/Al y targets de V, que se han utilizado para recubrir herramientas de corte y conformado que operan a temperaturas superiores a  $550^\circ C$ , donde se forman fases de lubricación sólida de  $V_2O_5$  (conocidas como fases Magnéli) reduciendo el coeficiente de fricción y mejorando la resistencia al desgaste de la herramienta. A diferencia de este trabajo que tiene como objetivo fabricar recubrimientos hechos de nitruros de la aleación Ti-6Al-4V para aplicaciones biomédicas.

En base a las observaciones anteriores, en este trabajo se propone la deposición de un sistema de recubrimiento TiAlVN obtenido mediante la técnica de magnetrón sputtering reactivo asistido por plasma utilizando la aleación Ti-6Al-4V como objetivo y sustrato, y así obtener una microestructura compuesta principalmente por la fase de TiN dura y resistente al desgaste, similar a la que normalmente se obtiene por nitruración y/o por el proceso dúplex, proporcionando la posibilidad de reemplazar estas técnicas de modificación de superficies y reduciendo los costos de procesamiento.

## **Desarrollo Experimental**

### **Fabricación de los recubrimientos**

Los recubrimientos se depositaron sobre muestras de aleación Ti-6Al-4V tratadas térmicamente a una dureza de  $4 \pm 1,5$  GPa y sobre obleas de silicio (100), utilizando la técnica de pulverización catódica de magnetrón desequilibrado y la aplicación de un voltaje de polarización pulsado unipolar (en  $80 \mu s$  y off  $5 \mu s$ ) a los sustratos. Los recubrimientos se depositaron a partir de un objetivo Ti-6Al-4V de grado quirúrgico de 100 mm de ancho, 500 mm de alto y 6 mm de espesor, utilizando una cámara de vacío de diseño propio con una geometría rectangular de 600 mm x 700 mm x 800 mm. Las muestras de aleación de titanio, de 23 mm de diámetro y 3 mm de espesor, se desbastaron con papel de SiC con un tamaño de grano de 240 a 1500 y luego se pulieron con una suspensión de alúmina de grano de  $1 \mu m$

hasta obtener un acabado de espejo. Posteriormente, las muestras se limpiaron en un baño de ultrasonidos en una solución de acetona y etanol y finalmente se sometieron a limpieza dentro de la cámara de vacío mediante bombardeo con iones de argón durante 30 minutos a una presión de 2.8 Pa y un voltaje de polarización de -650 V. Los recubrimientos de TiAlVN se depositaron a una presión de 0.4 Pa, temperatura de 200 ° C, voltaje de polarización -70 V, potencia objetivo de 2 kW, velocidad de rotación de 12 RPM y relación de flujo N<sub>2</sub> / (N<sub>2</sub> + Ar) = y, (con y = 0, 0.27, 0.3, 0.33, 0.36). La tasa de deposición del recubrimiento se calculó previamente (Fig. 1) para ajustar el tiempo de deposición y alcanzar un espesor final promedio de 2 μm por cada recubrimiento, el cual se determinó mediante medidas calotest según la Norma DIN EN 1071-2. Para facilitar la comprensión del lector, las muestras se identificaron como TiAlV, TiAlVN-6, TiAlVN-7, TiAlVN-8, TiAlVN-9.

### **Caracterización de los recubrimientos**

La superficie y la sección transversal de los recubrimientos depositados se examinaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6490LV y la rugosidad se evaluó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) utilizando un equipo marca Infinity Asylum Research, controlado por el software Easycam 2 Flex. Para ello, se utilizó una punta de nitruro de silicio, realizando un barrido de tres áreas diferentes de 5 μm<sup>2</sup> en modo de contacto. El tamaño de grano se determinó mediante el método de intersección de acuerdo con ASTM E112 [64]. El análisis microestructural del recubrimiento se realizó usando incidencia rasante con un difractor de rayos X Panalytical Empyrean usando una fuente de Cu K $\alpha$  con  $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ , 45 kV, 40 mA, con un ángulo de incidencia de 1 ° y un paso de 0.026 ° por segundo y los patrones de difracción se analizaron con el software HighScore Plus. Para los análisis de microscopía electrónica de transmisión se utilizó un microscopio FEI TECNAI F20 SUPER TWIN TMP con un voltaje de aceleración de 200 kV. Se utilizó EDX / TEM para determinar la composición química elemental utilizando el software INCA Energy. Para el análisis de TEM se utilizaron láminas de acero delgadas de 20 micras de espesor y recubiertas con TiAlVN. Las muestras se sumergieron en una solución 1: 3 de ácido nítrico y ácido clorhídrico hasta que se desprendió el recubrimiento del sustrato, y posteriormente se lavaron, filtraron y maceraron en un mortero hasta lograr tamaños de partícula menores a 100 nm. Para el análisis de las imágenes obtenidas en el TEM, se utilizó el software Digital

Micrograph de Gatan para obtener las distancias interplanar, mientras que los parámetros de red se calcularon utilizando los respectivos índices de Miller de los planos de difracción y la ecuación de Bragg. Las imágenes FFT se obtuvieron utilizando el software WSXM [65]. La dureza y el módulo de Young de los recubrimientos se evaluaron mediante medidas de nanoindentación por el método de Oliver-Pharr en una unidad Hysitron Ti 750 UBI, aplicando una carga constante de 2 mN para asegurar una profundidad de penetración menor al 10% del espesor total del revestimiento para disminuir la influencia del sustrato en la medición.

El comportamiento tribológico del recubrimiento se determinó según ASTM G99-17 utilizando un tribómetro de bola sobre disco con un contracuerpo de alúmina de 6 mm de diámetro, aplicando una carga normal de 1 N durante un tiempo de prueba de 15 minutos, una velocidad de rotación de la muestra de 30 rpm y un radio de la pista de desgaste de 2 mm [66]. El perfil de la pista de desgaste se determinó mediante perfilómetro de contacto Bruker Pektakxt y el volumen de desgaste se calculó a partir de la ecuación (1).

$$V = A * 2\pi * r \quad (1)$$

Donde V es el volumen de desgaste, A es el área de la sección transversal (mm<sup>2</sup>) y r es el radio de la pista de desgaste en milímetros. La tasa de desgaste se determinó usando la ecuación (2) [67], donde k es la tasa de desgaste, V es el volumen desgastado en mm<sup>3</sup>, F es la carga aplicada en N y l es la distancia de deslizamiento en metros.

$$k = \frac{V}{F.l} \quad (2)$$

Para la determinación de los esfuerzos residuales se utilizaron muestras de silicio (100) con una geometría rectangular de 1 cm de ancho y 3 cm de largo. Para ello, se determinó el radio de curvatura de las muestras antes y después de la deposición del revestimiento, utilizando la ecuación de Stoney (3) para el cálculo [68]. Se realizaron seis mediciones en cada muestra con perfilómetro de contacto marca Bruker Pentakxt, aplicando una carga de 30 mN sobre 2,5 cm durante un tiempo de 120 segundos.

$$\sigma = \frac{E_s.t_s^2}{6.t_f} \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (3)$$

Donde  $E_s = 180.3$  GPa es el módulo de Young de la oblea de silicio,  $t_s$  es el espesor de la oblea,  $t_f$  es el espesor del recubrimiento y  $R_o$ ,  $R_1$  son el radio de curvatura antes y después de la deposición del recubrimiento.

## Resultados y discusión

### Evaluación morfológica y microestructural

La figura 2 presenta la tasa de deposición de los recubrimientos durante un tiempo de tres horas. Se observa una disminución considerable en la tasa de deposición con el aumento en el flujo de nitrógeno, atribuido principalmente a la disminución de la presión parcial de Ar, que es responsable de la pulverización catódica, y al fenómeno de envenenamiento del blanco a través de la interacción química con la atmósfera reactiva de  $N_2$ , lo cual también ha sido comprobado por otros autores. [69].

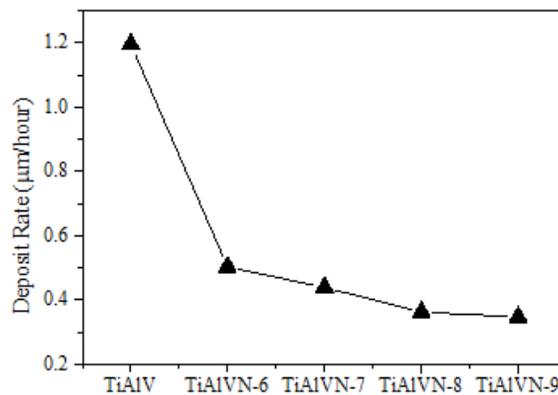


Figura 2. Tasa de depósito de cada uno de los recubrimientos

El espesor promedio para cada uno de los recubrimientos fabricados fue de  $2,26 \mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ , que se ajustó variando el tiempo de depósito, después de determinar la velocidad de deposición para cada recubrimiento en las respectivas condiciones del proceso. La figura 3 muestra el tamaño de grano y la rugosidad de la superficie de cada uno de los revestimientos depositados. El TiAlV presenta una rugosidad baja y un tamaño de grano pequeño en comparación con los recubrimientos TiAlVN<sub>x</sub>. El recubrimiento TiAlV tiene un punto de fusión más bajo que el recubrimiento cerámico TiAlVN<sub>x</sub> con valores de  $T_s / T_m = 0.25$  para

TiAlV versus  $T_s/T_m = 0.15$  para TiAlVN<sub>x</sub>, lo que acerca el recubrimiento de aleación TiAlV al modelo de zona de estructura (SZM) [70].

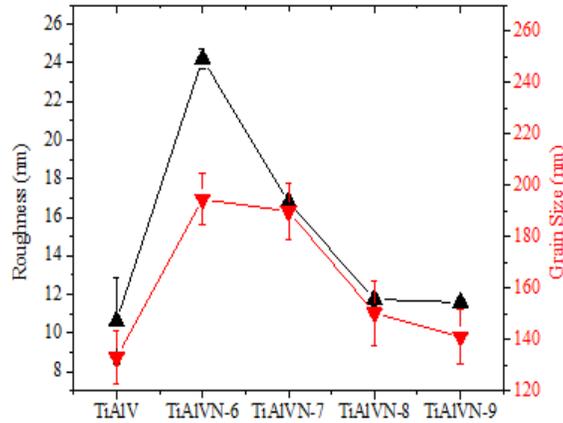


Figura 3. Rugosidad y tamaño de grano de cada uno de los recubrimientos depositados

Para la menor relación  $N_2/(N_2+Ar)$ , el recubrimiento TiAlVN-6 presenta un aumento significativo en la rugosidad y tamaño de grano; sin embargo, al aumentar la relación  $N_2/(N_2+Ar)$ , en la mezcla de gases, hay una disminución en estos valores debido a una disminución en la presión parcial del gas de pulverización catódica. Esto da como resultado una disminución en la tasa de deposición del recubrimiento y disminuye la movilidad atómica superficial de los átomos de nitrógeno en el recubrimiento, lo que conduce a una menor rugosidad y tamaño de grano [71]–[73]. Esto ha sido informado por HA Macías y Shidong Zhang para los recubrimientos TiWSiN<sub>x</sub> y TiN, los cuales han concluido que la reducción de la tasa de pulverización catódica, debido al aumento en la relación  $N_2/(N_2+Ar)$ , da como resultado un reordenamiento en la estructura del recubrimiento debido al crecimiento más lento y a la disminución de la movilidad de los adatomos en el recubrimiento [74], [75]. La figura 4 muestra las imágenes SEM de sección transversal, así como las imágenes de la topografía superficial tomadas por AFM para todos los recubrimientos. En estas imágenes se confirman los resultados en cuanto al tamaño de grano observado en la figura 3, ya que en las imágenes transversales y superficiales de los recubrimientos se aprecia un refinamiento de la estructura columnar y una disminución de la rugosidad superficial de los recubrimientos con el aumento de la relación  $N_2/(N_2+Ar)$ , atribuido a la reducción de la presión parcial del

gas de pulverización catódica y la baja tasa de deposición del recubrimiento, como se mencionó y discutió anteriormente.

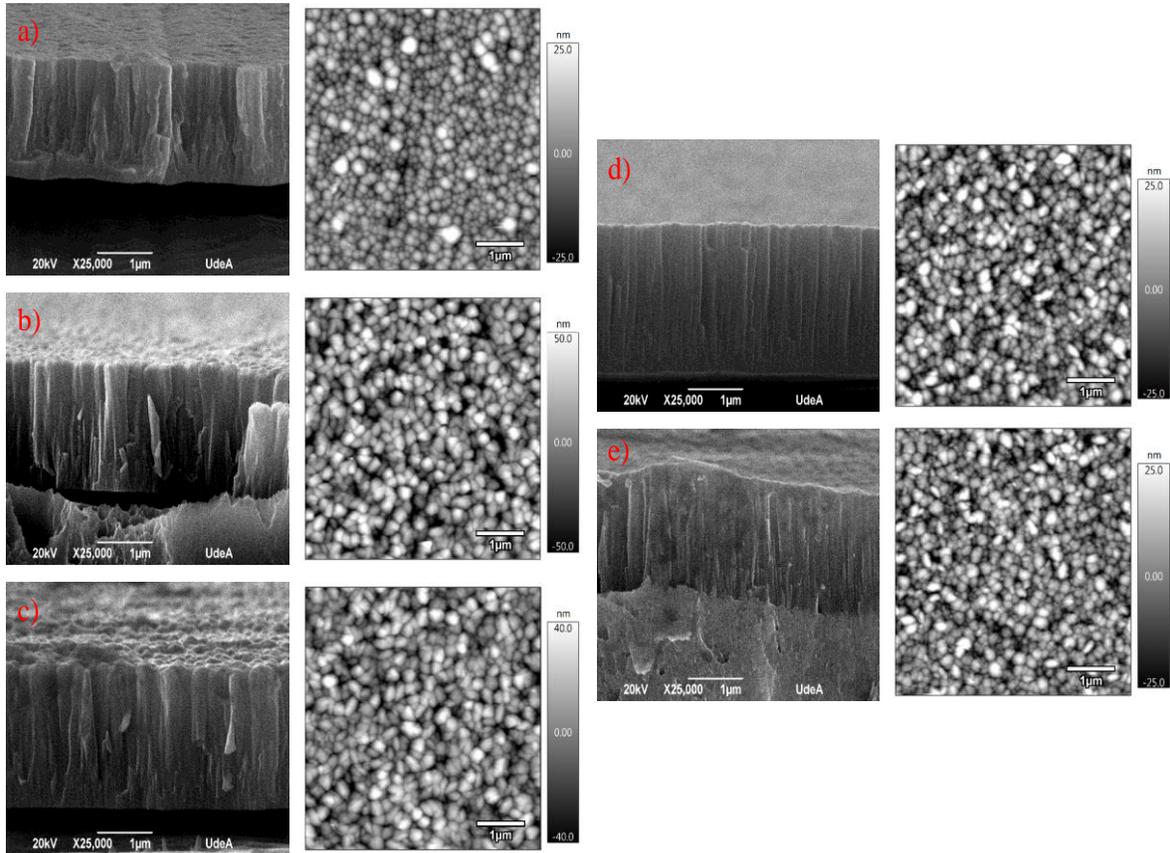


Figura 4. Imágenes SEM de las secciones transversales y AFM de la topografía superficial de los recubrimientos a) TiAlV, b) TiAlVN-6, c) TiAlVN-7, d) TiAlVN-8, e) TiAlVN-9.

Todos los recubrimientos presentan una estructura columnar según el modelo propuesto por Thornton [76]. La Figura 5a muestra los espectros XRD de los recubrimientos depositados y el sustrato Ti-6Al-4V. La aleación de titanio exhibe su pico característico a  $2\theta: 38.5^\circ$ , que se atribuye principalmente a la fase  $\beta$ -Ti rica en vanadio con una estructura cúbica como ya lo mencionaron C.M Garzón, J.E Alfonso y B. Abdallah [77]–[79]. Para esta fase se calcula el parámetro de red  $a_0 = 3.31 \text{ \AA}$ , muy cercano al reportado en la literatura de  $3.32 \text{ \AA}$ , según la tarjeta ICSD 980181718. Se muestra la coexistencia de una microestructura bifásica del sustrato Ti-6Al-4V en la figura 6. La muestra atacada con el reactivo de Kroll revela un precipitado oscuro de la fase  $\beta$ -Ti rica en vanadio en una matriz clara de  $\alpha$ -Ti rica en aluminio. La adición de nitrógeno a la estructura bifásica de Ti-6Al-4V conduce a un cambio microestructural, donde los átomos de vanadio y aluminio reemplazan al titanio, y los átomos

de nitrógeno ocupan intersticios y conducen a la formación de una solución sólida de TiAlVN con estructura cúbica tipo NaCl y que muchos autores generalmente designan como TiN, como también se puede ver en la figura 5. Ninguno de los recubrimientos depositados evidencia la presencia de nitruros secundarios en los patrones de difracción como AlN o VN, sugiriendo que Al y V se encuentran en solución sólida en la matriz TiN, siendo consistente con las observaciones de otros autores [21]. Patrones XRD de la figura 5, se observa un desplazamiento del pico principal (111) en comparación con la posición normal de TiN (Tarjeta ICSD 26947), principalmente debido al reemplazo de átomos de titanio por los de aluminio y vanadio con radios atómicos más bajos que generan una deformación de la red cristalina y por tanto un aumento de los esfuerzos residuales del recubrimiento.

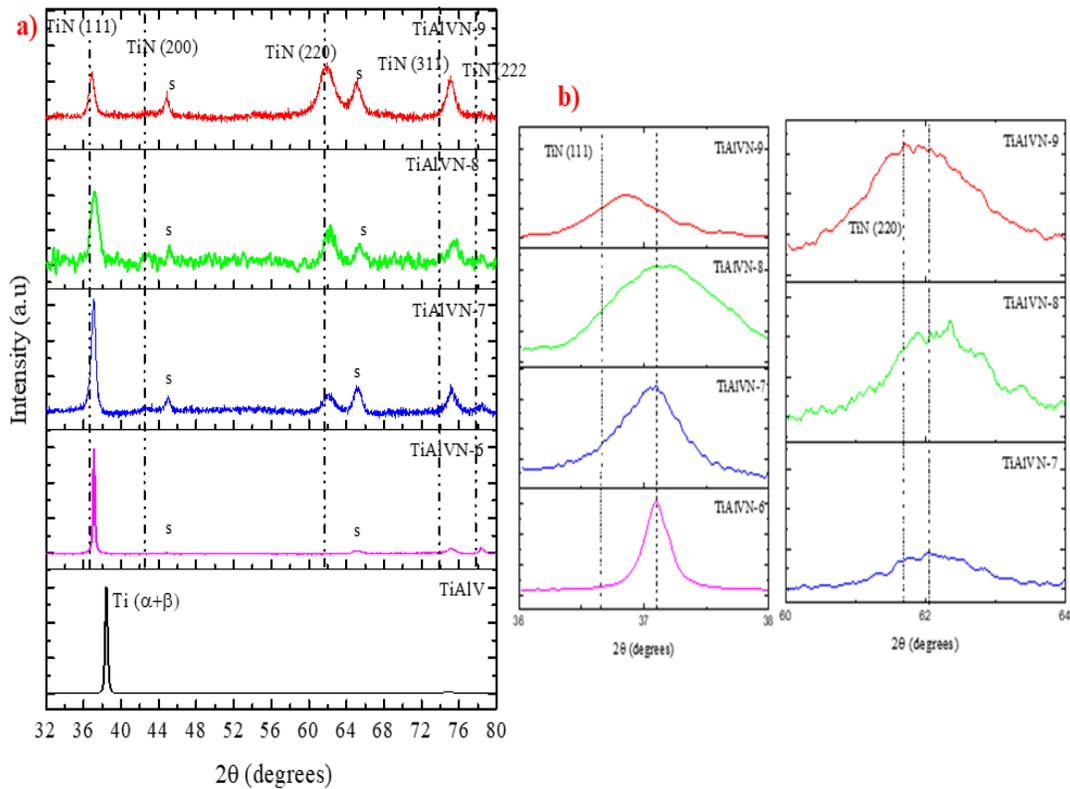


Figura 5 a). Patrón XRD de recubrimientos depositados, b) Patrón XRD de TiN en comparación con los de recubrimientos TiAlVN depositados

Este comportamiento y la ausencia de las fases AlN y VN también sugiere la formación de una solución sólida cúbica de TiAlVN, en la que los átomos de nitrógeno ocupan intersticios en esta estructura cristalina. El desplazamiento de los picos de TiN (111) y (220) se aprecia

mejor en la figura 5b. Estos resultados concuerdan con los informes publicados por Wang y Musil [33], [34], [80].

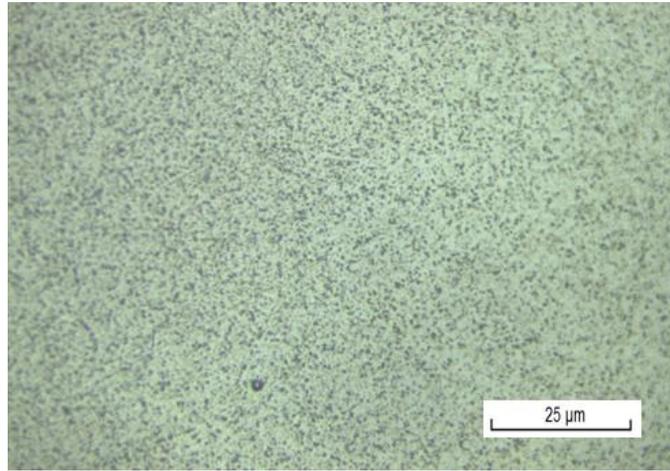


Figura 6. Metalografía superficial Recubrimiento TiAlV atacado con Kroll

### **Composición química y análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión**

La Tabla 1 muestra la composición química elemental de los recubrimientos depositados determinada por EDX. Los resultados muestran una diferencia significativa en la composición química de los recubrimientos, encontrando un aumento en el contenido de nitrógeno y una disminución en el contenido de titanio cuando se incrementa el flujo de N<sub>2</sub>, acercándose a la composición estequiometría de TiN para la muestra TiAlVN-9.

Tabla 1. Composición química determinada por EDX/TEM del TiAlVN-7 y TiAlVN-9

<i>Elemento</i>	<i>TiAlVN-7</i> <i>(at%)</i>	<i>TiAlVN-9</i> <i>(at%)</i>
<i>Ti</i>	50.68 ± 0.15	44.42 ± 0.11
<i>Al</i>	6.02 ± 0.3	6.79 ± 0.03
<i>V</i>	7.08 ± 0.04	6.56 ± 0.03
<i>N</i>	36.22 ± 0.16	42.21 ± 0.18

Las muestras de TiAlVN-7 y TiAlVN-9 que exhibieron la tasa de desgaste más baja fueron seleccionadas para la evaluación microestructural por TEM y preparadas para este análisis de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.2 del detalle experimental [33]. La figura 7 muestra imágenes SEM del recubrimiento TiAlVN-7 preparado para los análisis por TEM.

