

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN
DE PELÍCULAS DE TiN SOBRE ACERO H13 OBTENIDAS POR
EVAPORACIÓN CATÓDICA DE PLASMA**

LAURA LARA ORTIZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2011**

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN
DE PELÍCULAS DE TIN SOBRE ACERO H13 OBTENIDAS POR
EVAPORACIÓN CATÓDICA DE PLASMA**

LAURA LARA ORTIZ

**TRABAJO DE GRADO
PARA OPTAR AL TÍTULO DE FÍSICA**

**Director
Ph.D ARTURO PLATA GOMEZ.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2011**

A mi nonis Maria Luisa (q.e.p.d)

A mi papi Lewis Lara, mi 'mompirris'

'El día es Hoy'

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Arturo Plata Gómez.

Al Dr. Piotr Tsygankov

A Martha y Luz Dary.

A mi mami.

A mis hermanos Sergio, Lupita y Manuel.

A mis compañeros durante la carrera, Elber, Anyela, Rafa, Alfredo, Carolina, Carlos, Laura Ch, Fredy R, Freddy P y Johana.

A todos los miembros del Grupo de Óptica y Tratamiento de Señales –GOTS, en especial a Carlos Osorio, Vladimir, Cristian Ariza, Lina G y Martin.

A mis amigos, Liliana, Cesar y Rubén.

A la Universidad Industrial de Santander, UIS.

A COLCIENCIAS, Gobernación de Santander, Ecopetrol, SENA, FORCOL, Laboratorio de Física y Tecnología del plasma de la Universidad Industrial de Santander.

Gracias a todos por su colaboración, consejos, apoyo y acompañamiento durante todo este largo camino.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEÓRICO	18
1.1 RECUBRIMIENTOS DUROS	18
1.1.1 PVD	18
1.1.1.1 Evaporación por arco catódico	19
1.2 CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS	20
1.3. PROPIEDADES DEL TITANIO (Ti), NITRURO DE TITANIO (TiN) Y ACERO H13	25
1.3.1 Titanio (Ti)	25
1.3.2 Nitruro de Titanio (TiN)	26
1.3.3 Acero H13	29
1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	30
1.4.1 Microscopia de Fuerza Atómica - AFM	30
1.4.2 Difracción de rayos X (DRX)	32
1.5 PROPIEDADES MECÁNICAS	33
1.5.1 Microindentación	34
1.5.2 Nanoindentación	35
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	40
2.1 PREPARACION DEL SUSTRATO	40
2.2 PROCESO DE DEPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS	40
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	43
2.3.1 Microscopia de fuerza atómica (AFM)	43
2.3.2 Microindentación	44
2.3.3 Nanoindentación	45
2.3.4 Difracción de rayos X – DRX	46
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	47
3.1 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA	47

3.2 CARACTERIZACIÓN PROPIEDADES MECÁNICAS	50
3.2.1 Microindentación	51
3.2.2 Nanoindentación	52
3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	57
3.3.1 Coeficiente de textura cristalográfica.	59
CONCLUSIONES	61
REFERENCIAS	62
BIBLIOGRAFÍA	67

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de la cámara de un sistema de evaporación por arco	20
Figura 2. Etapas iniciales del crecimiento de películas delgadas mediante técnicas de fase vapor.	21
Figura. 3. Esquema de los modelos de crecimiento, a) Modelo de Volmer- Weber, b) Modelo de Frank Var der Merwe c) Modelo de Stranski-Krastanov	23
Figura 4. Modelo de zonas de crecimiento a) Modelo de Movchan y Demchisin, b) Modelo de Thornton c) Modelo de Messier	24
Figura 5. Diagrama de fase del sistema TiN	27
Figura 6. Esquema básico de un AFM. 1. laser, 2. espejo, 3.fotodetector, 4.amplificador, 5.registro, 6 muestra, 7. punta (sonda de barrido),8.cantilever	31
Figura 7. Ley de bragg	32
Figura 8. Ensayo de indentación estática Vickers	34
Figura 9. Cambio del perfil de la superficie producida por una indentación durante y después de la aplicación de la carga.	35
Figura 10.Curva carga P vs. h producida por nanoindentación.	37
Figura 11. Reactor MOSMET	41
Figura 12. a) Muestra de acero H13 sin recubrir. b) Muestra de acero H13 recubierta con TiN a 450°C.	43
Figura 13. Microscopio de Fuerza Atomica – AFM	43
Figura 14. Equipo de microindentación	44
Figura 15. a) Equipo de nanoindentación b) Punta del naoindentador c) Imagen AFM de la huella dejada por una punta Berkovich sobre película de TiN.	45
Figura 16. Imágenes de la morfología superficial de películas de TiN sobre acero H13 a) acero H13, b) TiN 350°C, c) TiN 425°C, d) TiN 450°C, e) TiN 475°C.	47
Figura 17. Secciones del área elegida para pruebas de rugosidad.	48
Figura 18. Perfil para medir el tamaño del grano a) Ancho. b) Largo	49