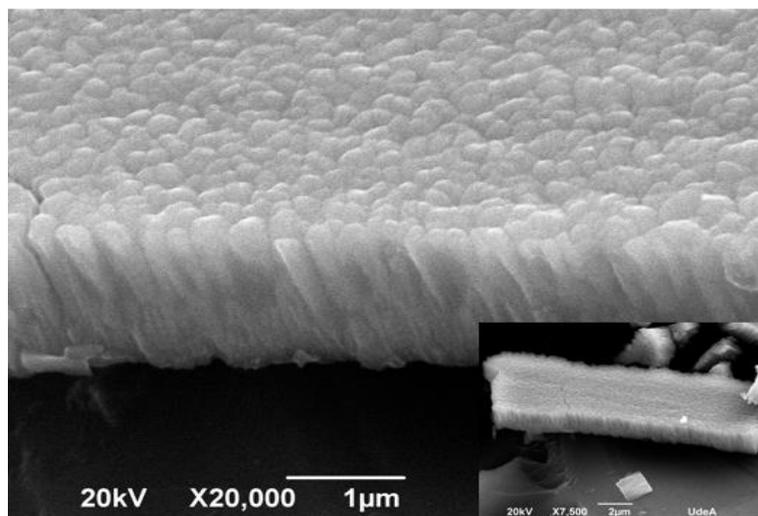


Figura 7. Imagen SEM de las partículas obtenidas del recubrimiento TiAlVN-7 para evaluar en el TEM

### Análisis microestructural del recubrimiento TiAlVN-7

La figura 8 muestra la imagen TEM de las partículas extraídas del recubrimiento de TiAlVN-7, así como el patrón de difracción de área seleccionada (SAED), en la que se determinan los planos de difracción orientados en las direcciones (111), (200) y (220), confirmando la policristalinidad del revestimiento.

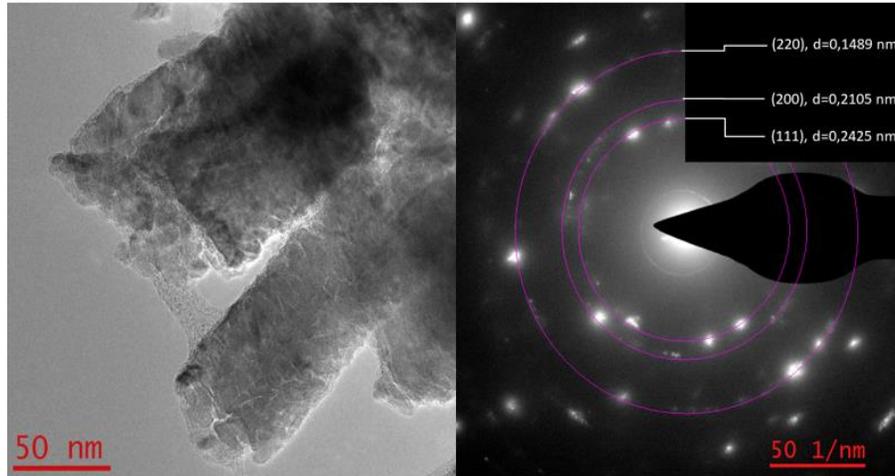


Figura 8. Imágenes TEM y SAED del recubrimiento TiAlVN-7

La figura 9 muestra la imagen HRTEM de dos áreas diferentes del recubrimiento TiAlVN-7. En la zona 1 de la Fig. 9 a) se observan las distancias interplanar de la red cristalina de este recubrimiento de 0.252 nm y 0.218 nm, que corresponden al TiN crecido en las direcciones (111) y (200) según el gráfico ICSD 26946.

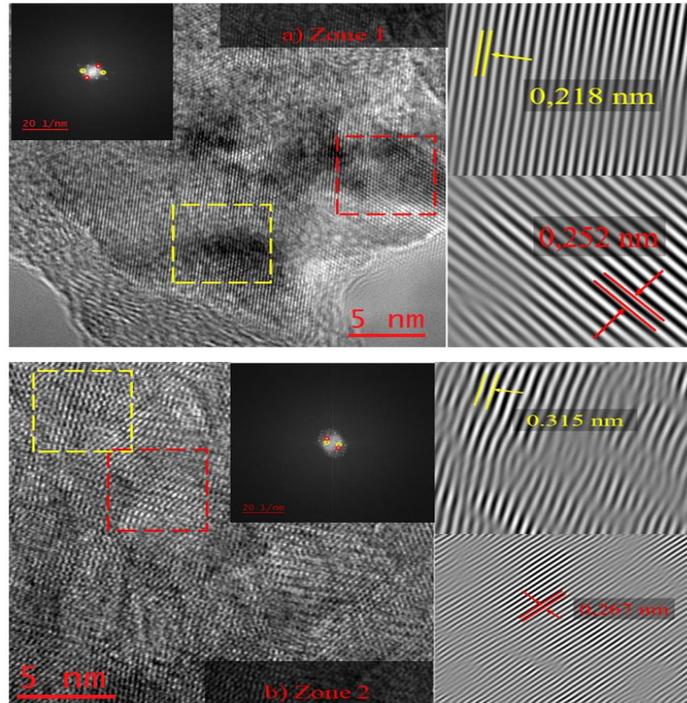


Figura 9. Imágenes HRTEM del recubrimiento TiAlVN-7, a) zona 1 y b) zona 2

En la imagen HRTEM de la zona 2 del recubrimiento TiAlVN-7 en la figura 9b, se pueden ver las distancias interplanar de 0.315 nm y 0.267 nm, asignadas a la fase tetragonal  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N crecida en las direcciones (110) y (101), respectivamente, según la tarjeta ICSD 33715 y que también ha sido informado por otros autores cuando se realiza nitruración por plasma o se recubren sustratos de Ti-6Al-4V con TiN [58], [81]–[86]. Esta observación sugiere que el recubrimiento de TiAlVN-7 tiene una estructura policristalina que consta de las fases TiN y  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N, posiblemente debido a una deficiencia de nitrógeno para formar una estructura de TiN monofásica y estequiometría. Las Figuras 10a y 10b muestran el patrón de puntos obtenido por las transformadas de Fourier de las zonas 1 y 2 del recubrimiento de TiAlVN-7, respectivamente, confirmando la coexistencia de la fase FCC de TiN y la fase tetragonal de  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N.

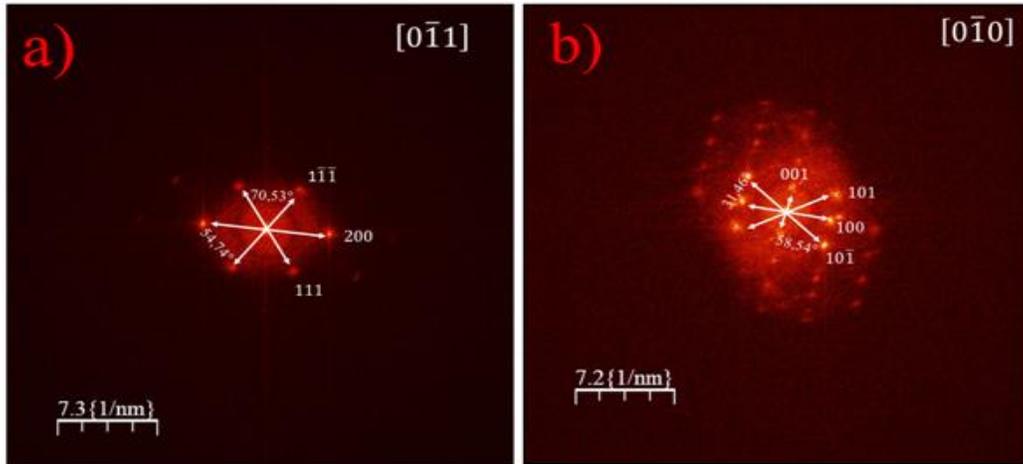


Figura 10. Transformada de Fourier de la imagen HRTEM de a) zona 1 y b) zona 2 del recubrimiento TiAlVN-7

### Análisis microestructural del recubrimiento TiAlVN-9

La figura 11 muestra la imagen TEM de las partículas extraídas del recubrimiento de TiAlVN-9, así como el patrón de difracción de área seleccionada (SAED) que muestra los anillos de difracción correspondientes a los planos (111), (200) y (220) del recubrimiento.

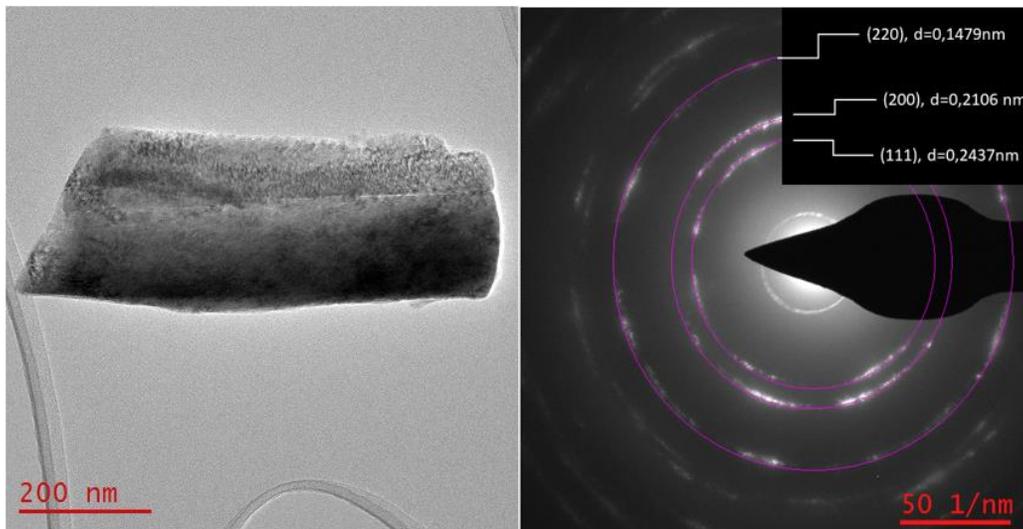


Figura 11. Imágenes de las partículas y SAED del recubrimiento TiAlVN-9

La figura 12 muestra las imágenes HRTEM correspondientes a las zonas 1 y zona 2 de la muestra de recubrimiento, donde se evidencia una alta cristalinidad y las distancias interplanar de 0.249-0.252 nm y 0.219-0.221 nm correspondientes a los planos (111) y (200) del TiN. son observados.

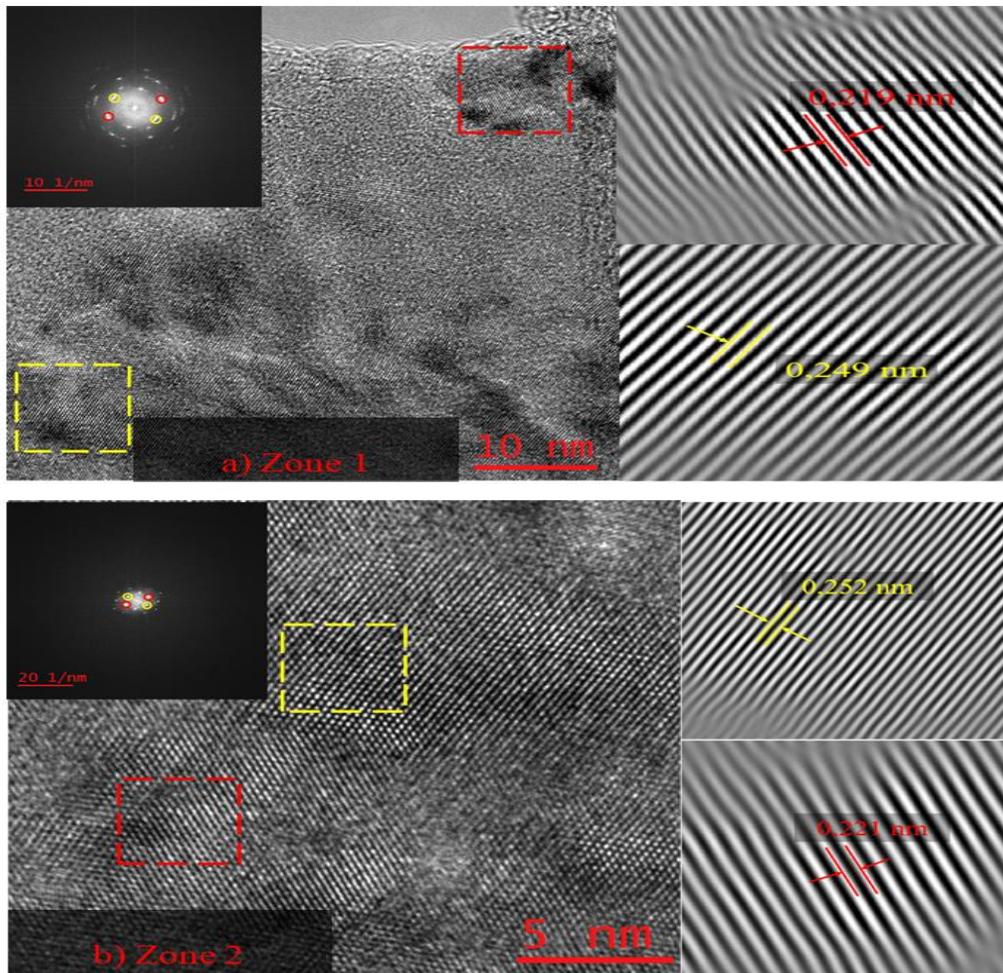


Figura 12. Imágenes HRTEM del recubrimiento TiAlVN-9 a) zona 1 y b) zona 2

La formación de la fase  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N no es evidente sugiriendo un cambio en la microestructura del recubrimiento con el aumento del flujo de gas nitrógeno, que pasa de una estructura bifásica de TiN y  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N a una estructura monofásica de TiN. El patrón de puntos obtenido por las transformadas de Fourier de la zona 2 en la Figura 13 confirma que el recubrimiento de TiAlVN-9 presenta una estructura monofásica de la fase FCC del TiN crecido en las direcciones (111) y (200), como también se observa en la Figura 10.

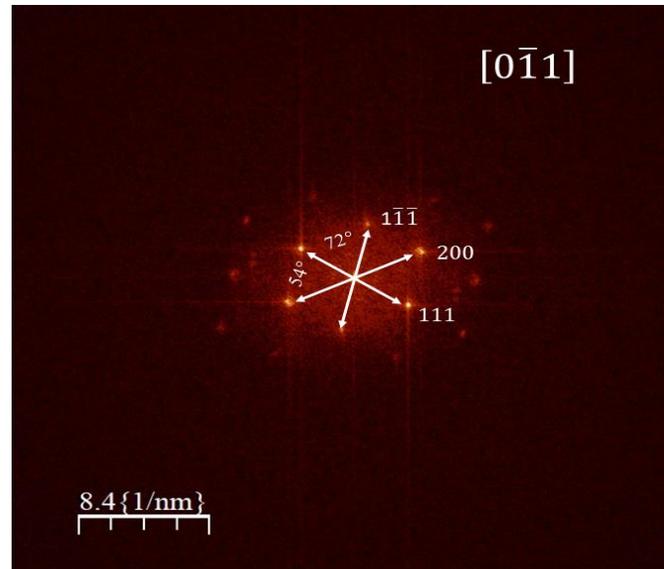


Figura 13. Imagen de transformada de Fourier de la zona 2 del recubrimiento TiAlVN-9

## Evaluación de propiedades mecánicas

### Determinación de la dureza y módulo de elasticidad

La figura 14 muestra la dureza y el módulo de elasticidad reducido de los recubrimientos depositados, las cuales fueron determinadas por nanoindentación. El recubrimiento TiAlV presenta un valor de dureza de  $9,14 \pm 0,53$  GPa y un módulo de Young de  $175,22 \pm 7,27$  GPa. Estos valores son muy similares a los reportados por otros autores, y también son superiores a los presentados por esta aleación a granel de 3 GPa y 110 GPa, respectivamente, lo que se debe principalmente al tamaño de grano nanométrico del recubrimiento [77], [87], [88].

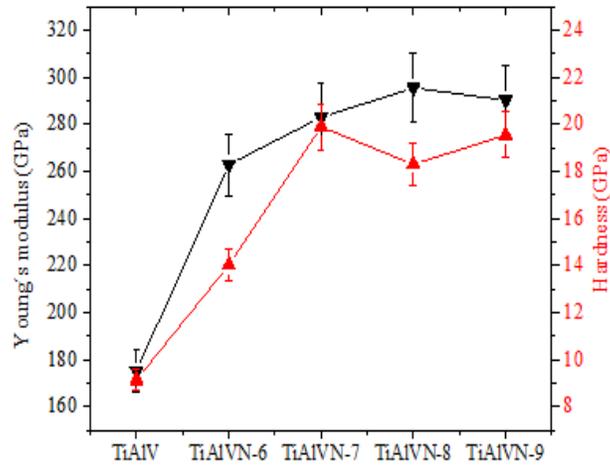


Figura 14. Módulo de elasticidad y dureza de los recubrimientos TiAlVN depositados

Con el aumento del flujo de nitrógeno y la creciente incorporación de átomos de nitrógeno intersticial en la estructura del recubrimiento de TiAlVN, hay un aumento sustancial en la dureza y el módulo de Young para cada uno de los recubrimientos, alcanzando un valor de dureza cercano a 20 GPa, como se ve. en la figura 14. Esto se debe a la reducción del tamaño de grano del recubrimiento, y a la creciente deformación de la red cristalina con la inclusión intersticial de nitrógeno, que se acompaña de tensiones residuales inducidas, que dificultan el movimiento de las dislocaciones, y a su vez aumentando la dureza del revestimiento. Estos resultados son muy consistentes con los reportados por otros autores para recubrimientos de TiAlVN y TiN [31], [80], [89].

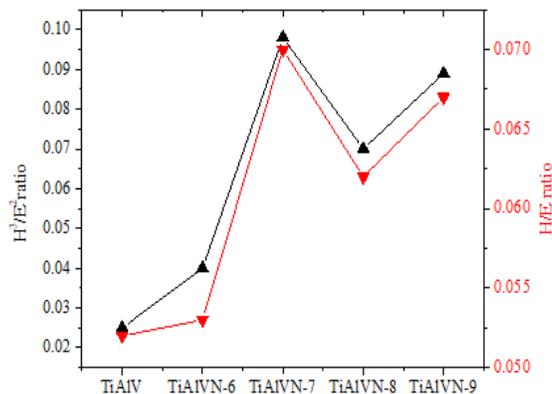


Figura 15. Relación  $H^3/E^2$  y H/E de recubrimientos depositados

La figura 15 muestra las relaciones  $H/E$  y  $H^3/E^2$ , que juegan un papel importante en el nivel de deformación elástica y resistencia a la deformación plástica de los recubrimientos, respectivamente, y que tienen un efecto directo en su comportamiento tribológico [90], [91]. Con base en los resultados de la figura 15, se espera que los recubrimientos TiAlVN-7 y TiAlVN-9 exhiban la mayor resistencia al desgaste, como se muestra a continuación.

### **Comportamiento tribológico**

La figura 16 muestra la evolución del coeficiente de fricción de los recubrimientos depositados y de la aleación Ti-6Al-4V durante el ensayo tribológico. La aleación Ti-6Al-4V presentó un coeficiente de fricción (CoF) con un valor promedio de 0.27, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura por otros autores para esta aleación sin ningún tratamiento superficial [55]. En comparación con el sustrato de Ti-6Al-4V, el coeficiente de fricción del revestimiento de TiAlV depositado presentó un ligero aumento en el valor promedio de 0,5, que aún se encuentra dentro de los valores promedio reportados en la literatura para esta aleación [92]. La Figura 17 muestra los valores del coeficiente de fricción para todas las muestras. Se aprecia que el coeficiente de fricción de los recubrimientos de tipo nitruro generalmente aumenta con el flujo de nitrógeno. Los recubrimientos TiAlVN-6 y TiAlVN-7 presentaron los valores más bajos de CoF y su comportamiento a lo largo de la prueba muestra pocas variaciones, lo que indica una baja resistencia al deslizamiento del contracuerpo en la superficie de las muestras.

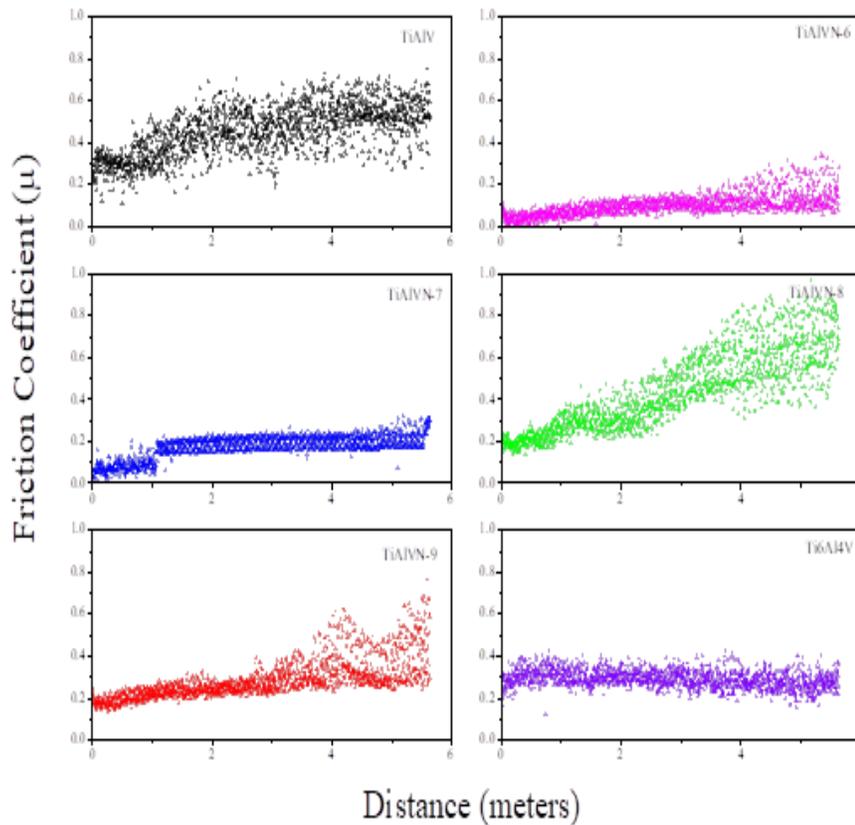


Figura 16. Comportamiento del coeficiente de fricción del sustrato y de los recubrimientos TiAlVN depositados en función de la distancia de deslizamiento

Por el contrario, los recubrimientos TiAlVN-8 y TiAlVN-9 exhiben una alta dispersión de los valores de CoF en las últimas etapas de la prueba, lo que puede deberse a la presencia de partículas de recubrimiento duras y abrasivas que se alojan en la pista de desgaste y dan lugar a un aumento de la superficie de daño del recubrimiento, como se describe a continuación. Los CoF de los recubrimientos de tipo nitruro obtenidos están en el rango de 0,14 a 0,6, lo que es consistente con lo reportado en la literatura por otros autores para recubrimientos de TiN, TiAlN y TiAlVN evaluados en condiciones de ensayo similares [93], [94]. La Tabla 2 muestra los valores determinados de la tasa de desgaste del sustrato y las muestras revestidas calculadas con la ecuación (2).

Tabla 2. Tasa de desgaste calculada mediante la ecuación de Archard

	<b><i>Tasa de desgaste</i></b> <b><i>X10<sup>-6</sup>(mm<sup>3</sup>/Nm)</i></b>
<i>Ti-6Al-4V</i>	885.72. ±64.32
<i>TiAlV</i>	792.17 ± 125.16
<i>TiAlVN-6</i>	5.46 ± 0.78
<i>TiAlVN-7</i>	3.05 ± 0.77
<i>TiAlVN-8</i>	5.90 ± 0.83
<i>TiAlVN-9</i>	3.74 ± 0.86

Para los recubrimientos de tipo nitruro, se encontró que las muestras de TiAlVN-7 y TiAlVN-9, con la mayor dureza y relación H/E, tenían tasas de desgaste más bajas en comparación con los recubrimientos TiAlVN-6 y TiAlVN-8. La aleación Ti-6Al-4V y el recubrimiento TiAlV depositado sin atmósfera reactiva tuvieron valores de desgaste similares en el mismo orden de magnitud, siendo el valor de desgaste ligeramente más bajo para el recubrimiento TiAlV, probablemente debido a sus propiedades mecánicas superficiales más altas ya que la capa de TiAlV tiene un tamaño de grano más pequeño y mayor dureza que la aleación Ti6Al4V en bulk [77].

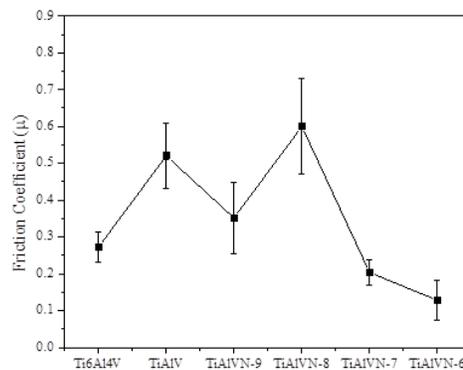


Figura 17. Coeficiente de fricción del sustrato y de los recubrimientos obtenidos

Se ha informado que la combinación de alta dureza y bajo módulo de elasticidad es más favorable para aumentar la resistencia tribológica de una película delgada ya que tendrá la capacidad de distribuir una carga aplicada sobre una superficie más grande, lo que disminuirá la tensión aplicada y disminuir la tasa de desgaste. Este comportamiento se puede verificar con las relaciones  $H^3/E^2$  y  $H/E$ , que son indicadores de la resistencia a la deformación plástica y elástica de los recubrimientos, como se informó anteriormente [91].

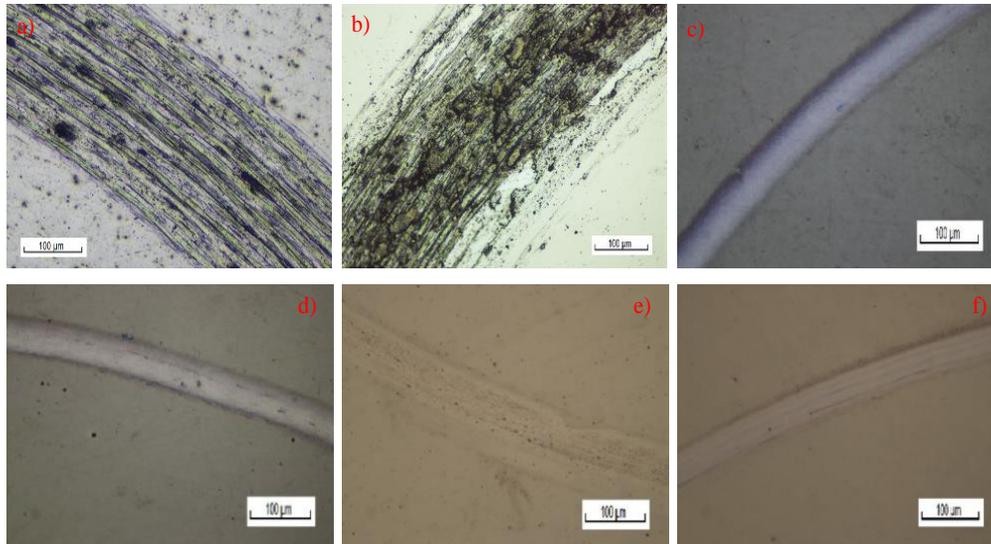


Figura 18. Pista de desgaste. a) Ti-6Al-4V, b) TiAlV, c) TiAlVN-6, d) TiAlVN-7, e) TiAlVN-8, f) TiAlVN-9

Figura 18 muestra las pistas de desgaste del sustrato y todos los recubrimientos depositados. Figura 18a. muestra la pista de desgaste del sustrato con daño superficial severo y caracterizada por marcas de abrasión y la presencia de picaduras debido al desgaste causado por la adhesión del sustrato al contracuerpo y que también se observa para el recubrimiento de TiAlV en la figura 18b. Todos los recubrimientos de tipo nitruro depositados tienen una pista de desgaste mucho más pequeña, así como una superficie más lisa sin daños importantes. El recubrimiento TiAlVN-6 mostró un cambio de color dentro de la pista de desgaste que se atribuye a los fenómenos de oxidación debido al desarrollo de una alta temperatura localizada debido a la fricción entre el contracuerpo y la superficie del recubrimiento, como se observa en la figura 18 c. Este cambio de color es menos evidente para los recubrimientos TiAlVN-7 y TiAlVN-9 que tenían una tasa de desgaste más baja como se mencionó anteriormente. La figura 19a, b muestra la trayectoria de desgaste del recubrimiento TiAlVN-8 a mayores aumentos y permite ver la formación de ranuras en la

pista y la aparición de poros que no se observan en ninguno de los otros revestimientos. Estos poros se generan por la eliminación de material durante el deslizamiento del contracuerpo y conduce a la formación de debris y aumenta el coeficiente de fricción. Figura 19c muestra el daño sufrido en el recubrimiento TiAlVN-9 donde se observa un desgaste de tipo abrasivo generado por la presencia de debris duros en la pista de desgaste y que normalmente ocurre cuando dos superficies duras entran en contacto dinámico.

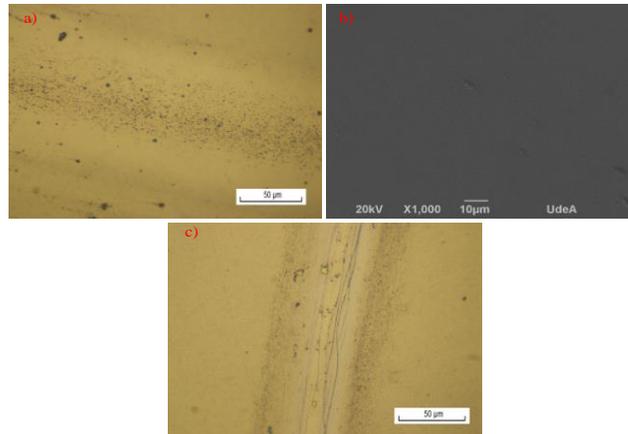


Figura 19. Pista de desgaste TiAlVN-8 a) microscopio óptico b) imagen SEM, c) pista de desgaste TiAlV-9

### Evaluación de esfuerzos residuales

Los esfuerzos residuales de los recubrimientos depositados se muestran en la figura 20. Se observa una tendencia en el aumento de los esfuerzos residuales a medida que aumenta el flujo de nitrógeno. Esta tendencia está asociada a la creciente incorporación de átomos de nitrógeno intersticiales en la estructura de la aleación TiAlVN, generando una mayor distorsión de la red cristalina y mayores esfuerzos residuales. De acuerdo con los resultados obtenidos por la ecuación de Stoney, es evidente que todos los recubrimientos de TiAlVN están bajo esfuerzos de tipo compresivo, mientras que TiAlV exhibe un esfuerzo residual de tipo tensil [95], [96].

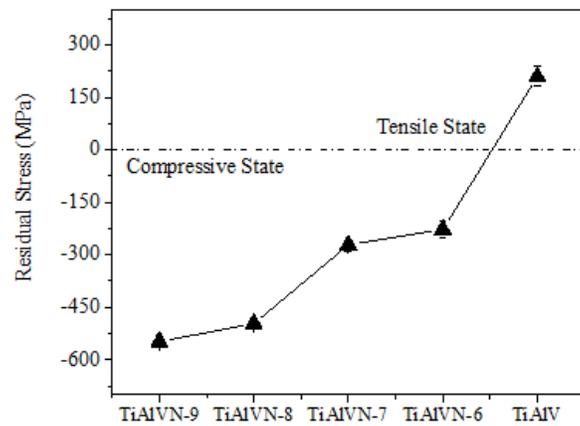


Figura 20. Tensiones residuales calculadas de los recubrimientos obtenidos.

## **7.2: Influencia del contenido de plata sobre el comportamiento tribológico del recubrimiento compuesto TiAlVN(Ag) depositado por pulverización catódica**

### **Resumen**

Las aleaciones de titanio son muy atractivas para la fabricación de implantes óseos por su alta biocompatibilidad, estabilidad química y adecuada relación resistencia/peso específico; sin embargo, su escasa resistencia tribológica limita sus aplicaciones, por lo que es habitual aplicar tratamientos superficiales para mejorar sus propiedades. En este trabajo se propuso la deposición de recubrimientos de  $\text{TiAlVN}(\text{Ag})_x$  mediante la técnica de la pulverización catódica para mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas de la aleación Ti-6Al-4V. Los recubrimientos se depositaron a partir de dos blancos independiente de Ti6Al4V y de Plata confrontados a  $180^\circ$ . El contenido porcentual atómico de plata en el compuesto de 7,9%; 11%; 13% y 14,6%, se ajustó mediante la variación la potencia aplicada al blanco de plata entre 0 y 100 W, dejando constante la potencia suministrada al blanco de la aleación de titanio en 2000W. Las propiedades microestructurales, composición de fases, la topografía superficial, propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos sin y con adición de plata fueron evaluadas por microscopia electrónica de barrido SEM/EDS y de transmisión TEM, tribología (método de bola sobre disco) y microindentación Knoop. La dureza de los recubrimientos depositados disminuyó de 8,8 GPa hasta 6,0 GPa con el incremento del contenido de plata, pero todos los recubrimientos exhibieron una mayor dureza que la del sustrato de la aleación de titanio de apenas 3,0 GPa. La tasa de desgaste aumentó con el contenido de plata de  $2,3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , hasta  $7,2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , valores muy inferiores en comparación con la del sustrato de Ti6Al4V de  $8,8 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ .

### **Introducción**

Es ampliamente conocido que el titanio y sus aleaciones presentan unas propiedades excepcionales para ser empleados en la fabricación de implantes de tejido óseo ya que presentan una alta resistencia a la corrosión, adecuada relación peso/resistencia y estabilidad química [97], [98]. Sin embargo, estas aleaciones presentan una baja dureza y resistencia al desgaste lo que genera liberación de partículas o debris producto del rozamiento de las superficies en contacto las cuales pueden tener un efecto citotóxico en tejidos circundantes

por la liberación de agentes extraños en el organismo y además debido al desgaste superficial del implante se generan fallas por fatiga mecánica[99]–[102]. Es por lo anterior que se emplean tratamientos superficiales como la nitruración por plasma y la aplicación de recubrimientos duros siendo la nitruración uno de los métodos más empleados. [5], [17], [50], [87], [88], [103]. Sin embargo, al ser un proceso difusivo el cual depende altamente de la temperatura y requiere largos periodos de tiempo genera cambios microestructurales en las aleaciones de titanio los cuales afectan su resistencia a la fatiga [103], [104]. Por otro lado, los recubrimientos duros como TiN, TaN, TiAlN, TiCN, ZrN, etc. [53], [105]. Aunque pueden ser aplicados solos por lo general son empleados como protección después del proceso de nitruración ya que esto aumenta significativamente su afinidad mecánica con la aleación empleada como substrato y además aumenta significativamente la resistencia a la corrosión, dureza superficial y resistencia al desgaste además de actuar como una barrera de difusión limitando la liberación de iones tóxicos [53], [106], [107]. En los últimos 20 años se ha buscado mejorar el comportamiento superficial de estos recubrimientos con el propósito de hacerlos más duraderos aumentando su resistencia al desgaste, tenacidad con la incorporación de elementos inmiscibles en su microestructura como Ag, Cu, Ni, Au los cuales además de mejorar estas propiedades mecánicas y superficiales pueden conferir propiedades bactericidas al implante debido a la liberación de iones de estos metales afectan la pared celular de las bacterias desplazando iones como Ca y Zn los cuales son necesarios para el intercambio de nutrientes de la bacteria, inhibiendo su crecimiento o matándolas [108]. La eficiencia que pueden tener los elementos dopantes en una matriz determinada depende ante todo del contenido en ésta, así como de la forma, tamaño, densidad y distribución en dicha matriz, como en la superficie del compuesto [45], [109]–[112]. Estos recubrimientos llamados nanocompuestos debido a su matriz cerámica la cual por lo general es un nitruro de metal de transición como los mencionados anteriormente se encuentra dopado con una fase dispersa la cual es el metal dúctil como Ag, Cu, Au, etc. Presenta como principal ventaja su comportamiento autolubricante debido a que la fase blanda la cual se segrega en los límites de grano de la matriz presenta una baja resistencia a esfuerzos de cizalla y cuando se somete a un rozamiento superficial actúa como lubricante sólido disminuyendo el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste [8], [113], [114]. los primeros reportes encontrados en la literatura hablan de las mejoras en las propiedades mecánicas de

recubrimientos dopados con Au y Ni. Musil estudio el efecto del níquel en las propiedades del recubrimiento ZrN cuando se obtiene a partir de un blanco de aleación ZrNi encontrando que para bajos porcentajes de Ni se tenía una alta dureza del recubrimiento debido a que esta fase al depositarse en los límites de grano actúa como barrera de crecimiento formando una estructura de grano más fino [115]. Resultados similares fueron reportados por A.A Voevodin en el desarrollo de recubrimientos de Circona estabilizada con itria y dopada con Au como fase dúctil con el propósito de mejorar la tenacidad para aplicaciones de barrera térmica. En este trabajo se encontró que partiendo de una matriz de Circona amorfa cuando se adiciona la fase metálica en pequeñas cantidades a la fase amorfa cambia a una fase nanocrystalina mejorando notablemente su tenacidad a la fractura [116]. Posteriores a estos trabajos se encuentran reportes donde se emplean blancos de aporte por separado con el propósito de obtener un mejor control en la composición química de los recubrimientos así por ejemplo Mulligan y Aouadi reportan el desarrollo de recubrimientos autolubricantes CrN(Ag) y ZrN(Ag) para aplicaciones tribológicas encontrando que para un correcto desempeño tribológico se debe garantizar que además de una adecuada segregación de la plata dentro de la estructura del recubrimiento se debe favorecer la difusión de esta hacia la superficie por medio de tratamientos térmicos de recocido rápido para poder asegurar un comportamiento autolubricante [117], [118]. A partir de estos resultados otros autores han estudiado el efecto de la adición de metales dúctiles en otros recubrimientos como TaN, TiAlN y principalmente TiN donde además de aprovechar el comportamiento autolubricante incluso a elevadas temperaturas se ha buscado la obtención de recubrimientos autolubricantes y bactericidas como TiAlN(Ag, Cu) y TaN(Ag) [7], [109], [119]. En este trabajo se propuso depositar un recubrimiento de  $TiAlVN(Ag)_x$  sobre sustratos de Ti-6Al-4V mediante la técnica de la pulverización catódica. La novedad de este trabajo consiste en utilizar un blanco de la misma aleación (material de aporte  $Ti_6Al_4V$ ) para depositarlo en una atmosfera de Ar/N<sub>2</sub> y pulverizando al mismo tiempo un blanco de plata. Bajo estas condiciones, el nitrógeno reacciona con el titanio formando una matriz de TiAlVN, similar a la resultante en un proceso de nitruración, en la cual se alojan nanopartículas de plata, que mejoran la resistencia al desgaste y le suministran un elevado efecto bactericida al recubrimiento y con ello al sustrato, sin afectar su biocompatibilidad. El desarrollo y aplicación de este sistema de recubrimiento no solo conllevaría a un incremento de la vida útil de los implantes, sino que también se verá

reflejado en una recuperación más rápida del paciente, en una reducción de los tiempos de incapacidad y en una mejora de los niveles de rentabilidad y competitividad de las empresas fabricantes y comercializadoras de implantes, entre otros equipos médicos y hospitalarios.

## **Desarrollo Experimental**

### **Deposición del recubrimiento**

Los recubrimientos se depositaron sobre muestras de aleación Ti-6Al-4V y en obleas de silicio unidireccional (100), mediante la técnica pulverización catódica asistida por campo magnético desbalanceado y la aplicación al sustrato de un voltaje bias pulsado (On 80  $\mu$ s y off 5  $\mu$ s) unipolar. Los recubrimientos se depositaron a partir de un blanco de Ti6Al4V grado quirúrgico y otro de Ag de 100 mm de ancho, 500 mm de altura y 6 mm de espesor y utilizando una cámara de vacío de fabricación propia y de geometría rectangular de 600 mm de ancho, 700 mm de profundidad y 800 mm de altura. Los sustratos de la aleación de titanio, de 20 mm de diámetro y 3 mm de espesor, fueron previamente desbastadas con papel de lija de SiC de tamaño de grano número 240 hasta número 1500 y pulidas en paño con una suspensión de alúmina de 1  $\mu$ m hasta acabado espejo, posteriormente fueron limpiadas en baño de ultrasonido en una solución de acetona y etanol. Finalmente, y una vez las muestras fueron ingresadas a la cámara, se realizó una limpieza por bombardeo con iones de argón durante 30 min a una presión de 2.8 Pa y voltaje -650 V. La limpieza de cada uno de los blancos se realizó a la misma presión y con una potencia de pulverización de 500 W durante 10 minutos. El contenido porcentual atómico de plata en el compuesto es de 7,9%; 11%; 13% y 14,6%, se ajustó mediante la variación la potencia aplicada al blanco de plata entre 0 y 100 W, dejando constante la potencia suministrada al blanco de la aleación de titanio en 2000W. Con el fin de obtener un espesor promedio de los recubrimientos de TiAlVN(Ag) de aproximadamente 2,1 micras se ajustó el tiempo de deposición. La tabla 3 muestra el espesor de los recubrimientos medidos por la prueba de Calotest (según norma DIN EN 1071-2) y verificados después por SEM en sección trasversal.

Tabla 3. Nombres asignados a los recubrimientos depositados con la respectiva potencia suministrada al blanco de plata y espesores promedios alcanzados

<b>Recubrimiento</b>	<b>Potencia blanco Ag (W)</b>	<b>Espesor total (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
TiAlVN	0	$2.17 \pm 0.1$
TiAlVN-Ag-50W	50	$2.18 \pm 0.1$
TiAlVN-Ag-70W	70	$2.07 \pm 0.1$
TiAlVN-Ag-80W	80	$2.06 \pm 0.1$
TiAlVN-Ag-100W	100	$2.16 \pm 0.1$

En la tabla 4 se observan los parámetros utilizados en el proceso de deposición de los recubrimientos de TiAlVN(Ag). Para mejorar la adherencia del recubrimiento se depositó una capa de TiAlV durante 10 minutos con espesor de 100 nm.

Tabla 4. Parámetros de fabricación de los recubrimientos de TiAlVN(Ag)

<i>Parámetros de monocapa de TiAlVN (Ag)</i>									
<i>Voltaje Bias (V)</i>	<i>Potencia del blanco TiAlV (W)</i>	<i>Potencia del blanco de Ag (W)</i>	<i>Presión (mbar)</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Flujo de N (sccm)</i>	<i>Flujo de Ar (sccm)</i>	<i>Rotación de los sustratos (rpm)</i>	<i>Pulsos (<math>\mu\text{s}</math>)</i>	<i>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>
-90	2000	0	$4 \times 10^{-3}$	300	10	23	12	On:80 Off:5	200
		50		240					
		70		210					
		80		195					
		100		180					

### **Caracterización del recubrimiento**

Se examinó la superficie y sección transversal de los recubrimientos depositados en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV, la composición química elemental de los recubrimientos se determinó por espectroscopia de energía dispersiva de rayos x empleando el software INCA Energy. El análisis microestructural del recubrimiento se realizó en un difractor de rayos X Panalytical Empyrean empleando una fuente de Cu K $\alpha$  con  $\lambda=1,540598 \text{ \AA}$ , 45 kV, 40 mA, con un ángulo de incidencia de  $1^\circ$  y un paso de  $0,026^\circ$  por segundo. Los patrones de difracción fueron analizados con el software High-Score Plus. Para los análisis por microscopia electrónica de transmisión se empleó un microscopio FEI TECNAI F20 SUPER TWIN TMP con un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras analizadas por TEM fueron preparadas a partir de láminas delgadas del acero con espesor de  $20\mu\text{m}$  y que fueron recubiertas con el TiAlVN/(Ag). Para el análisis de las imágenes obtenidas en el TEM se empleó el software Digital Micrograph de Gatan con la finalidad de obtener las distancias interplanares, mientras que los parámetros de red se calcularon utilizando los respectivos índices de Miller de los planos de difracción y la ecuación de Bragg. Para la evaluación de la dureza y comportamiento tribológico de cada uno de los recubrimientos dopados con plata se aplicaron tratamientos térmicos de alta velocidad (Tabla 6) con el propósito de favorecer la difusión de plata a través de la estructura columnar hasta la superficie de estos. Posteriormente el tamaño de partículas de Ag precipitados después de tratamiento térmico se calculó por medio del software ImageJ a partir de las imágenes SEM. La dureza de los recubrimientos fue determinada mediante el método de microindentación Knoop utilizando una carga constante de 30 gramos aplicada durante 15 segundos [120]. Empleando la ecuación de Stoney (1) se calcularon los esfuerzos residuales de los recubrimientos depositados sobre sustratos de rectangulares de silicio monocristalino, de 1 cm de ancho y 3 cm de longitud, determinando el radio de curvatura antes y después de la deposición del recubrimiento [121]. Por cada condición de deposición del recubrimiento se tomaron 6 mediciones en un perfilómetro de contacto marca Bruker Pentakxt con una carga de 3 mN durante 120 segundos y una distancia de 2,5 cm.

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6 t_f} \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1)$$

Dónde  $E_s$  and  $t_s$  son el módulo de Young y el espesor del sustrato,  $t_f$  es el espesor del recubrimiento,  $R_0$  y  $R_1$  son los radios de curvatura del sustrato sin recubrir y recubierto, respectivamente. La adhesión de cada uno de los recubrimientos se determinó de manera cualitativa por el método de indentación con durómetro Rockwell según la norma Daimler-Benz [122]. El comportamiento tribológico del recubrimiento se determinó bajo norma ASTM G99-17 empleando un tribómetro tipo pin on disc con un contracuerpo de alúmina con diámetro de 6 mm, aplicando una carga normal de 1 N, una velocidad de rotación de 30 RPM y un radio de huella de desgaste de 2 mm, durante un tiempo de ensayo de 15 minutos. Tanto las muestras como el contracuerpo de desgaste fueron limpiados antes de cada uno de los ensayos en una solución de acetona y etanol en ultrasonido por 15 minutos. El perfil de la huella de desgaste se determinó con un perfilómetro de contacto marca Bruker Pektakxt, y el volumen de desgaste se calculó a partir de la ecuación (2).

$$V_d = A * 2\pi * r \quad (2)$$

Donde  $V_d$  es el volumen de desgaste,  $A$  es el área transversal ( $\text{mm}^2$ ) y  $r$  el radio de la huella de desgaste. La tasa de desgaste se determinó mediante la ecuación (3) [67]. Donde  $k$  es la tasa de desgaste,  $V$  el volumen desgastado en  $\text{m}^3$ ,  $F$  la carga aplicada en N y  $l$  la distancia recorrida en m.

$$k = \frac{V}{F.l} \quad (3)$$

## Resultados y discusión

### Composición química elemental de los recubrimientos depositados

La tabla 5 muestra la composición química de los recubrimientos depositados, donde se observa que el contenido de Ag aumenta progresivamente con la potencia aplicada a este blanco, debido a que se tiene una mayor tasa de pulverización. Se observa la presencia de oxígeno como consecuencia de una posible contaminación de las muestras por la presencia de trazas de este elemento en los blancos, la cantidad remanente de oxígeno en la cámara de pulverización durante el proceso de deposición y por el contacto de las muestras recubiertas con el medio ambiente.

Tabla 5. Composición elemental de los recubrimientos depositados de TiAlVN(Ag) determinados por EDS

<i>Recubrimiento</i>	<i>Composición Química (% at.)</i>					
	<b>N</b>	<b>Al</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Ag</b>	<b>O</b>
TiAlVN	35±0,65	6,2±0,3	50,5±2,1	2±0,1	0	15,9±2,5
TiAlVN-Ag-50W	57,3±0,63	3,3±0,1	27,96±1,2	1,1±0,1	7,9±0,2	11±0,1
TiAlVN-Ag-70W	56,6±0,72	2,9±0,1	23,8±0,9	1,1±0,1	11±0,5	11,4±1,5
TiAlVN-Ag-80W	56,3±0,90	2,6±0,2	21,9±1,2	0,9±0,1	13±0,6	13,1±1,4
TiAlVN-Ag-100W	58,5±0,89	2,2±0,1	18,9±1,2	0,9±0,1	14,6±1,0	12,4±0,1

### **Análisis Microestructural**

Se puede observar en el difractograma de la figura 21 la presencia de la fase cuaternaria TiAlVN e independiente los picos correspondientes a la fase Ag (ICSD 640635) en estado metálico lo que confirma la inmiscibilidad de las fases y la formación del recubrimiento nanocompuesto. Como referencia se incluyeron los ángulos de difracción del TiN (ICSD 644768). No se observó la formación de la fase TiN, pero si se ve que la fase cuaternaria de TiAlVN aparece a un ángulo de difracción ligeramente desplazado hacia ángulos mayores atribuidos al mayor nivel de tensiones residuales en el recubrimiento. Resultados similares fueron reportados por C.M. Garzón y coinvestigadores [77] y por J. E. Alfonso y colaboradores [79], quienes depositaron recubrimientos de Ti<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>V en sustratos de acero inoxidable 316 y 420, respectivamente. Los recubrimientos fueron depositados por pulverización catódica DC utilizando blancos de la aleación Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V. B. Abdallah et al sintetizaron recubrimientos de TiN y TiAlVN sobre sustratos de aceros inoxidables 304 a partir de blancos de Ti y de Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V y utilizando una mezcla de gases Ar-N<sub>2</sub>, y observaron igualmente las fases arriba mencionadas [78].

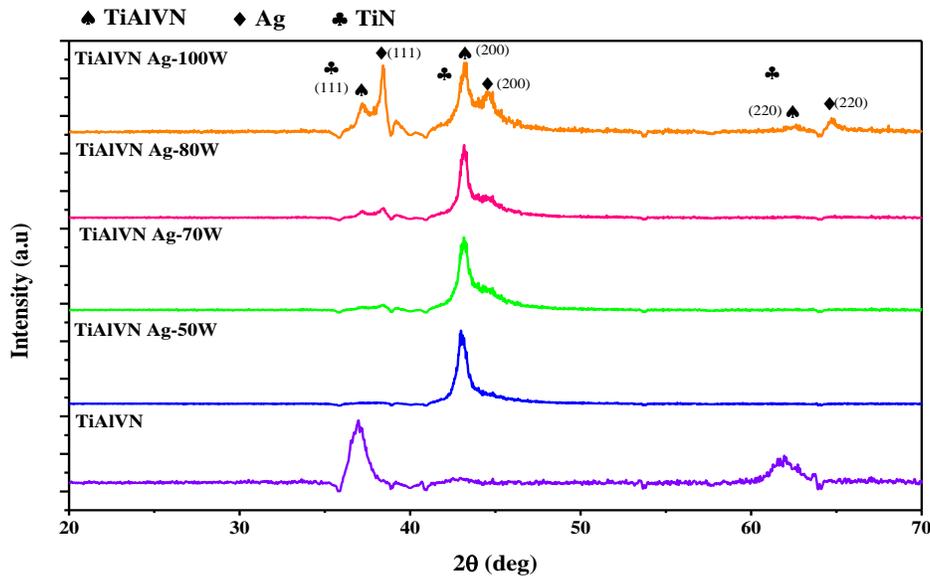


Figura 21. Patrón de DRX de las fases exhibidas por los recubrimientos depositados sin plata y con diferentes contenidos de plata

Al comparar el ángulo de difracción (incluido en el espectro) con los del nitruro cuaternario TiAlVN, se observa un desplazamiento hacia ángulos mayores de difracción para este último. Considerando una matriz inicial de TiN, la incorporación de átomos de vanadio y aluminio en ésta conlleva a la formación de una solución sólida de TiAlVN, donde los átomos de Al y V tienen un tamaño atómico más pequeño que entran a sustituir los átomos de Ti en la celda unitaria basada en una estructura tipo NaCl o fcc. Esta sustitución, asociada también a un aumento de las tensiones residuales de la aleación cuaternaria, conduce a una reducción del parámetro de red de la celda unitaria, modificando las distancias interplanares de la red cristalina y aumentando ligeramente el ángulo de difracción [33], [80], [123]. Teniendo en cuenta que la deposición de estos recubrimientos se realiza a una temperatura relativamente baja y lejos del equilibrio termodinámico, está regida por efectos cinéticos. La baja movilidad de los adatomos conduce a un mayor tiempo de residencia y una mayor incorporación de iones de titanio en el plano (111) que en el plano (200) y continúa creciendo preferentemente en la dirección cristalográfica (111). Con base en lo anterior la microestructura de los recubrimientos de TiN, TiAlN y TiAlVN depositados por pulverización catódica es usualmente de tipo columnar y su crecimiento preferencial es típicamente en la dirección cristalográfica (111) [124]–[126]. A medida que aumenta el potencial aplicado al blanco de Ag (y con ello el contenido de plata en el recubrimiento) parece haber un cambio en el

comportamiento cinético del recubrimiento en crecimiento y la orientación del TiAlVN (111) disminuye a costa de un crecimiento preferencial en la dirección (200). Este fenómeno puede atribuirse a la menor energía de superficial para la formación de los granos y mayor factor de empaquetamiento en el plano (200) en comparación con el (111), lo que proporciona una fuerza motriz suficiente para el crecimiento preferente de los granos (200) [124]. Es de anotar que el plano (200) es en este caso el de mayor factor de empaquetamiento por tratarse de una estructura fcc tipo NaCl, con los átomos de nitrógeno ubicados en los intersticios octaédricos ubicados en el centro del cubo y en el centro de las aristas. Por último, se observan picos independientes de la Ag en el difractograma, esto se asocia a una falta de miscibilidad de este elemento en la matriz de TiAlVN. Los picos de la plata con orientaciones (111) y (200) según la tarjeta ICSD 00-004-0783, aumentan su intensidad con el contenido de Ag, lo cual se atribuye a una mayor cantidad de partículas y de aglomerados de plata, alojadas tanto en los espacios intercolumnares como a nivel superficial. Sin embargo, el crecimiento preferencial de la plata en la orientación (111), es debido en este caso, a que ese plano si es el de menor energía superficial y mayor factor de empaquetamiento, ya que se trata de una estructura cúbica fcc formada únicamente por átomos de plata ubicados en las coordenadas (0,0,0) y (1/2,1/2,0) de ese sistema cúbico [45], [109], [127], [128].

En la figura 22 se tienen las imágenes TEM y los patrones de difracción para los recubrimientos con menor y mayor contenido de plata respectivamente. Para el recubrimiento TiAlVN Ag-50W figura 22a), la imagen de alta resolución muestra la interfaz entre el recubrimiento y una partícula de Ag en la cual se diferencia claramente la orientación cristalina. La partícula de Ag es notablemente más oscura debido a que presenta un espesor mayor lo que impide obtener una imagen más definida. Para las imágenes SAED de este recubrimiento figura 22b) se muestra un patrón de anillos bien definido en el cual se logra identificar las distancias interplanares (111) y (200) para Ag fcc las cuales concuerdan con las reportadas en la carta ICSD 98-060-4635. Para la matriz se obtienen las distancias interplanares 0,241 nm y 0,146 nm las cuales son correspondientes con la carta ICSD 98-064-4768 para el TiN tipo NaCl. En la figura 22c) la imagen TEM de alta resolución muestra el recubrimiento TiAlVN Ag-100W donde se aprecia una morfología esférica correspondiente a nanopartículas de plata las cuales se encuentran en mayor cantidad comparadas con el recubrimiento con 7,9% Ag. En la imagen SAED figura 22d) se muestra

el patrón de difracción para este recubrimiento donde se identifica la distancia interplanar 0,232 nm correspondiente al plano Ag (111) y las distancias 0,246 nm, 0,212 nm, y 0,149 nm correspondientes a los planos TiN (111), (200) y (220) respectivamente. En resumen, la matriz TiN/TiAlVN presenta una estructura cubica tipo NaCl y las nanopartículas de Ag presentan una estructura cristalina cubica fcc.

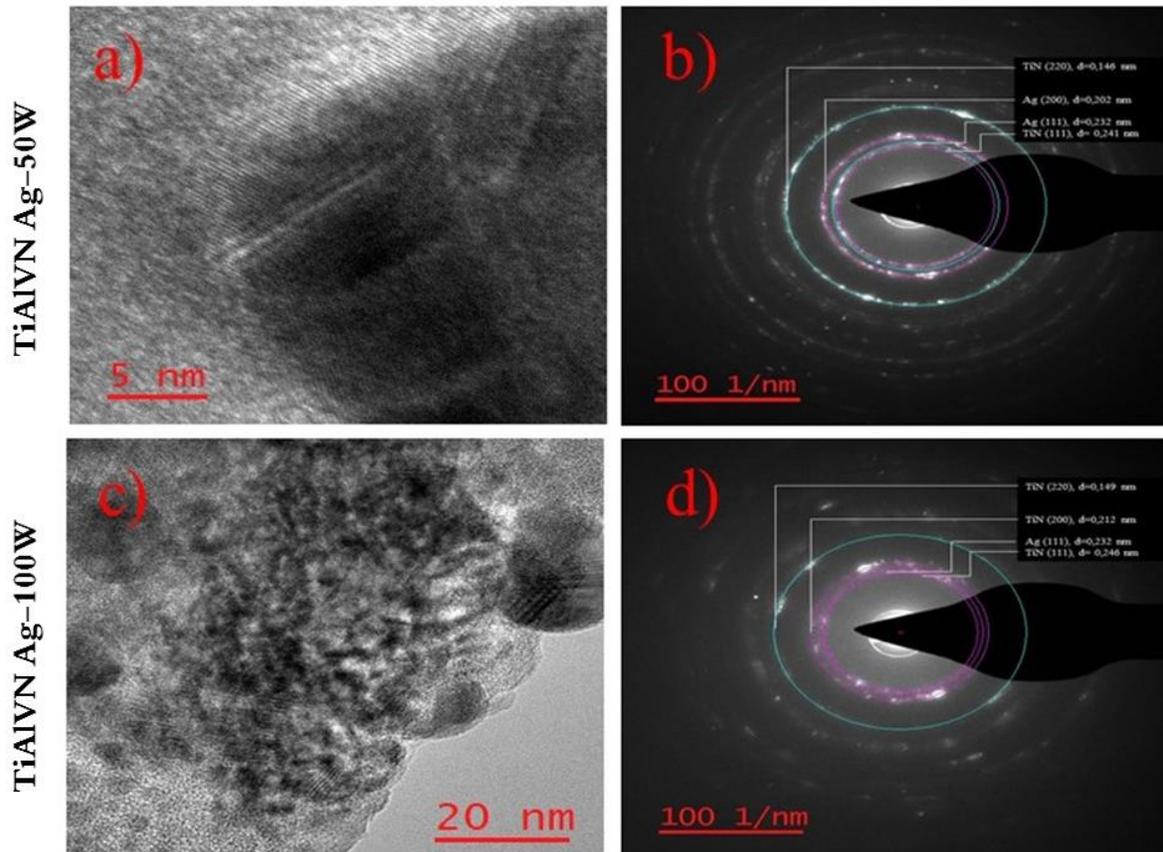


Figura 22. Imágenes HRTEM y SAED recubrimientos 7,9% at y 14.0% at.

### Evaluación de la microestructura mediante SEM

En la figura 23 se observan las imágenes SEM superficial y de la sección transversal de los recubrimientos depositados de TiAlVN y TiAlVN(Ag). Se aprecia que el recubrimiento cuaternario de TiAlVN exhibe una microestructura de crecimiento columnar muy compacta y de grano fino. Con el aumento del contenido de plata se incrementa el ancho de las columnas, aumenta el tamaño de grano, la microestructura se torna menos densa y la rugosidad superficial aumenta y el aspecto superficial se torna similar al tipo coliflor.

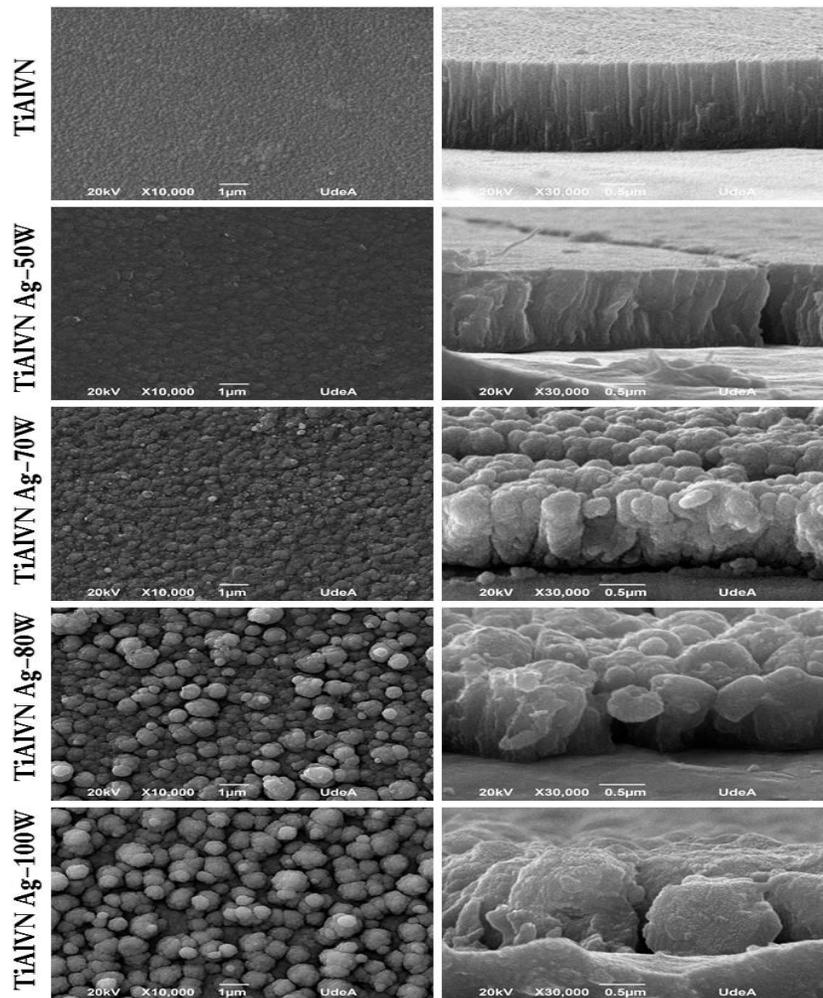


Figura 23. Imágenes SEM superficial y de la sección transversal de cada uno de los recubrimientos depositados

Estas observaciones están asociadas a un aumento del tamaño y cantidad de partículas de plata entre los espacios columnares, formando incluso clústeres de plata que se van

difundiendo paulatinamente hacia la superficie del recubrimiento en función del tiempo de deposición del recubrimiento a la temperatura de 200°C. Resultados similares fueron publicados por otros autores que fabricaron recubrimientos de TiAlN(Ag,Cu), TaN(Ag), TiCN(Ag), CrN(Ag), CrN(Cu) y Mo<sub>2</sub>N(Cu) por la técnica de la pulverización catódica [45], [109], [110], [127]–[130]. Además ellos observaron que para bajos contenidos del meta dúctil (Ag y Cu), entre 1 y 5 %at, se obtenían estructuras columnares muy finas con tamaños de grano nanométrico debido a que las nanopartículas de plata segregadas en los límites del grano obstruían el crecimiento de éste y contribuían de forma decisiva al aumento de la dureza de dichos recubrimientos por el efecto Hall-Pecht [131], dureza misma que disminuía conjuntamente con el módulo de Young al sobrepasar estos contenidos críticos del metal dúctil. Teniendo en cuenta que el efecto bactericida y el de lubricación sólida de la plata está asociada a la cantidad, tamaño, forma y distribución de las partículas de plata, tanto en la matriz como en la superficie del recubrimiento compuesto, fue necesario llevar a cabo un tratamiento térmico de las muestras recubiertas para lograr una mayor difusión de la plata hasta la superficie, ya que las muestras no exhibían partículas visibles de la plata. En la tabla 6 se aprecian las temperaturas y tiempos de los tratamientos térmicos realizados a las muestras recubiertas.

Tabla 6. Temperatura y tiempo utilizados en el tratamiento térmico de los recubrimientos

<i>Recubrimiento</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo (min)</i>
TiAlVN-Ag-50W	450	7
TiAlVN-Ag-70W	450	4
TiAlVN-Ag-80W	400	4
TiAlVN-Ag-100W	300	3

En la figura 24 se muestran las imágenes SEM de la superficie de las muestras recubiertas después del tratamiento térmico. Se observa en ellas las partículas de plata de color más brillante cuyo tamaño aumenta con el contenido de plata. Las muestras de TiAlVN-Ag-50W y TiAlVN-Ag-70W exhiben partículas de plata de forma esférica con tamaños nanométricos uniformemente distribuidas sobre la superficie del recubrimiento. Sin embargo, a mayores contenidos de plata se forman aglomerados de plata de mayor tamaño y que para la muestra TiAlVN-Ag-100W forma prácticamente una película casi continua sobre la superficie, motivo por el cual esta muestra predice un bajo comportamiento mecánico y tribológico.

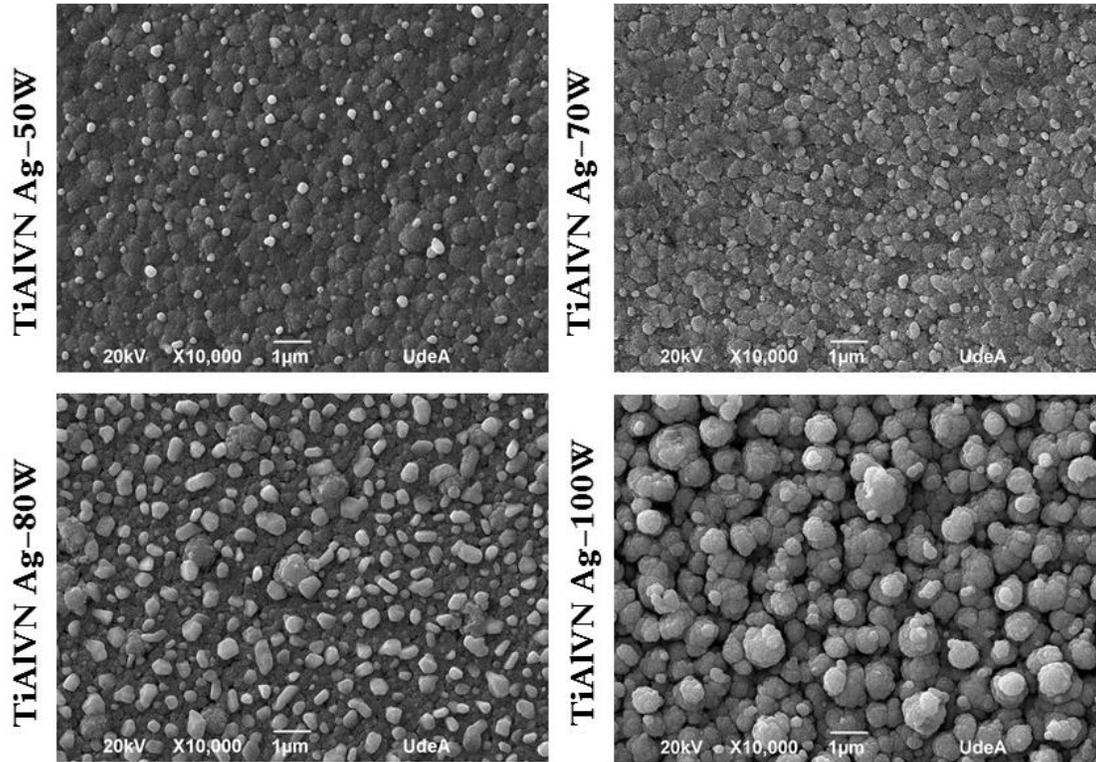


Figura 24. Imágenes SEM de la superficie de los recubrimientos depositados de TiAlVN(Ag)<sub>x</sub> tratados térmicamente

En la figura 25 se aprecia la distribución porcentual del tamaño de las partículas de plata sobre la superficie de las muestras recubiertas con diferentes contenidos de plata y tratadas térmicamente. Esta distribución del tamaño de las partículas de plata se determinó sobre imágenes SEM y utilizando el software ImageJ. El recubrimiento de TiAlVN-Ag-50W exhibe el mayor porcentaje de partículas de plata de 60 nm de diámetro seguido de tamaños promedios 110 nm, mientras que el recubrimiento de TiAlVN-Ag-70W posee un tamaño de partículas de Ag mayoritario de 120 nm y 170 nm, respectivamente. Por último, la muestra de TiAlVN-Ag-80W presenta la mayor dispersión de tamaño de partículas de plata y que oscila entre 90 y 390 nm. . La muestra TiAlVN-Ag-100W forma prácticamente una película casi continua sobre la superficie, motivo por el cual no fue posible incluirla en esta estadística

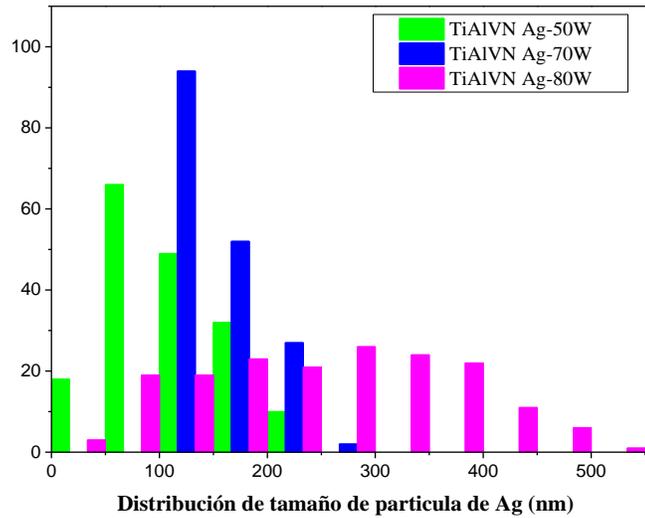


Figura 25. Distribución del tamaño de las partículas de plata sobre la superficie de los recubrimientos de TiAlVN(Ag) con diferentes contenidos de plata y tratados térmicamente.

## Propiedades mecánicas y tribológicas del TiAlVN(Ag)<sub>x</sub>

### Comportamiento mecánico

En la tabla 7 se consignan los valores promedios de la microdureza Knoop de los recubrimientos depositados en función del contenido de plata con y sin tratamiento térmico. Se observa que el mayor valor de la dureza de 14 GPa lo exhibe el recubrimiento sin adición de plata, la cual va disminuyendo continuamente con el mayor contenido de plata de 8,8 GPa hasta 6,0 GPa. Es común observar que la dureza de este tipo de materiales nanocompuestos aumente su dureza inicialmente cuando se refuerzan con pequeñas cantidades del metal dúctil (entre 1 y 5 %at.) debido a que éste se segrega finamente en los límites del grano del recubrimiento limitando su crecimiento y resultando en una estructura de grano muy fino con tamaño nanométrico que incrementa la dureza del compuesto acorde a la ecuación de Hall-Petch [131].

Tabla 7. Composición de Ag y dureza de cada uno de los recubrimientos antes y después del tratamiento térmico

Muestra	%at de Ag	Dureza H (GPa) muestra sin TT	Dureza H (GPa) muestra con TT
TiAlVN	0	14,0±0,7	--
TiAlVN-50Ag	7,9	8,8±0,3	8,7±0,6
TiAlVN-70Ag	11,0	6,4±0,4	5,6±0,1
TiAlVN-80Ag	13,0	6,1±0,2	5,5±0,4
TiAlVN-100Ag	14,6	6,0±0,3	4,6±0,2

Este aspecto no fue observado aquí, ya que los contenidos porcentuales de plata en nuestros recubrimientos empiezan con 7,9%, muy por encima del contenido crítico del 5% publicado por otros autores [127], [130], [132]. Sin embargo, la disminución de la microdureza y del Módulo de Young (E) de los recubrimientos con el aumento del contenido de plata si ha sido reportado por éstos y otros autores, ya que el metal dúctil en cantidades mayores conduce a una relajación de los esfuerzos residuales, que son compensados mediante deformación elástica y/o plástica de la plata, tal como se observa en la figura 26.

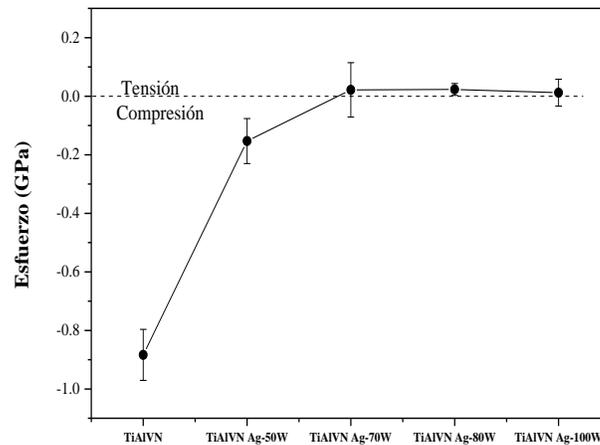


Figura 26. Esfuerzos residuales de los recubrimientos depositados de TiAlVN(Ag)x sin tratamiento térmico

En la figura 26 se aprecia que los esfuerzos residuales de los recubrimientos disminuyen con el aumento del contenido de plata pasando incluso a esfuerzos de tracción de muy bajo valor para los recubrimientos depositados a potencias mayores de 50W aplicados al blanco de plata, es decir a contenidos mayores de 11 %at de Ag.

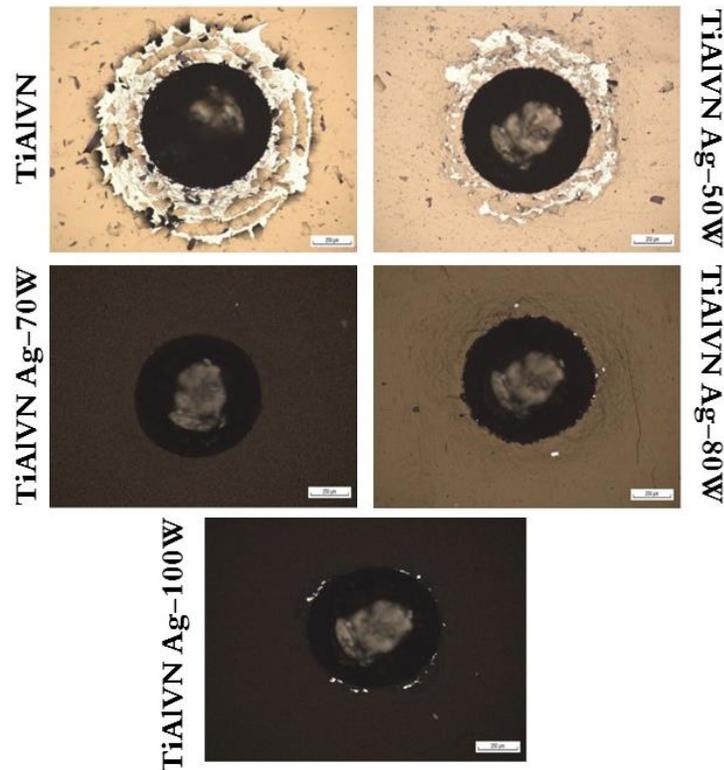


Figura 27. Determinación cualitativa de la adherencia del TiAlVN y TiAlVN(Ag)<sub>x</sub> acorde a la norma VDI 3198

En la figura 27 se muestran las huellas de indentación Rockwell C impresas en las muestras recubiertas con la finalidad de evaluar de forma cualitativa la adherencia de los recubrimientos al sustrato acorde a la norma VDI 3198 [122]. Se observa que los recubrimientos de TiAlVN y TiAlVN-Ag-50W presentan desprendimiento pronunciado en todo el rededor de la huella de indentación sugiriendo una mala adherencia al sustrato debido posiblemente a la elevada dureza de 14 GPa y 8,8 GPa, respectivamente, y mayor nivel de fragilidad en comparación con las otras muestras, las cuales no presentan fracturas ni fisuras radiales y exhiben una buena adherencia al sustrato acorde a la figura 28. Es de anotar que el recubrimiento TiAlVN-Ag-80W presenta pequeños desprendimientos y en mayor escala el TiAlVN-Ag-100W. Las huellas de las muestras de la figura 27 que corresponden al

recubrimiento sin Ag y la potencia de 50W de Ag se le asignan los estados HF5 y HF4 respectivamente, mientras que la huella correspondiente a la potencia aplicada de 70W se enmarca en el estado HF1 y las huellas correspondientes a 80W y 100W en el nivel HF2 correspondientes a fallas aceptables.

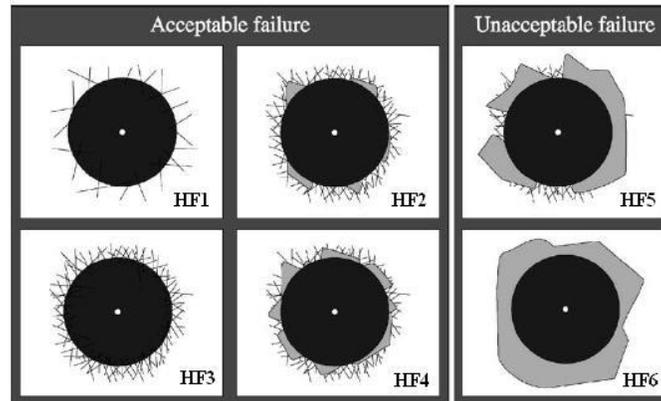


Figura 28. Imágenes comparativas de las indentaciones Rockwell para evaluar la adherencia de recubrimientos acorde a la norma VDI 3198 [122]

Aunque en este trabajo no se determinó el Módulo de Young, se ha reportado que las relaciones  $H/E$  y  $H^3/E^2$  juegan un papel importante en el nivel de deformación elástica y resistencia a la deformación plástica de los recubrimientos, respectivamente, y que tienen un efecto directo en su comportamiento tribológico [90], [91]. En el caso de los recubrimientos sintetizados en este trabajo se espera que éstas relaciones también disminuyan con el incremento del contenido de plata en los recubrimientos y que la tasa de desgaste se vea afectada negativamente debido a la disminución progresiva de la dureza con el mayor contenido de plata en los recubrimientos, reducción de la resistencia a los esfuerzos de cizalla y posible reducción de las relaciones  $H/E$  y  $H^3/E^2$ , como se demuestra más abajo [129], [130], [132]

### Comportamiento tribológico

Las propiedades tribológicas se determinaron mediante el ensayo de bola sobre disco a temperatura ambiente y en seco, es decir, sin lubricación. En el lado izquierdo de la figura 9 se observan las curvas del coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida durante el tiempo de evaluación y para los diferentes contenidos de plata de los recubrimientos,

mientras que en el lado derecho se registra el valor del coeficiente de fricción de cada uno de los recubrimientos depositados.

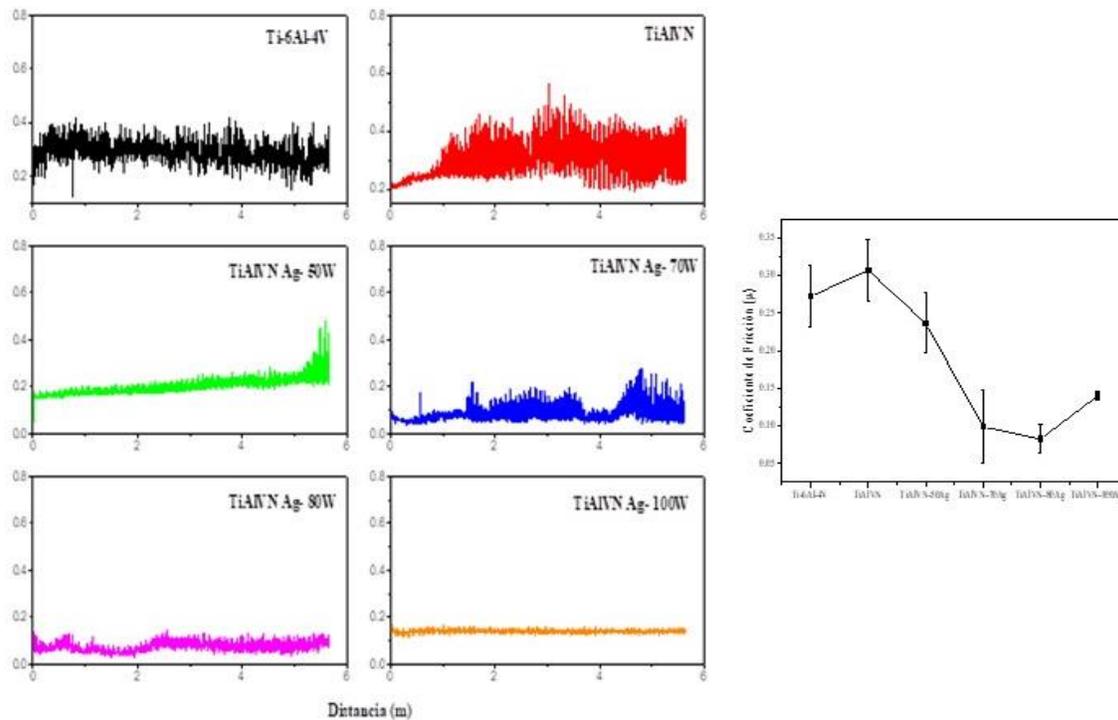


Figura 29. Comportamiento del coeficiente de fricción del sustrato y de los recubrimientos TiAlVN(Ag) depositados en función de la distancia de deslizamiento

Se puede observar en la figura 29 que el coeficiente de fricción de las películas de TiAlVN(Ag) disminuye con la adición de Ag, sin embargo, a potencias mayores a 80W aplicada al blanco de Ag el coeficiente de fricción aumenta ligeramente de 0,08 a 0,14 asociado a un aumento excesivo de la rugosidad superficial y fenómenos de adhesión entre el contracuerpo de alúmina y el recubrimiento mismo. Los bajos coeficientes de fricción están relacionados en términos generales con el efecto de lubricación sólida que exhibe la plata en el material compuesto.

La tasa de desgaste del sustrato de la aleación de Ti6Al4V y de los recubrimientos depositados se observan en la figura 30. Se aprecia que la tasa de desgaste de los recubrimientos aumenta levemente con el contenido de plata pasando de  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  a  $6,8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ . Sin embargo, la tasa de desgaste del sustrato de la aleación de titanio de  $87,4 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  es un orden de magnitud mayor que la de las muestras recubiertas. La

menor tasa de desgaste de  $8,7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  del recubrimiento sin plata TiAlVN está asociada a la mayor dureza, a pesar de exhibir el mayor coeficiente de fricción.

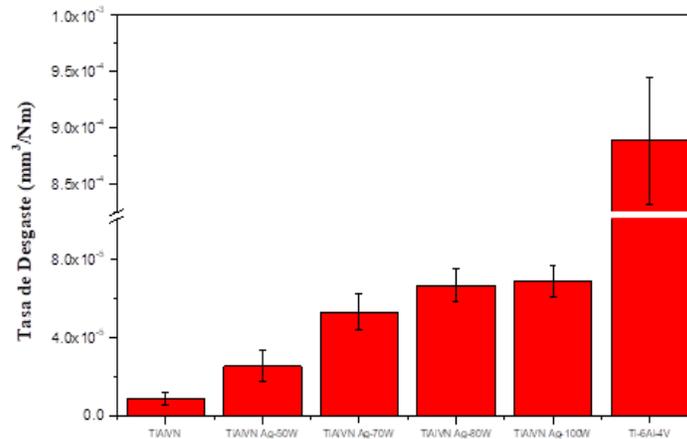


Figura 30. Tasa de desgaste calculada mediante la ecuación de Archard. Ecuación (3)

Sin embargo, también es la muestra que presentó el mayor desprendimiento del sustrato en la prueba de adherencia determinada por el método de indentación Rockwell C debido a la elevada dureza y nivel de fragilidad, reflejado en una baja adherencia al sustrato. En términos generales la baja tasa de desgaste de los recubrimientos dotados con plata está asociada al efecto de lubricación sólida de la plata en el material compuesto, tal como ha sido reportado también por otros autores [45], [109], [110], [127]–[130].

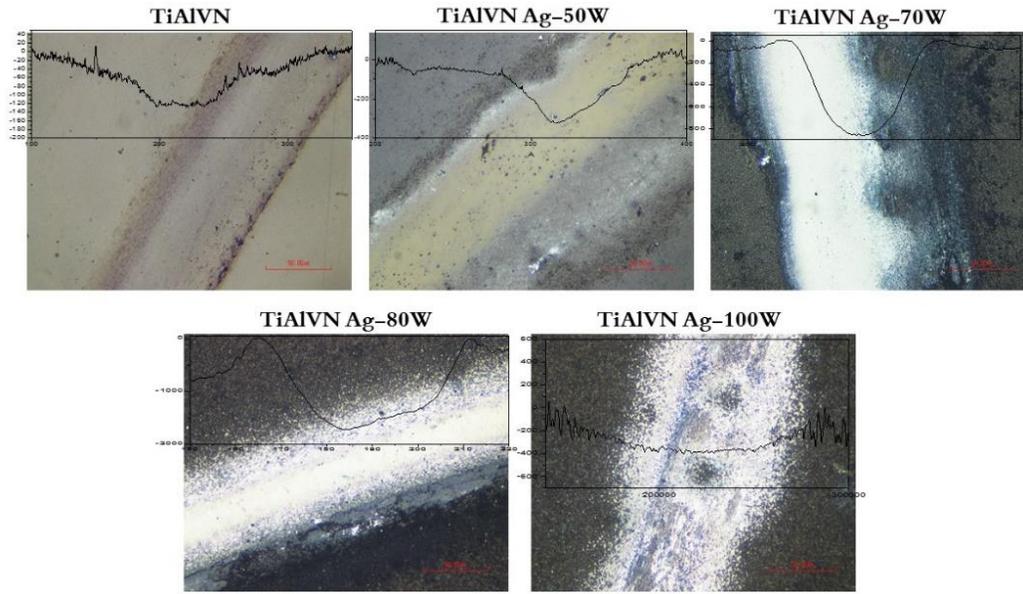


Figura 31. Imágenes tomadas por microscopía óptica de las pistas de desgaste

En la figura 31 se muestran las imágenes tomadas por microscopía óptica de las pistas de desgaste de cada uno de los recubrimientos depositados y el perfil de la huella de desgaste obtenido. La apariencia óptica de las huellas, el ancho y el perfil de profundidad confirman el comportamiento frente al desgaste discutido anteriormente. Se observa que el recubrimiento depositado sin plata exhibe la huella de desgaste más suave y angosta y con el menor perfil de profundidad y por lo tanto la menor tasa de desgaste. Todas las huellas presentan un cambio de coloración asociado un desgaste de tribocorrosión, así como desprendimiento lateral del recubrimiento y partículas (debris) al interior de las huellas, particularmente de los recubrimientos TiAlVN, TiAlVNAg-50W y TiAlVNAg-70W, asociados a desgaste abrasivo y cohesivo, lo cual se observa con mayor detalle en las imágenes SEM de la figura 32.

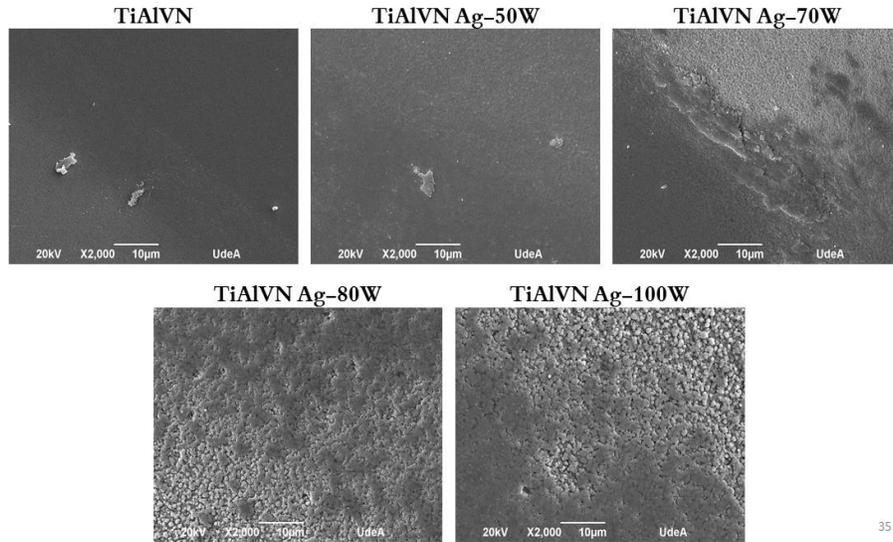


Figura 32. Imágenes SEM de las pistas de desgaste de cada uno de los recubrimientos obtenidos. En estas imágenes, pero en especial para los recubrimientos TiAlVNAg-80W y TiAlVNAg-100W, se aprecia una deformación plástica de las asperezas superficiales en dirección contraria a la rotación de las muestras, y que está precisamente relacionado con el mayor contenido de plata de los recubrimientos, mayor presencia de las partículas de plata en la superficie, y que por la baja dureza y resistencia a los esfuerzos de cizalla, son arrastradas y deformadas por el contracuerpo de alúmina formando prácticamente una película lubricante. Sin embargo, el alto contenido de plata de estos dos recubrimientos conlleva a la baja dureza y elevada ductilidad y, por lo tanto, conduce a también a una mayor tasa de desgaste.

### **7.3: Comportamiento biológico de los recubrimientos TiAlVN(Ag) con diferentes contenidos de plata**

#### **Resumen**

#### **Introducción**

El uso de la plata como agente bactericida es ampliamente conocido en el campo médico. Los primeros reportes en la literatura hablan del uso de sales de plata para el tratamiento de infecciones cutáneas en niños antes del año 1900 [133], [134]. Desde que se aprobó su uso como agente bactericida por la FDA ha sido empleado para el tratamiento de quemaduras, apósitos, recubrimientos para catéter, amalgamas dentales, etc [135]. Siempre en estado metálico o como sal aprovechando su alta solubilidad en medio acuoso lo que garantiza una interacción iónica entre la plata y el agente bactericida [136]–[141]. En los últimos 20 años con el desarrollo de recubrimientos nanocompuestos autolubricantes como se mencionó en el capítulo anterior; tienen un alto potencial de aplicación en la protección de implantes e instrumental quirúrgico ya que además de aumentar su resistencia al desgaste y a la corrosión ayudan a disminuir los riesgos de infección debido a la liberación localizada de plata sea en forma de nanopartículas o de iones en un medio acuoso siempre buscando no afectar el carácter biocompatible de la superficie; esto ha sido objeto de investigación por múltiples autores en sistemas de recubrimientos ya conocidos y mencionados previamente como TiN(Ag), TaN(Ag), TiCN(Ag), TiAlN(Ag), etc. En los cuales como resultado común una elevada respuesta bactericida de la superficie del material del implante disminuyendo ya que no permite la formación de biofilms [142], [143], los cuales son responsables del aumento de la resistencia a los antibióticos y la proliferación de infecciones y además la plata en estado iónico  $Ag^+$  o en forma de nanopartículas con un rango de tamaño  $< 20$  nm ataca directamente la bacteria interactuando con la membrana celular afectando su permeabilidad y capacidad respiratoria, además los iones  $Ag^+$  penetran la membrana celular reaccionando con compuestos de fósforo y azufre presentes en el ADN y proteínas de la célula bacterial, por lo que interfieren con los procesos de replicación y procesos respiratorios, este efecto ha sido reportado para diferentes tipos de bacterias tanto gram positivas como gram negativas siendo mucho más fuerte en esta última debido a las diferencias estructurales de a membrana celular [43], [44], [141]. Estos resultados mencionados anteriormente resultan de gran importancia debido a la creciente preocupación del aumento de la resistencia bacterial a los antibióticos

de uso común y al aumento significativo del riesgo de infecciones nosocomiales e infecciones en el sitio quirúrgico (ISQ) las cuales son de alto riesgo tanto para pacientes como para personal médico. Agarwal realizó un estudio sobre la eficiencia del proceso perioperatorio en la preparación de instrumental quirúrgico encontrando que estos presentaban algún grado de contaminación de procedimientos anteriores hasta en un 56% lo cual representa un riesgo elevado de infección durante la cirugía, rechazo del implante y hasta la muerte del paciente además de los costos asociados a cirugías de revisión y extracción y el tiempo de recuperación. Este estudio también reveló que un instrumental quirúrgico reutilizado puede tener un riesgo 56% mayor que un instrumental nuevo de presentar contaminación después del proceso de esterilización debido al desgaste superficial por su uso normal [144]. Yves estudio el aumento de las infecciones de sitio quirúrgico en 370 pacientes sometidos a cirugías de implantes de cadera encontrando 217 casos positivos de infección. En este estudio se reporta que variables como presencia de hematoma, número de personal médico presente durante la intervención, duración de la cirugía y gravedad de la lesión aumentan el riesgo de infección en sitio quirúrgico significativamente [145]. Francisco Gómez propuso protocolos estrictos para disminuir los riesgos de infección en los cuales se sugieren la aplicación de profilaxis antibiótica hasta 2 horas antes de la cirugía, desinfección del área de cirugía después de dos horas de procedimiento y antes de cerrar la herida, el retiro de drenajes de heridas entre 24 y 48 horas después de la cirugía [146]. Además de todos los inconvenientes mencionadas las cirugías de implantes tienen también el peligro de que el organismo rechace el implante debido a desgaste prematuro, liberación de iones tóxicos, baja biocompatibilidad mecánica o química, etc. Los cuales son problemas que en la mayoría de los casos requieren cirugías de revisión. Moretti en el año 2011 reportó el efecto del daño por desgaste prematuro en un implante de cadera con tan solo 6 años de uso en los cuales aparecieron síntomas de alerta en los primeros 3 años. Este reporte es de interés debido a que da testimonio de una contaminación severa del organismo con vanadio y aluminio encontrando rastros de contaminación en la sangre además de manchas color verde bajo la lengua del paciente. En la revisión quirúrgica se encontró un quiste de 10 cm X 5 cm de tamaño que contenía productos de corrosión de la prótesis la cual había fallado prematuramente debido a un error de posicionamiento del implante que provocó un desgaste excesivo de este [147].

En este trabajo se propone el uso del recubrimiento TiAlVN(Ag) como protección de la aleación Ti-6Al-4V mediante la técnica de pulverización catódica con el propósito de conferir propiedades bactericidas sin afectar el carácter biocompatible ya conocido de la matriz de tipo nitruro y además aprovechar la mejora en las propiedades mecánicas y tribológicas que otorga este recubrimiento nanocompuesto [148]–[150].

## **Metodología**

### **Fabricación del recubrimiento**

La obtención de los recubrimientos TiAlVN(Ag) se realizó por la técnica de pulverización catódica asistida por campo magnético desbalanceado tal como se describe en el capítulo anterior.

### **Caracterización**

Se determinó la mojabilidad de la superficie de cada uno de los recubrimientos determinando el ángulo de contacto de una gota de agua destilada de 3  $\mu$ l. La rugosidad de los recubrimientos se determinó a partir de la medida de Ra por perfilometría de contacto en un equipo marca Bruker Pektakxt con una carga de 3 mg y un recorrido de 220  $\mu$ m. Esta caracterización es complementaria al capítulo anterior.

## **Ensayos Biológicos**

### **Efecto bactericida**

La evaluación in vitro del efecto bactericida se realizó sobre los recubrimientos con Ag at % : 0%, 7,9%, 10,8% y 12,6%, depositados en monedas de 3 mm de espesor y un radio de 2 cm de acero AISI 420. Para este caso el recubrimiento sin contenido de Ag se empleó como muestra de control. Todas las muestras fueron esterilizadas en autoclave a 120 °C. estos ensayos se realizaron según la *Japanese Industrial Standard Antimicrobial products – Antibacterial products - Test for antibacterial activity and efficacy (JIS Z 2801). 2010*. Las muestras fueron expuestas a la bacteria *Pseudomonas aeruginosa ATCC 15442* a una concentración de  $3,5 \times 10^6$  UFC/ml. La concentración final del inóculo fue determinada mediante siembra en Agar Tripticasa Soya (TSA) (Oxoid, UK). Sobre la superficie de cada

una de las muestras tratadas se adicionó 80  $\mu$ l del inóculo preparado previamente, para ajustar una concentración final por pieza entre  $2,0 \times 10^5 - 4,0 \times 10^5$  UFC. Posteriormente se cubrió el inóculo con una película plástica estéril para garantizar que la suspensión bacteriana se extendiera homogéneamente sobre la superficie de la pieza. Posteriormente las muestras inoculadas se incubaron a 35°C y una humedad relativa de 90% por 24 horas. Cumplido el tiempo de incubación, se adicionó 10 ml de caldo Trypticase soya (TSB) (Oxoid, UK) con Lecitina de soya (Sigma, USA) y se homogenizó manualmente. Por último, se determinó el número de células viables mediante el cultivo en TSA. Cada muestra se sembró por duplicado. El porcentaje de eliminación y la reducción logarítmica se calculó teniendo en cuenta los resultados del control.

### **Evaluación de la capacidad de adhesión bacteriana.**

Se preparó una suspensión de la cepa *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442 a una concentración de  $3,5 \times 10^8$  UFC/ml. La concentración final del inóculo fue determinada mediante siembra en TSA. Sobre la superficie de cada una de las muestras se adicionó 100  $\mu$ l del inóculo preparado previamente, para ajustar una concentración final por pieza entre  $2,0 \times 10^7 - 4,0 \times 10^7$  UFC y se incubaron a 35°C por 6 horas. Cumplido el tiempo de incubación, se lavaron tres veces con agua destilada estéril. Por último, se adicionó TSA hasta que cubriera la pieza. Se dejó solidificar a temperatura ambiente. Las cajas fueron incubadas a 35°C por 24 horas. Después de los ensayos se realizó la fijación de una muestra por recubrimiento para su posterior análisis por microscopía electrónica de barrido.

### **Citotoxicidad**

Se determinó la citotoxicidad de los recubrimientos con un Ag at % :0, 7,9%, 10,8% sobre las células Saos-2, utilizando el método del MTT (bromuro de 3-(5,4 dimetil tizol-2-I) -2-5 difeniltretrazolium) según la norma ISO 10993-5:2009(E) Biological evaluation of medical devices Part 5: test for in vitro cytotoxicity” Las células se sembraron sobre los materiales en platos de cultivo utilizando como medio de cultivo, McCoy’s con suero fetal bovino al 10%. Se incubó durante 72 horas a 37°C, 5%CO<sub>2</sub>. Seguidamente se adicionó el MTT y luego de 4 horas de incubación a 37°C, se adicionó DMSO. La viabilidad celular se determinó a partir de la cantidad de formazán producido de acuerdo con la absorbancia registrada como

Densidad Óptica (D.O) obtenida a 570 nm en un espectrofotómetro marca Varioskan™ Flash Multimode Reader – Thermo Scientific, USA. La citotoxicidad se determinó a partir del porcentaje de viabilidad celular a calculado por la ecuación (1). Como muestra de control se dejaron crecer las células sin entrar en contacto con el recubrimiento.

$$\% Viabilidad = \frac{D.O \text{ muestra}}{D.O \text{ control}} * 100 \text{ (1)}$$

### **Proliferación y adhesión celular**

Se determinó la proliferación de las células Saos-2, cultivadas sobre los recubrimientos utilizando el método de Azul de Alamar. Las células fueron sembradas sobre los materiales en platos de cultivo utilizando como medio McCoy's con suero fetal bovino al 10%. Se incubo durante 72 horas a 37°C, 5%CO<sub>2</sub>, realizando mediciones cada 24 horas. Para cada medición, se adicionó azul de alamar y después de 4 horas de incubación, se determinó la intensidad de fluorescencia. Para evaluar la adhesión de las células de osteoblastos a la superficie de cada uno de los recubrimientos se cultivaron las células sobre las muestras en medio de cultivo McCoy's durante 72 horas a 37°C y 5% CO<sub>2</sub>, posteriormente se realizó el proceso de fijación y fueron observadas por microscopia electrónica de barrido.

## **Resultados**

### **Caracterización superficial.**

En la figura 23 del capítulo anterior se mostraba la superficie y sección transversal de cada uno de los recubrimientos depositados donde se encontraba un cambio significativo en la estructura superficial de los recubrimientos a medida que se aumenta el contenido de Ag en la estructura lo cual además de incidir sus propiedades mecánicas tiene un fuerte efecto en el acabado superficial de los recubrimientos y se aprecia mejor en las medidas de rugosidad de la figura 33. Observamos el aumento significativo de la rugosidad con el aumento del potencial de Ag debido al engrosamiento de la estructura columnar y la formación de aglomerados tal como se observa en las imágenes SEM del capítulo anterior. El grado de rugosidad resulta importante en superficies para aplicaciones biológicas ya que una superficie muy lisa dificulta la adhesión celular y la osteointegración [49].

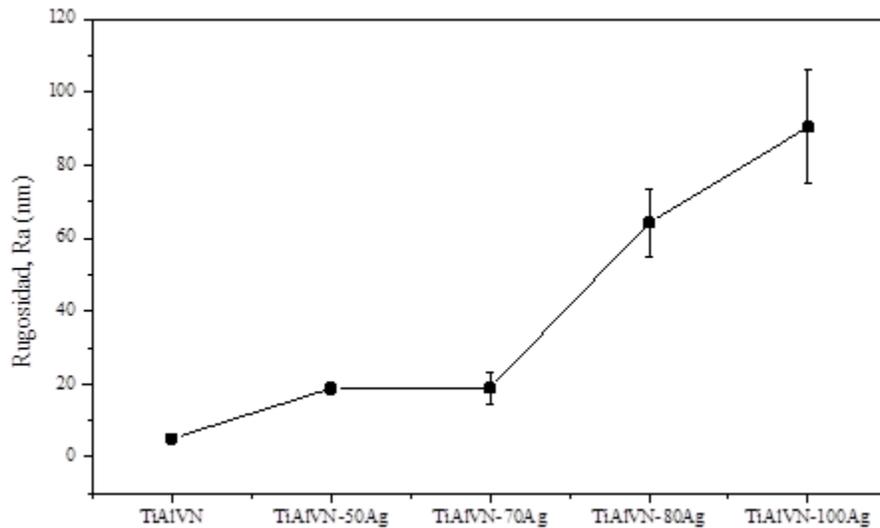


Figura 33. Rugosidad de los recubrimientos depositados

En la figura 34 se muestra los valores medidos de ángulo de contacto de la superficie de las muestras con agua destilada. Para estos resultados se realizó también la medición del sustrato de aleación de titanio desnudo el cual se conoce como una superficie hidrofílica. Se encontró que el recubrimiento sin Ag presenta una superficie hidrofóbica lo que se traduce en un ángulo de contacto por encima de  $90^\circ$ , sin embargo, se observa que la adición de Ag genera un cambio en la energía superficial de los recubrimientos alterando su mojabilidad haciendo inicialmente los recubrimientos con menor contenido de Ag más hidrofílicos pero al aumentar significativamente el contenido de Ag estos se vuelven hidrofóbicos lo que indica una menor energía superficial y una baja mojabilidad [151]. El grado de mojabilidad de las superficies es uno de los factores que influyen de forma directa, no solo en la fijación celular, sino también en el anclaje de bacterias y posterior formación de biofilms. Superficies hidrofílicas favorecen la adhesión bacteriana en comparación con las hidrofóbicas. Por lo tanto, la mojabilidad es una propiedad superficial del material que debe ser controlada apropiadamente acorde a la aplicación de este. De estos resultados se puede concluir que los recubrimientos con una superficie más a fin al crecimiento celular pero también a la proliferación de bacterias son los recubrimientos con Ag %: 7,9 y 11.

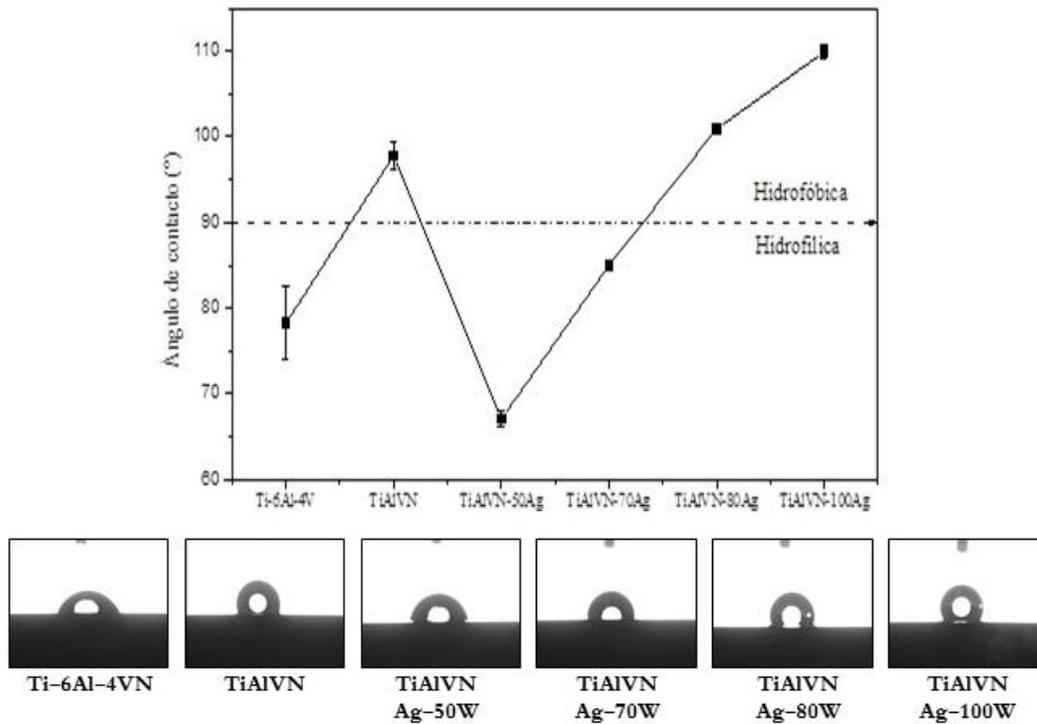


Figura 34. Mojabilidad de la superficie de cada uno de los recubrimientos obtenidos

### Ensayos Bactericidas

En la tabla I se resumen los resultados obtenidos en los ensayos de evaluación del efecto bactericida de los recubrimientos con potencia de Ag de 50, 70 y 80 W, empleando como control la muestra sin Ag. En estos resultados se encontró que todas las muestras que contenían Ag en su estructura presentaban un fuerte comportamiento bactericida ya que presentaban un porcentaje de eliminación mayor a 99,99% con una reducción logarítmica de 5,4. El recubrimiento TiAlVN empelado como muestra de control mostro una superficie altamente susceptible a la colonización bacteriana a diferencia de las muestras que presentan Ag en su estructura la cual ha sido ampliamente utilizada como agente bactericida.

Tabla 8. Recuento de unidades formadoras de colonia bacteriana, porcentaje de eliminación y la reducción logarítmica de la bacteria *Aeruginosa*

<b>Control</b>	<b>Pieza</b>	<b>Recuento UFC/pieza</b>	<b>Porcentaje de eliminación</b>
<b>TiAlVN</b>	1	280.000	0%
	2	270.000	0%
<b>Recubrimiento</b>	<b>Pieza</b>	<b>Recuento UFC/pieza</b>	<b>Porcentaje de eliminación</b>
<b>TiAlVN-Ag-50W</b>	1	0	>99,99%
	2	0	>99,99%
<b>TiAlVN-Ag-70W</b>	1	0	>99,99%
	2	0	>99,99%
<b>TiAlVN-Ag-80W</b>	1	0	>99,99%
	2	0	>99,99%

### **Evaluación de la adhesión bacteriana**

En la tabla 8 se encuentra el resultado del conteo de las unidades formadoras de colonias después del lavado con agua destilada. No se observó adherencia a la superficie de ninguno de los recubrimientos sometidos al ensayo ni para el control de TiAlVN. Para los recubrimientos dopados con Ag era un resultado esperado ya que si la superficie presentaba un comportamiento bactericida elevado no es muy viable la adhesión de bacterias. En el caso del recubrimiento TiAlVN dada su naturaleza hidrofóbica y su baja rugosidad se dificulta la adherencia bacteriana. los materiales o recubrimientos cuyas superficies presentan carácter hidrofóbico, poseen también una baja energía superficial, que obstaculizan la adhesión o anclaje de la *P. aeruginosa*, sugiriendo un modo de acción bacteriostático del material, es decir que detiene el crecimiento del microorganismo produciendo una muerte lenta y evitando la proliferación bacteriana sobre la superficie y con ello, la posterior formación de

colonias [6], [45], [152], [153]. En la figura 35 se tiene las imágenes SEM de la superficie de cada uno de los recubrimientos después de los ensayos de adhesión bacteriana. En ninguna de las imágenes se tiene presencia de bacterias, la superficie se nota intacta y se logra distinguir claramente la estructura de cada uno de los recubrimientos.

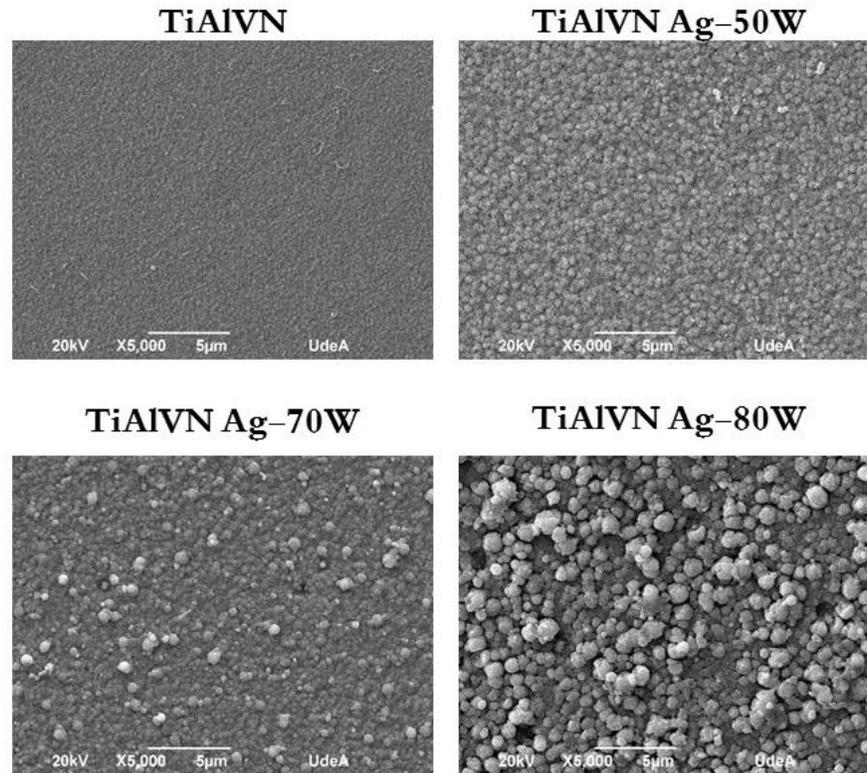


Figura 35. Imágenes superficiales SEM de las muestras sometidas al ensayo de adherencia frente a la bacteria *P. aeruginosa* después del lavado

Estudios previos realizados *in vitro* e *in vivo*, sugieren que cuando la plata entra en contacto con la pared celular de las bacterias tipo Gram-negativa, caso de *P. aeruginosa*, ésta interrumpe los múltiples procesos que allí se llevan a cabo, conduciendo a la producción de especies oxígeno-reactivas permitiendo la permeación de la membrana del microorganismo. Este comportamiento está asociado al efecto bactericida que ejercen las nanopartículas de plata presentes en la superficie, y los iones de estos metales que migran del recubrimiento al medio de cultivo, repelando el acercamiento de las bacterias formando un halo protector a su alrededor. Además, los iones de plata interactúan químicamente con la membrana celular y no solo la penetran y destruyen, sino que también inhiben los procesos vitales de bacterias como la deshidro-oxigenación al formar sulfhidrilo o histidilo, lo que lleva a su muerte [43], [154].

### Citotoxicidad, Proliferación y adhesión celular

En la figura 36 se tienen los resultados de la evaluación de la viabilidad de los recubrimientos obtenidos por el método MTT utilizando células de osteoblastos humanos tipo Saos-2. Se observa una elevada viabilidad de las células en las superficies de todos los recubrimientos la cual es cercana al 80% para los recubrimientos con Ag y del 85% para la matriz de TiAlVN lo que indica que estos recubrimientos son potencialmente no tóxicos. Sin embargo, no se tiene el valor exacto de la cantidad de liberación de Ag durante el ensayo lo cual es un dato importante que debe ser tenido en cuenta.

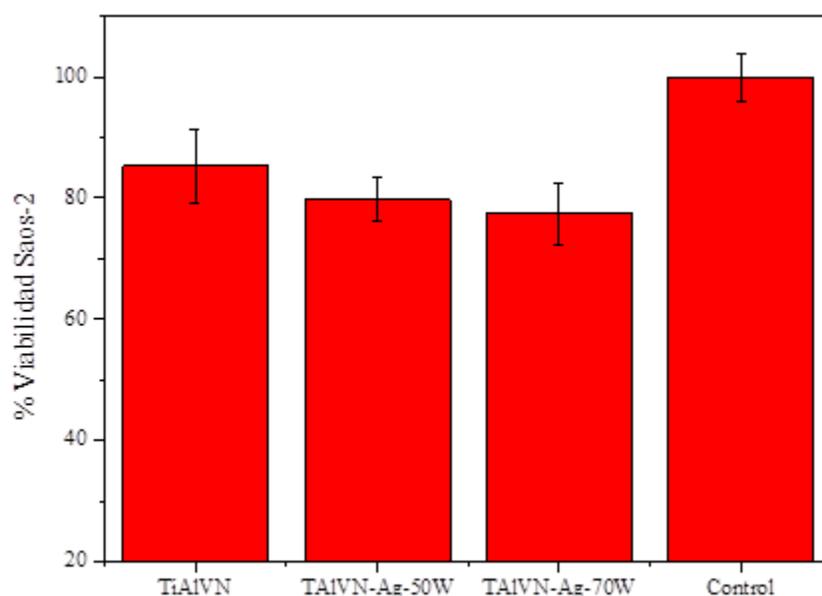


Figura 36. Viabilidad del crecimiento celular en los recubrimientos TiAlVN/TiAlVN(Ag) obtenidos. Los resultados de proliferación celular se muestran en la figura 37. Se evidencia una disminución significativa de la cantidad de células que se replican en la superficie de los recubrimientos a medida que aumenta el contenido de plata y el tiempo de ensayo. Estos resultados se atribuyen a un aumento del contenido de Ag disuelto a medida que transcurre el ensayo lo cual genera un estancamiento en la tasa de proliferación y explica su disminución. El recubrimiento TiAlVN presenta un comportamiento similar al de la muestra control, pero en menor magnitud. Estos resultados muestran que la disolución de Ag afecta significativamente la proliferación celular tal como ha sido reportado en la literatura.

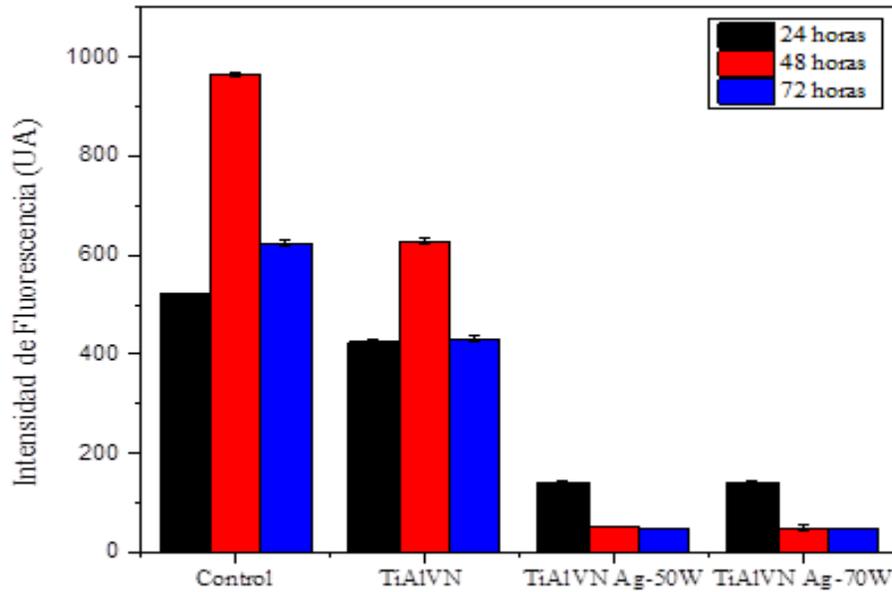


Figura 37. Efecto de cada uno de los recubrimientos en la proliferación de células Saos-2.

En la figura 38 se tienen las imágenes SEM de las células de Osteoblastos adheridas en la superficie de los recubrimientos después de un tiempo de cultivo de 72 horas. Se observa que la muestra TiAlVN presenta un número muy limitado de células adheridas lo cual se atribuye a carácter hidrofóbico y a su baja rugosidad tal como se mencionó anteriormente, se destaca para esta superficie que las pocas células encontradas presentan una elevada extensión de pseudópodos lo cual indica una elevada adhesión celular. Para las muestras de 50W y 70W se tiene una mayor cantidad de células adheridas y bien expandidas lo cual se atribuye al comportamiento hidrofílico combinado con una mayor rugosidad lo que favorece la adhesión celular, en las imágenes a mayores aumentos se nota la presencia de lo que se presume es la matriz extracelular y además se observa como la célula se adhiere por medio de estos brazos en la topografía del recubrimiento. Con base en estos resultados los dos recubrimientos de TiAlVN-Ag-50W y TiAlVN-Ag-70W exhiben una apropiada biocompatibilidad y viabilidad celular y podrían tener un gran potencial para ser utilizados en diferentes aplicaciones biomédicas.

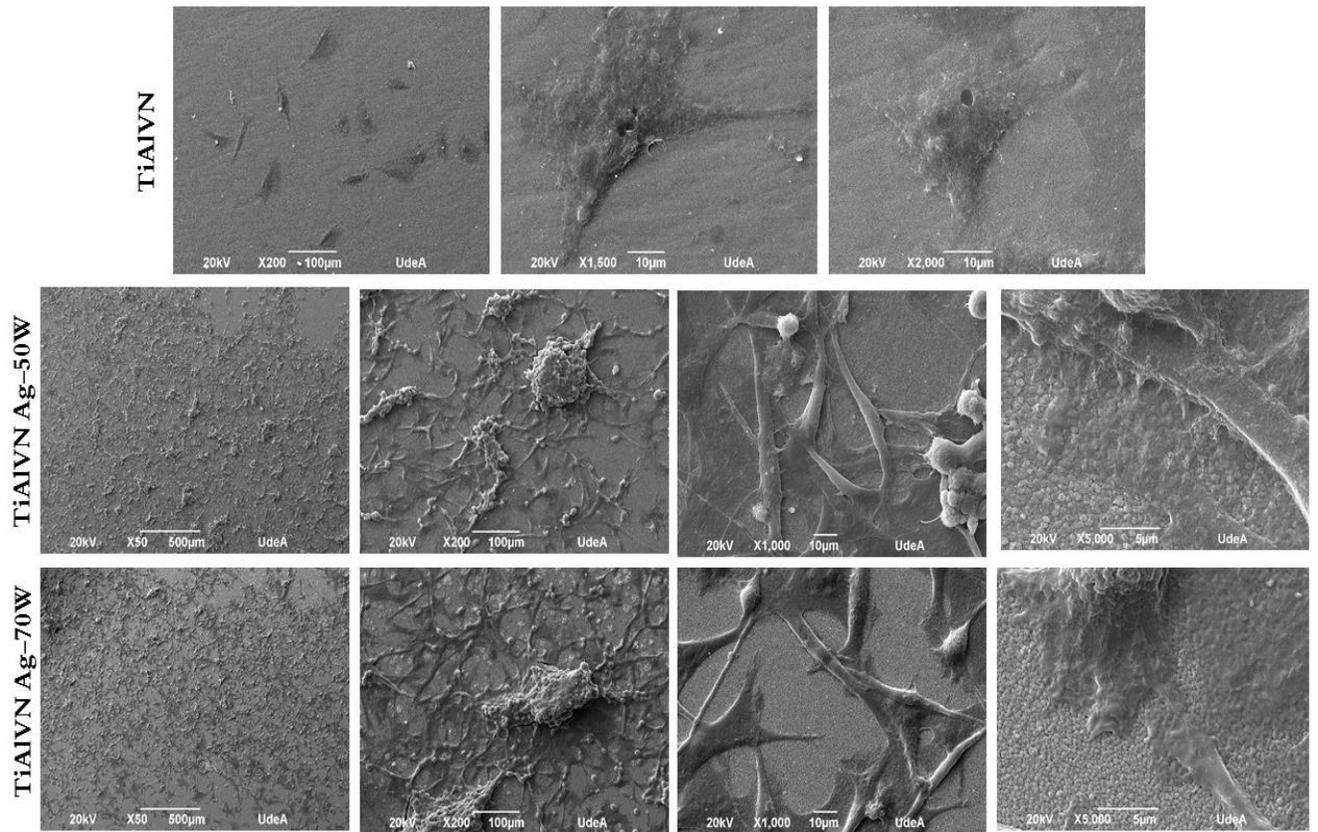


Figura 38. Imágenes SEM de células de osteoblastos adheridos en la superficie de los recubrimientos obtenidos.

## 8. CONCLUSIONES

- Se evaluó la incidencia del flujo de nitrógeno en la microestructura, las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de TiAlVN. Se evidenció que a bajo flujo de nitrógeno los recubrimientos presentan una estructura policristalina compuesta por las fases TiN +  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N con Al y V disueltos en la matriz cerámica por deficiencia de nitrógeno para formar una estructura monofásica de TiN. Sin embargo, el recubrimiento de TiAlVN-9, depositado con mayor flujo de nitrógeno, exhibió solo la fase nanocrystalina de TiN con Al y V incorporados como átomos sustitucionales del Ti formando una solución sólida. Las muestras de aleación Ti-6Al-4V recubiertas con TiAlVN-7 y TiAlVN-9 exhibieron la mayor dureza y relaciones H/E y H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup> y, por lo tanto, la mayor resistencia al desgaste. La estrategia tecnológica empleada en este trabajo, de depositar recubrimientos de TiAlVN utilizando un objetivo de aleación Ti-6Al-4V en una atmósfera reactiva Ar/N<sub>2</sub>, resultó en una microestructura de recubrimiento muy similar a la obtenida en el proceso de nitruración por plasma de esta aleación. Asimismo, las propiedades mecánicas y tribológicas obtenidas son superiores a las conseguidas por otros autores al depositar recubrimientos dúplex (nitruración y recubrimientos TiN). Esto podría permitir la sustitución de tratamientos dúplex sobre la aleación Ti-6Al-4V que requieren temperaturas superiores a los 700 °C y afectan negativamente las propiedades mecánicas de la aleación.
- Se evaluó el efecto de la adición de Ag en las propiedades microestructurales, mecánicas y tribológicas del recubrimiento TiAlVN. Se evidencio que con el aumento significativo del contenido de Ag pasando de un valor de 7,9% at a 14% at se da un decaimiento significativo en la dureza y resistencia tribológica del recubrimiento debido al cambio sustancial en su estructura, pasando de una característica estructura columnar a una estructura globular de gran tamaño y con una gran cantidad de defectos y poros. Este cambio de microestructura es debido a la excesiva cantidad de Ag en la estructura del recubrimiento que es propenso a formar aglomerados modificando el crecimiento columnar del recubrimiento. Todos los recubrimientos presentaron una estructura compuesta por una matriz TiAlVN dopada con diferentes contenidos de Ag de estructura cristalina fcc. El recubrimiento TiAlVN Ag-50W con un contenido Ag de 7,9% at de Ag presenta la mejor relación de propiedades mecánicas y tribológicas ya que exhibió la

menor tasa de desgaste y mayor dureza de los recubrimientos dopados con Ag. Para un correcto desempeño de un recubrimiento dopado con un metal dúctil se debe tener en cuenta que debe existir un equilibrio entre las propiedades tribológicas deseadas y el contenido de Ag que debería tener el recubrimiento, ya que un exceso en la cantidad de metal dúctil puede afectar significativamente las propiedades del recubrimiento.

- Se evaluó el comportamiento bactericida y citotóxico de los recubrimientos TiAlVN(Ag) frente a la bacteria *Pseudomona Aeruginosa* y Osteoblastos humanos. Se encontró que todas las muestras dopadas con plata presentaron una eliminación mayor al 99,99% de la cepa bacteriana, mientras que la muestra sin plata de TiAlVN no exhibió efecto alguno contra dicha bacteria. Sin embargo, las características superficiales de este recubrimiento impidieron la adhesión de la bacteria. Es de anotar aquí que la muestra de TiAlVN-Ag-100W ya no se tuvo en cuenta para esta evaluación por presentar una muy baja dureza y, ante todo, por exhibir prácticamente una película de plata sobre la superficie. Los recubrimientos TiAlVN-Ag-50W y TiAlVN-Ag-70W presentaron una viabilidad celular mayor al 70% lo cual los hace potencialmente no citotóxicos, esto en conjunto con los resultados bactericidas hacen estos recubrimientos ideales para la protección de instrumental quirúrgico y odontológico fabricados en aleaciones de acero inoxidable donde son aprovechables sus propiedades biológicas, tribológicas y mecánicas. Para la aplicación de estos recubrimientos en implantes aún se debe continuar con la investigación sobre la cantidad de Ag que se libera al medio circundante, sin embargo, todos estos resultados resultan prometedores para implantes no permanentes donde se busca una buena biocompatibilidad sin generar un crecimiento excesivo del hueso sobre el implante para su posterior extracción.
- El cambio del voltaje bias para la obtención de los recubrimientos TiAlVN con el barrido del flujo de nitrógeno y los recubrimientos TiAlVN(Ag) permitió obtener una estructura columnar del recubrimiento mucho más fina y compacta lo cual contribuyó a la formación de precipitados de Ag mucho más finos. Si bien esto significó un aumento en los esfuerzos residuales del recubrimiento, éstos decayeron significativamente con el aumento del contenido de Ag tal como se mencionó en el análisis de las propiedades mecánicas de los recubrimientos dopados con Ag.

- Las fases  $\text{TiN} + \epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$  encontradas en el recubrimiento  $\text{TiAlVN-7}$  por análisis de microscopía electrónica de transmisión, no fueron visibles en los resultados de microscopía TEM de los recubrimientos  $\text{TiAlVN(Ag)}$  en los cuales se encontró únicamente la fase  $\text{TiAlVN}$  de tipo  $\text{NaCl}$  y  $\text{Ag}$  de tipo  $\text{fcc}$ . Como se mencionó en la sección 7.2 la incorporación de  $\text{Ag}$  genera cambios en la orientación preferencial del recubrimiento debido a la variación de la energía libre y energía superficial y dificultan la formación de fases menos estables como  $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ . Para el recubrimiento  $\text{TiAlVN}$  descrito en la sección 7.2 no se realizó análisis TEM.
- En comparación a los sustratos  $\text{Ti-6Al-4V}$  y  $\text{AISI 420}$  objeto de mejora en este estudio, los recubrimientos de  $\text{TiAlVN}$  y  $\text{TiAlVN Ag-50W}$  presentaron una dureza y propiedades tribológicas superiores, lo que muestra el gran potencial de estos recubrimientos para la protección de implantes e instrumental quirúrgico. La tasa de desgaste y coeficiente de fricción para el acero inoxidable  $\text{AISI 420}$  y la aleación  $\text{Ti-6Al-4V}$  fue de  $3,43 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  y  $8,89 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  y de 0,71 y 0,27, respectivamente, lo cual comparados con los resultados de la sección 7.2 muestran que el recubrimiento  $\text{TiAlVN Ag-50W}$  presenta una mejor respuesta tribológica.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Simison, R. Charadia, L. S. Vaca, and S. P. Brühl, “COMPORTAMIENTO FRENTE AL DESGASTE Y CORROSIÓN DE ACERO AISI 420 NITRURADO Y RECUBIERTO CON NITRURO DE CROMO,” 2007.
- [2] D. de M. Costa *et al.*, “Evaluation of stainless steel surgical instruments subjected to multiple use/processing,” *Infect. Dis. Heal.*, vol. 23, no. 1, pp. 3–9, 2018, doi: 10.1016/j.idh.2017.08.004.
- [3] F. J. Gil and M. P. Ginebra, “Metales y aleaciones para la sustitución de tejidos duros,” *Biomecánica*, vol. 13, no. 7, pp. 73–78, 1999, doi: 10.1016/S0921-5093(97)00778-8.
- [4] Q. Chen and G. A. Thouas, “Metallic implant biomaterials,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 87, pp. 1–57, 2015, doi: 10.1016/j.mser.2014.10.001.
- [5] R. I. M. Asri *et al.*, “Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 77, pp. 1261–1274, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.04.102.
- [6] H. D. Mejía, A. M. Echavarría, and G. Bejarano, “Influence of Ag-Cu nanoparticles on the microstructural and bactericidal properties of TiAlN(Ag,Cu) coatings for medical applications deposited by Direct Current (DC) magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, p. 137460, 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.137460.
- [7] A. M. Echavarría, P. Rico, J. L. Gómez Ribelles, M. A. Pacha-Olivenza, M. C. Fernández-Calderón, and G. Bejarano-G, “Development of a Ta/TaN/TaNx(Ag)y/TaN nanocomposite coating system and bio-response study for biomedical applications,” *Vacuum*, vol. 145, pp. 55–67, 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.08.020.
- [8] P. J. Kelly *et al.*, “Comparison of the tribological and antimicrobial properties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu nanocomposite coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 5, pp. 1606–1610, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.029.
- [9] D. D. Phuong, V. D. Luong, P. N. Minh, H. J. Park, and K. Il Moon, “MICROSTRUCTURE, MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF THE TiAlVN COATING DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING,” *Acta Metall. Slovaca*, vol. 24, no. 4, p. 266, Dec. 2018, doi: 10.12776/ams.v24i4.1187.
- [10] M. Park and T. Duerig, *ASM Handbook Volume 23*, vol. 23. 2012.
- [11] A. Valencia, *tecnología de los tratamientos termicos*, Segunda. medellin, 2009.
- [12] J. C. Sarmiento, “Análisis de la biocompatibilidad de Ti6Al4V y acero inoxidable 316 LVM basado en efectos de pH, aplicando criterios de la norma ASTM F2129 Analysis of the biocompatibility of Ti6Al4V and stainless steel 316 LVM,” vol. 25, pp. 95–105, 2017, doi: 10.4067/S0718-33052017000100095.
- [13] Z. Li and K. Aik Khor, *Preparation and Properties of Coatings and Thin Films on Metal Implants*, vol. 1. Elsevier, 2017.
- [14] E. Chudinova, M. Surmeneva, A. Koptioug, A. Sharonova, K. Loza, and R. Surmenev, “Surface modification of additive manufactured Ti6Al4V alloy with Ag nanoparticles: Wettability and surface morphology study,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 116, no. 1, 2016, doi: 10.1088/1757-899X/116/1/012004.
- [15] E. King, B. J. F. González, J. J. D. D. González, and R. Fernández, “Nitruración gaseosa a elevada temperatura de la aleación Ti6Al4V para mejorar su resistencia al desgaste,” *Rev. Metal.*, vol. 409, no. c, pp. 403–409, 2000.

- [16] Y. Javadzadeh, S. Hamedeyaz, and C. Reactions, *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*, vol. i. InTech, 2016.
- [17] G. Almeida, A. Couto, D. Reis, M. Massi, A. da Silva Sobrinho, and N. de Lima, "Effect of Plasma Nitriding on the Creep and Tensile Properties of the Ti-6Al-4V Alloy," *Metals (Basel)*, vol. 8, no. 8, p. 618, Aug. 2018, doi: 10.3390/met8080618.
- [18] W. Gissler and H. A. Jehn, *Advanced Techniques for Surface Engineering*, vol. 1. 1992.
- [19] K. Farokhzadeh and A. Edrisy, "Fatigue improvement in low temperature plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 620, pp. 435–444, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.msea.2014.10.008.
- [20] H. E. L. Ramos, A. R. Franco, and E. A. Vieira, "Influence of plasma nitriding pressure on microabrasive wear resistance of a microalloyed steel," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 1694–1700, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.07.025.
- [21] H. O. Pierson and O. Hugh, *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps*. 1996.
- [22] Donald M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing : film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*. 1999.
- [23] E. Nieto and F. Fernandez, "Películas delgadas: fabricación y aplicaciones," *Cerámica y Vidr.*, vol. 258, pp. 245–258, 1994, doi: 10.1109/CIMSA.2005.1522864.
- [24] H. Frey and H. R. Khan, *Handbook of Thin-Film Technology*. 2015.
- [25] S. Calderon Velasco, A. Cavaleiro, and S. Carvalho, "Functional properties of ceramic-Ag nanocomposite coatings produced by magnetron sputtering," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 84, pp. 158–191, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.09.005.
- [26] J. Lario-Femenía, A. Amigó-Mata, Á. Vicente-Escuder, F. Segovia-López, and V. Amigó-Borrás, "Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes," *Rev. Metal.*, vol. 52, no. 4, p. 084, 2016, doi: 10.3989/revmetalm.084.
- [27] J. Borges *et al.*, "Thin films composed of Ag nanoclusters dispersed in TiO<sub>2</sub>: Influence of composition and thermal annealing on the microstructure and physical responses," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 358, no. B, pp. 595–604, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.148.
- [28] F. F. F. Komarov, V. M. M. Konstantinov, A. V. V. Kovalchuk, S. V. V. Konstantinov, and H. A. A. Tkachenko, "The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings," *Wear*, vol. 352–353, pp. 92–101, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.wear.2016.02.007.
- [29] M. Pfeiler *et al.*, "Arc evaporation of Ti-Al-Ta-N coatings: The effect of bias voltage and Ta on high-temperature tribological properties," *Tribol. Lett.*, vol. 30, no. 2, pp. 91–97, 2008, doi: 10.1007/s11249-008-9313-6.
- [30] M. Pfeiler, K. Kutschej, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, and M. Kathrein, "The effect of increasing V content on structure, mechanical and tribological properties of arc evaporated Ti-Al-V-N coatings," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 502–506, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2008.06.008.
- [31] W. Tillmann, T. Sprute, F. Hoffmann, Y.-Y. Y. Chang, and C.-Y. Y. Tsai, "Influence of bias voltage on residual stresses and tribological properties of TiAlVN-coatings at elevated temperatures," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 231, pp. 122–125, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.012.

- [32] M. Jaroš, J. Musil, R. Čerstvý, and S. Haviar, “Effect of energy on structure, microstructure and mechanical properties of hard Ti(Al,V)N<sub>x</sub> films prepared by magnetron sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 332, pp. 190–197, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.074.
- [33] M. Jaroš, J. Musil, R. Čerstvý, and S. Haviar, “Effect of energy on macrostress in Ti(Al,V)N films prepared by magnetron sputtering,” *Vacuum*, vol. 158, no. August, pp. 52–59, 2018, doi: 10.1016/j.vacuum.2018.09.038.
- [34] C. F. Wang, S. F. OU, and S. Y. Chiou, “Microstructures of TiN, TiAlN and TiAlVN coatings on AISI M2 steel deposited by magnetron reactive sputtering,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 24, no. 8, pp. 2559–2565, Aug. 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63383-5.
- [35] P. J. Kelly, R. D. Arnell, R. . Kelly, P. J. Arnell, P. J. Kelly, and R. D. Arnell, “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,” *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X).
- [36] A. Á. Fúnez, “Evaluación ‘In vitro’ e ‘in vivo’ de la seguridad de nanopartículas de plata,” 2017.
- [37] M. Monge, “Nanopartículas de plata: metodos de sintesis en disolucion y propiedades bactericidas,” pp. 33–41, 2009.
- [38] R. Salomoni, P. Léo, A. F. Montemor, B. G. Rinaldi, and M. F. A. Rodrigues, “Antibacterial effect of silver nanoparticles in *Pseudomonas aeruginosa*,” *Nanotechnol. Sci. Appl.*, vol. 10, pp. 115–121, Jun. 2017, doi: 10.2147/NSA.S133415.
- [39] A. P. V. Ferreyra Maillard, S. Gonçalves, N. C. Santos, B. A. López de Mishima, P. R. Dalmaso, and A. Hollmann, “Studies on interaction of green silver nanoparticles with whole bacteria by surface characterization techniques,” *Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.*, doi: 10.1016/j.bbamem.2019.03.011.
- [40] D. Y. Duygu, I. A. Erkaya, B. Erdem, and B. M. Yalcin, “Characterization of silver nanoparticle produced by *Pseudopediastrum boryanum* (Turpin) E. Hegewald and its antimicrobial effects on some pathogens,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 11, pp. 7093–7102, Nov. 2019, doi: 10.1007/s13762-019-02315-5.
- [41] P. J. Kelly, H. Li, K. A. Whitehead, J. Verran, R. D. Arnell, and I. Iordanova, “A study of the antimicrobial and tribological properties of TiN/Ag nanocomposite coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 6–7, pp. 1137–1140, 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.05.012.
- [42] J. Wang *et al.*, “Silver-nanoparticles-modified biomaterial surface resistant to staphylococcus: New insight into the antimicrobial action of silver,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. March, pp. 1–16, 2016, doi: 10.1038/srep32699.
- [43] J. R. Morones *et al.*, “The bactericidal effect of silver nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, pp. 2346–2353, 2005, doi: 10.1088/0957-4484/16/10/059.
- [44] W. R. Li, X. B. Xie, Q. S. Shi, H. Y. Zeng, Y. S. Ou-Yang, and Y. Ben Chen, “Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on *Escherichia coli*,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 85, no. 4, pp. 1115–1122, 2010, doi: 10.1007/s00253-009-2159-5.
- [45] A. M. Echavarría, S. Robledo, G. Bejarano, and G. Gilberto Bejarano, “Influencia de las nanopartículas de Ag sobre las propiedades mecánicas y tribológicas y en el efecto citotóxico y bactericida de los recubrimientos de TaN(Ag); Influence of Ag nanoparticles on the mechanical and tribological properties and on the cytotox,” *Rev.*

- Metal.*, vol. 53, no. 1, pp. 1–12, 2017, doi: 10.3989/revmetalm.085.
- [46] J. H. Hsieh, C. C. Tseng, Y. K. Chang, S. Y. Chang, and W. Wu, “Antibacterial behavior of TaN–Ag nanocomposite thin films with and without annealing,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 22, pp. 5586–5589, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.107>.
- [47] C. P. Mulligan and D. Gall, “CrN–Ag self-lubricating hard coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1495–1500, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.063.
- [48] P. Basnyat *et al.*, “Mechanical and tribological properties of CrAlN–Ag self-lubricating films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 4–7, pp. 1011–1016, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.05.088.
- [49] A. Kurup, P. Dhattrak, and N. Khasnis, “Surface modification techniques of titanium and titanium alloys for biomedical dental applications: A review,” *Mater. Today Proc.*, vol. 39, pp. 84–90, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.06.163.
- [50] H. Chourifa, H. Bouloussa, V. Migonney, and C. Falentin-Daudré, “Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications,” *Acta Biomater.*, vol. 83, pp. 37–54, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.10.036>.
- [51] K. Farokhzadeh, A. Edrissy, G. Pigott, and P. Lidster, “Scratch resistance analysis of plasma-nitrided Ti–6Al–4V alloy,” *Wear*, vol. 302, no. 1–2, pp. 845–853, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.wear.2013.01.070.
- [52] K. Balasubramanian, S. R. Bragadeesvaran, S. Ajay Adarsh, M. Baranitharan, and K. Gokulakrishnan, “Surface properties of Ti-6Al-4V alloy treated by plasma ion nitriding process,” *Mater. Today Proc.*, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.03.039.
- [53] Ş. Danişman, D. Odabas, and M. Teber, “The Effect of Coatings on the Wear Behavior of Ti6Al4V Alloy Used in Biomedical Applications,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 295, p. 012044, Jan. 2018, doi: 10.1088/1757-899X/295/1/012044.
- [54] C. Reactions, *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*. InTech, 2016.
- [55] F. Yildiz, A. F. Yetim, A. Alasaran, and A. Çelik, “Plasma nitriding behavior of Ti6Al4V orthopedic alloy,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 11, pp. 2471–2476, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.004.
- [56] K. Ren, W. Yue, and H. Zhang, “Surface modification of Ti6Al4V based on ultrasonic surface rolling processing and plasma nitriding for enhanced bone regeneration,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 349, no. March, pp. 602–610, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.06.039.
- [57] J. Liu *et al.*, “Surface nanocrystallization by ultrasonic nano-crystal surface modification and its effect on gas nitriding of Ti6Al4V alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 736, no. February, pp. 335–343, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.08.089.
- [58] S. L. R. Da Silva, L. O. Kerber, L. Amaral, and C. A. Dos Santos, “X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti-6Al-4V,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 116–119, pp. 342–346, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00204-2.
- [59] K. Szymkiewicz, J. Morgiel, Ł. Maj, M. Pomorska, M. Tarnowski, and T. Wierzchoń, “TEM investigations of active screen plasma nitrided Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys,” *Surf. Coatings Technol.*, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.125268.
- [60] S. Ma, K. Xu, and W. Jie, “Wear behavior of the surface of Ti-6Al-4V alloy modified by treating with a pulsed d.c. plasma-duplex process,” *Surf. Coatings Technol.*, vol.

- 185, no. 2–3, pp. 205–209, 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.11.028.
- [61] I. Çelik, “Influence of Duplex Treatment on Structural and Tribological Properties of Commercially Pure Titanium,” *High Temp. Mater. Process.*, vol. 36, no. 1, pp. 63–68, 2017, doi: 10.1515/htmp-2015-0116.
- [62] G. Cassar, S. Banfield, J. C. Avelar-Batista Wilson, J. Housden, A. Matthews, and A. Leyland, “Impact wear resistance of plasma diffusion treated and duplex treated/PVD-coated Ti-6Al-4V alloy,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 10, pp. 2645–2654, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.10.054.
- [63] S. R. Hosseini and A. Ahmadi, “Characterisation of the structure and the tribological behaviour of PN/PVD duplex processed Ti6Al4V,” *Surf. Eng.*, vol. 33, no. 1, pp. 27–34, 2017, doi: 10.1080/02670844.2016.1258510.
- [64] “ASTM E112 - 13 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.” [Online]. Available: <https://www.astm.org/Standards/E112.htm>. [Accessed: 11-May-2021].
- [65] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, “WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, no. 1, p. 013705, Jan. 2007, doi: 10.1063/1.2432410.
- [66] W. Conshohocken, “Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus 1,” *Wear*, vol. 05, no. 2016, pp. 1–5, 2007, doi: 10.1520/G0099-17.Copyright.
- [67] K. Holmberg and A. Matthews, *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. 2009.
- [68] F. Jiang, S. Chen, Y. Leng, and N. Huang, “Effect of wafer size on the film internal stress measurement by wafer curvature method,” *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 31, no. 1, pp. 93–99, 2016, doi: 10.1007/s11595-016-1336-5.
- [69] W. Zhou, J. Liang, F. Zhang, J. Mu, and H. Zhao, “A comparative research on TiAlN coatings reactively sputtered from powder and from smelting TiAl targets at various nitrogen flow rates,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 313, pp. 10–18, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.05.053.
- [70] A. L. Kameneva, “Models of structural zones for sputtered and evaporated thin films,” *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, vol. 6, no. 5, pp. 464–474, 2015.
- [71] Y. Qiu, S. Zhang, B. Li, J. W. Lee, and D. Zhao, “Influence of nitrogen partial pressure and substrate bias on the mechanical properties of VN coatings,” *Procedia Eng.*, vol. 36, no. 65, pp. 217–225, 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2012.03.034.
- [72] D. D. Phuong *et al.*, “MICROSTRUCTURE, MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF THE TiAlVN COATING DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING,” *Acta Metall. Slovaca*, vol. 24, no. 4, p. 266, Dec. 2018, doi: 10.12776/ams.v24i4.1187.
- [73] L. Aissani, A. Alhoussein, C. Nouveau, L. Ghelani, and M. Zaabat, “Influence of film thickness and Ar–N<sub>2</sub> plasma gas on the structure and performance of sputtered vanadium nitride coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 378, no. August, p. 124948, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.124948.
- [74] H. A. Macías, L. Yate, L. E. Coy, J. J. Olaya, and W. Aperador, “Effect of nitrogen flow ratio on microstructure, mechanical and tribological properties of TiWSiN<sub>x</sub> thin film deposited by magnetron co-sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 456, no. January, pp. 445–456, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.06.129.

- [75] S. Zhang *et al.*, “Effects of sputtering gas on microstructure and tribological properties of titanium nitride films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 488, no. May, pp. 61–69, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.05.148.
- [76] J. A. Thornton, “High Rate Thick Film Growth,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 239–260, Aug. 1977, doi: 10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.
- [77] C. M. Garzón, J. E. Alfonso, and E. C. Corredor, “Characterization of adherence for Ti6Al4V films RF magnetron sputter grown on stainless steels,” *Dyna*, vol. 81, no. 185, p. 175, Jun. 2014, doi: 10.15446/dyna.v81n185.38019.
- [78] B. Abdallah, M. Kakhia, and W. Alsadat, “Deposition of TiN and TiAlVN thin films by DC magnetron sputtering,” *Int. J. Struct. Integr.*, vol. 11, no. 6, pp. 819–831, Dec. 2019, doi: 10.1108/IJSI-10-2019-0105.
- [79] J. E. Alfonso, J. Torres, and J. F. Marco, “Influence of the substrate bias voltage on the crystallographic structure and surface composition of Ti6Al4V thin films deposited by rf magnetron sputtering,” *Brazilian J. Phys.*, vol. 36, no. 3 B, pp. 994–996, Sep. 2006, doi: 10.1590/S0103-97332006000600052.
- [80] M. Jaroš, J. Musil, and S. Haviar, “Interrelationships among macrostress, microstructure and mechanical behavior of sputtered hard Ti(Al,V)N films,” *Mater. Lett.*, vol. 235, pp. 92–96, 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2018.09.173.
- [81] B. Holmberg, “Structural Studies on the Titanium-Nitrogen System,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 16, pp. 1255–1261, 1962.
- [82] A. Czyska-Filemonowicz *et al.*, “Transmission electron microscopy and atomic force microscopy characterisation of titanium-base alloys nitrided under glow discharge,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 16, pp. 4367–4377, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.actamat.2005.05.035.
- [83] E. Rolinski, “Principles of the Process of Ionitriding of Titanium and Its Alloys. Low temperature carburizing, nitriding and carbonitriding in applications to austenitic and duplex SS View project Nitriding of titanium View project.”
- [84] J. Morgiel and T. Wierzchoń, “New estimate of phase sequence in diffusive layer formed on plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 259, no. PC, pp. 473–482, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.10.043.
- [85] E. Grigore *et al.*, “In situ investigation of the internal stress within the nc-Ti<sub>2</sub>N/nc-TiN nanocomposite coatings produced by a combined magnetron sputtering and ion implantation method,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 1-4 SPEC. ISS., pp. 744–747, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.118.
- [86] M. Van Stappen, K. De Bruyn, C. Quaeyhaegens, L. Stals, and V. Poulek, “Deposition and properties of thick corrosion and wear-resistant Ti<sub>2</sub>N coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 74–75, no. PART 1, pp. 143–146, Sep. 1995, doi: 10.1016/0257-8972(95)08225-5.
- [87] Y. dong FU, X. shuo ZHU, Z. feng LI, and K. LENG, “Properties and microstructure of Ti6Al4V by deformation accelerated low temperature plasma nitriding,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 26, no. 10, pp. 2609–2616, 2016, doi: 10.1016/S1003-6326(16)64387-X.
- [88] A. Edrisy and K. Farokhzadeh, “Plasma Nitriding of Titanium Alloys,” in *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*, InTech, 2016.
- [89] E. Santecchia, A. M. S. S. Hamouda, F. Musharavati, E. Zalnezhad, M. Cabibbo, and S. Spigarelli, “Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings,”

- Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 10349–10379, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.04.152.
- [90] A. Leyland and A. Matthews, “On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour,” *Wear*, vol. 246, no. 1–2, pp. 1–11, 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(00)00488-9.
- [91] J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, and H. Poláková, “Relationships between hardness, Young’s modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 154, no. 2–3, pp. 304–313, May 2002, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01714-5.
- [92] J. Kang *et al.*, “Tribological behavior of titanium alloy treated by nitriding and surface texturing composite technology,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 2, 2019, doi: 10.3390/ma12020301.
- [93] Danişman, D. Odabas, and M. Teber, “The Effect of Coatings on the Wear Behavior of Ti6Al4V Alloy Used in Biomedical Applications,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 295, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/295/1/012044.
- [94] M. Pfeiler, K. Kutschej, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, and M. Kathrein, “The influence of bias voltage on structure and mechanical/tribological properties of arc evaporated Ti-Al-V-N coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 4–7, pp. 1050–1054, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.07.045.
- [95] J. c. Caicedo, A. Guerrero, and W. Aperador, “Determination of multilayer effect evidence on metal carbon-nitride system,” *J. Alloys Compd.*, doi: S0925838819301598.
- [96] B. Wu *et al.*, “Tailoring of titanium thin film properties in high power pulsed magnetron sputtering,” *Vacuum*, vol. 150, pp. 144–154, 2018, doi: 10.1016/j.vacuum.2018.01.039.
- [97] J. Quinn, R. McFadden, C. W. Chan, and L. Carson, “Titanium for Orthopedic Applications: An Overview of Surface Modification to Improve Biocompatibility and Prevent Bacterial Biofilm Formation,” *iScience*, vol. 23, no. 11, p. 101745, 2020, doi: 10.1016/j.isci.2020.101745.
- [98] M. T. Mohammed, Z. A. Khan, and A. N. Siddiquee, “Surface Modifications of Titanium Materials for developing Corrosion Behavior in Human Body Environment: A Review,” *Procedia Mater. Sci.*, vol. 6, no. Icmpe, pp. 1610–1618, 2014, doi: 10.1016/j.mspro.2014.07.144.
- [99] M. Niinomi, “Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 30–42, 2008, doi: 10.1016/j.jmbbm.2007.07.001.
- [100] M. Niinomi *et al.*, “Corrosion wear fracture of new  $\beta$  type biomedical titanium alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 263, no. 2, pp. 193–199, 1999, doi: 10.1016/S0921-5093(98)01167-8.
- [101] M. Niinomi *et al.*, “Development of low rigidity  $\beta$ -type titanium alloy for biomedical applications,” *Mater. Trans.*, vol. 43, no. 12, pp. 2970–2977, 2002, doi: 10.2320/matertrans.43.2970.
- [102] R. A. Antunes and M. C. L. De Oliveira, “Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: Mechanisms and mitigation,” *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 3, pp. 937–962, 2012, doi: 10.1016/j.actbio.2011.09.012.
- [103] M. C. B. de Castro *et al.*, “The effect of plasma nitriding on the fatigue behavior of the Ti-6Al-4V alloy,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 3, pp. 1–12, 2019, doi:

- 10.3390/ma12030520.
- [104] K. Farokhzadeh and A. Edrissy, "Fatigue improvement in low temperature plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 620, pp. 435–444, 2015, doi: 10.1016/j.msea.2014.10.008.
- [105] A. L. Paschoal, E. C. Vanâncio, L. De Campos Franceschini Canale, O. L. Da Silva, D. Huerta-Vilca, and A. De Jesus Motheo, "Metallic biomaterials TiN-coated: Corrosion analysis and biocompatibility," *Artif. Organs*, vol. 27, no. 5, pp. 461–464, 2003, doi: 10.1046/j.1525-1594.2003.07241.x.
- [106] A. Shanaghi, S. Ghasemi, and P. K. Chu, "Improving of tribology properties of TiAl6V4 with nanostructured Ti/TiN-multilayered coating deposited by high-vacuum magnetron sputtering," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 124, no. 12, p. 0, 2018, doi: 10.1007/s00339-018-2221-1.
- [107] L. Y. S. De Oliveira, C. J. M. Siqueira, B. L. Fernandes, N. Kuromoto, and D. Reira, "Wear behavior of diamond-like carbon deposited on Ti6Al4V prepared with surface mechanical attrition treatment," *Mater. Res.*, vol. 22, no. 2, pp. 2–6, 2019, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2018-0568.
- [108] S. Liao *et al.*, "Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles against multidrug-resistant *Pseudomonas aeruginosa*," *Int. J. Nanomedicine*, vol. Volume 14, pp. 1469–1487, Feb. 2019, doi: 10.2147/IJN.S191340.
- [109] H. D. D. Mejía, A. M. A. M. Echavarría, G. Bejarano G., and G. Bejarano, "Influence of Ag-Cu nanoparticles on the microstructural and bactericidal properties of TiAlN(Ag,Cu) coatings for medical applications deposited by Direct Current (DC) magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 687, no. April, p. 137460, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.137460.
- [110] N. K. Manninen *et al.*, "Ag-Ti(C, N)-based coatings for biomedical applications: Influence of silver content on the structural properties," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 37, 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/37/375501.
- [111] M. Chen, E. Zhang, and L. Zhang, "Microstructure, mechanical properties, bio-corrosion properties and antibacterial properties of Ti-Ag sintered alloys," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 62, pp. 350–360, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.01.081.
- [112] J. A. Lenis, G. Bejarano, P. Rico, J. L. G. Ribelles, and F. J. Bolívar, "Development of multilayer Hydroxyapatite - Ag/TiN-Ti coatings deposited by radio frequency magnetron sputtering with potential application in the biomedical field," *Surf. Coatings Technol.*, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.097.
- [113] C. C. Tseng, J. H. Hsieh, W. Wu, S. Y. Chang, and C. L. Chang, "Emergence of Ag particles and their effects on the mechanical properties of TaN-Ag nanocomposite thin films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 24, pp. 9565–9570, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.04.033.
- [114] J. H. Hsieh, C. C. Tseng, Y. K. Chang, S. Y. Chang, and W. Wu, "Antibacterial behavior of TaN-Ag nanocomposite thin films with and without annealing," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 22–23, pp. 5586–5589, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.06.107.
- [115] J. Musil, P. Karvanková, and J. Kasl, "Hard and superhard Zr–Ni–N nanocomposite films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 139, no. 1, pp. 101–109, May 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)00989-6.
- [116] A. . Voevodin, J. . Hu, J. . Jones, T. . Fitz, and J. . Zabinski, "Growth and structural characterization of yttria-stabilized zirconia–gold nanocomposite films with improved

- toughness,” *Thin Solid Films*, vol. 401, no. 1–2, pp. 187–195, Dec. 2001, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01615-7.
- [117] C. P. Mulligan and D. Gall, “CrN-Ag self-lubricating hard coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1495–1500, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.063.
- [118] S. M. Aouadi *et al.*, “Tribological investigation of zirconium nitride/silver nanocomposite structures,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 1, pp. 418–422, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.135>.
- [119] A. M. Echavarría, J. A. Calderón, and G. Gilberto Bejarano, “Characterization of the structure and electrochemical behavior of Ag-TaN nanostructured composite coating for biomedical applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 345, no. March, pp. 1–12, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.04.012.
- [120] F. Knoop, C. G. Peters, and W. B. Emerson, “A sensitive pyramidal-diamond tool for indentation measurements,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934).*, vol. 23, no. 1, p. 39, 1939, doi: 10.6028/jres.023.022.
- [121] R. January, R. February, P. Electro-chemistry, and B. Blount, “The tension of metallic films deposited by electrolysis,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 82, no. 553, pp. 172–175, May 1909, doi: 10.1098/rspa.1909.0021.
- [122] N. Vidakis, A. Antoniadis, and N. Bilalis, “The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 143–144, no. 1, pp. 481–485, 2003, doi: 10.1016/S0924-0136(03)00300-5.
- [123] M. Pfeiler, K. Kutschej, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, and M. Kathrein, “The effect of increasing V content on structure, mechanical and tribological properties of arc evaporated Ti-Al-V-N coatings,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 502–506, 2009, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2008.06.008.
- [124] D. Gall, S. Kodambaka, M. A. Wall, I. Petrov, and J. E. Greene, “Pathways of atomistic processes on TiN(001) and (111) surfaces during film growth: An ab initio study,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 11, pp. 9086–9094, 2003, doi: 10.1063/1.1567797.
- [125] S. Kumar, S. R. Maity, and L. Patnaik, “Friction and tribological behavior of bare nitrided, TiAlN and AlCrN coated MDC-K hot work tool steel,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 11, pp. 17280–17294, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.015.
- [126] O. Çomaklı, “Improved structural, mechanical, corrosion and tribocorrosion properties of Ti45Nb alloys by TiN, TiAlN monolayers, and TiAlN/TiN multilayer ceramic films,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 3, pp. 4149–4156, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.292.
- [127] L. Incerti *et al.*, “Nanostructured self-lubricating CrN-Ag films deposited by PVD arc discharge and magnetron sputtering,” *Vacuum*, vol. 85, no. 12, pp. 1108–1113, 2011, doi: 10.1016/j.vacuum.2011.01.022.
- [128] J. H. H. Hsieh, T. H. H. Yeh, C. Li, S. Y. Y. Chang, C. H. H. Chiu, and C. T. T. Huang, “Mechanical properties and antibacterial behaviors of TaN–(Ag,Cu) nanocomposite thin films after annealing,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 228, no. SUPPL.1, pp. S116–S119, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.07.022.
- [129] J. C. Ding *et al.*, “Influence of Cu Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Cr-Cu-N Coatings,” *Scanning*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/6491279.
- [130] T. Suszko, W. Gulbiński, and J. Jagielski, “Mo2N/Cu thin films - the structure,

- mechanical and tribological properties,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 22-23 SPEC. ISS., pp. 6288–6292, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.041.
- [131] C. S. Pande and K. P. Cooper, “Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 6, pp. 689–706, 2009, doi: 10.1016/j.pmatsci.2009.03.008.
- [132] F. Lin, Y. Xia, and X. Feng, “Conductive and tribological properties of TiN-Ag composite coatings under grease lubrication,” *Friction*, vol. 9, no. 4, pp. 774–788, 2021, doi: 10.1007/s40544-020-0373-4.
- [133] R. J. White, “An historical overview of the use of silver in wound management,” *Br. J. Nurs.*, vol. 10, no. Sup4, pp. S3–S8, 2001, doi: 10.12968/bjon.2001.10.sup4.16079.
- [134] M. Sardela, *Practical materials characterization*. 2014.
- [135] R. Sood and D. S. Chopra, “Regulatory Approval of Silver Nanoparticles,” *Appl. Clin. Res. Clin. Trials Regul. Aff.*, vol. 5, no. 2, pp. 74–79, 2018, doi: 10.2174/2213476x05666180614121601.
- [136] H. Vik, K. J. Andersen, K. Julshamn, and K. Todnem, “Neuropathy Caused By Silver Absorption From Arthroplasty Cement,” *Lancet*, vol. 325, no. 8433, p. 872, 1985, doi: 10.1016/S0140-6736(85)92230-5.
- [137] L. Lemaitre, A. P. Van Petegem, and R. D’Hauwers, “[Comparative studies between various amalgams],” *Rev. Belge Med. Dent.*, vol. 33, no. 1, p. 21–34, 1978.
- [138] Lundeberg, “The Lancet,” *Asian Music*, vol. 14, no. 2, p. 190, 1983, doi: 10.2307/833939.
- [139] R. Khundkar, C. Malic, and T. Burge, “Use of Acticoat™ dressings in burns: What is the evidence?,” *Burns*, vol. 36, no. 6, pp. 751–758, 2010, doi: 10.1016/j.burns.2009.04.008.
- [140] E. Sudmann *et al.*, “Systemic and local silver accumulation after total hip replacement using silver-impregnated bone cement,” *Med. Prog. Technol.*, vol. 20, no. 3–4, p. 179–184, 1994.
- [141] J. O. K. Q.L. Feng, J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, T.M. Kim, “a Mechanistic Study of the Antibacterial Effect of Silver Ions on Ecoli and S Aureus.Pdf,” *J. Biomed. Mater. Res.*, p. 662, 2000.
- [142] J. Z. Shen, *Advanced Ceramics for Dentistry*. 2014.
- [143] A. Han, J. K. H. Tsoi, F. P. Rodrigues, J. G. Leprince, and W. M. Palin, “Bacterial adhesion mechanisms on dental implant surfaces and the influencing factors,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 69, pp. 58–71, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2016.03.022.
- [144] Y. Abdalla, “Value based healthcare: Maximizing efficacy and managing risk with spinal implant technology,” *Interdiscip. Neurosurg. Adv. Tech. Case Manag.*, vol. 22, no. June, p. 100810, 2020, doi: 10.1016/j.inat.2020.100810.
- [145] Y. P. Acklin, A. F. Widmer, R. M. Renner, R. Frei, and T. Gross, “Unexpectedly increased rate of surgical site infections following implant surgery for hip fractures: Problem solution with the bundle approach,” *Injury*, vol. 42, no. 2, pp. 209–216, 2011, doi: 10.1016/j.injury.2010.09.039.
- [146] F. J. Gómez-Romero, M. Fernández-Prada, and J. F. Navarro-Gracia, “Prevención de la infección de sitio quirúrgico: análisis y revisión narrativa de las guías de práctica clínica,” *Cir. Esp.*, vol. 95, no. 9, pp. 490–502, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.ciresp.2017.09.004.
- [147] B. Moretti *et al.*, “Peripheral neuropathy after hip replacement failure: Is vanadium the culprit?,” *Lancet*, vol. 379, no. 9826, p. 1676, 2012, doi: 10.1016/S0140-

6736(12)60273-6.

- [148] M. Kumar, R. Kumar, and S. Kumar, "Coatings on orthopedic implants to overcome present problems and challenges: A focused review," *Mater. Today Proc.*, vol. 45, pp. 5269–5276, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.01.831.
- [149] R. P. Van Hove, I. N. Sierevelt, B. J. Van Royen, and P. A. Nolte, "Titanium-Nitride Coating of Orthopaedic Implants: A Review of the Literature," *Biomed Res. Int.*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/485975.
- [150] R. Bahi, C. Nouveau, N. E. Beliardouh, C. E. Ramoul, S. Meddah, and O. Ghelloudj, "Surface performances of Ti-6Al-4V substrates coated PVD multilayered films in biological environments," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 385, no. July 2019, p. 125412, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125412.
- [151] C. C. Chien, K. T. Liu, J. G. Duh, K. W. Chang, and K. H. Chung, "Effect of nitride film coatings on cell compatibility," *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 986–993, 2008, doi: 10.1016/j.dental.2007.11.020.
- [152] S. M. Marques *et al.*, "MC3T3-E1 Cell Response to Ti<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub> and Ag-TiN<sub>x</sub> Electrodes Deposited on Piezoelectric Poly(vinylidene fluoride) Substrates for Sensor Applications," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 6, pp. 4199–4207, 2016, doi: 10.1021/acsami.5b11922.
- [153] Y. Jiang, Y. J. Yin, X. C. Zha, X. Q. Dou, and C. L. Feng, "Wettability regulated gram-negative bacterial adhesion on biomimetic hierarchical structures," *Chinese Chem. Lett.*, vol. 28, no. 4, pp. 813–817, 2017, doi: 10.1016/j.ccllet.2016.08.002.
- [154] J. RubenMorones-Ramirez, J. A. Winkler, C. S. Spina, and J. J. Collins, "Silver enhances antibiotic activity against gram-negative bacteria," *Sci. Transl. Med.*, vol. 5, no. 190, 2013, doi: 10.1126/scitranslmed.3006276.