Figura 19. Huellas de microindentación para la película de TiN crecida a 350°C a) Carga de 1500g b) Carga de 1300g	51
Figura 20. Curva carga-profundidad de la muestra de TiN 450°C-carga aplicada de 13mN.	53
Figura 21. a) Dureza vs Penetración para una temperatura de sustrato de 475°C b) Modulo de Young vs Penetración para una temperatura del sustrato de 475°C.	54
Figura 22. a) Dureza vs Penetración para una temperatura de sustrato de 450°C b) Módulo de Young vs Penetración para una temperatura del sustrato de 450°C.	55
Figura 23. a) Dureza vs Penetración para una temperatura de sustrato de 350°C b) Módulo de Young vs Penetración para una temperatura del sustrato de 350°C.	55
Figura 24. a) Dureza vs Penetración para una temperatura de sustrato de 425°C b) Modulo de Young vs Penetración para una temperatura del sustrato de 425°C.	56
Figura 25. a) Dureza vs Temperatura del sustrato b) Modulo de Young vs Temperatura del sustrato	57
Figura 26. Patrones de difracción para la película de TiN en función de la temperatura del sustrato.	58
Figura 27. Coeficiente de textura cristalográfica en las direcciones (111) y (200) para las películas de TiN en función de la temperatura del sustrato.	59

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades físicas del titanio.	25
Tabla 2. Propiedades físicas del TiN.	26
Tabla 3. Durezas de los nitruros de los metales de transición del grupo IV y V	28
Tabla 4. Composición química del acero H13.	29
Tabla 5. Rango de Escalas para las técnicas de indentación	33
Tabla 6. Parámetros de deposición de las películas de TiN.	42
Tabla 7. Parámetros para pruebas XDR.	46
Tabla 8. Rugosidad cuadrática media RMS y tamaño de grano para las películas de TiN crecidas a diferentes temperaturas del sustrato.	50
Tabla 9. Microdureza Vickers Hv de las películas de TiN crecidas a diferentes temperaturas del sustrato	51

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. ESPECIFICACIONES DE LOS EQUIPOS	71

RESUMEN

TITULO: EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE TiN SOBRE ACERO H13 OBTENIDAS POR EVAPORACIÓN CATÓDICA DE PLASMA¹.

AUTOR: LARA ORTIZ LAURA².

PALABRAS CLAVES: Películas de TiN, Temperatura, Nanoindentación, AFM.

DESCRIPCION:

En el presente trabajo se muestran los resultados del estudio de películas de Nitruro de Titanio TiN, crecidas sobre sustratos de acero H13 por medio de la técnica de evaporación catódica de arco, variando la temperatura del sustrato en un rango entre 350°C y 475°C. Las técnicas empleadas para la caracterización de las propiedades mecánicas y morfológicas de los recubrimientos fueron microscopia de fuerza atómica (AFM), difracción de rayos (XDR) y pruebas de microindentación y nanoindentación. La caracterización de las propiedades morfológicas como rugosidad cuadrática media (rms) y tamaño de grano se realizó mediante técnicas de microscopia de fuerza atómica (AFM). La estructura cristalina, las orientaciones preferenciales y coeficiente de textura cristalográfica se analizó por difracción de rayos (XRD) finalmente se llevaron a cabo pruebas de microindentación y nanoindentación para estudiar las propiedades mecánicas como dureza y modulo de Young adquiridas por las muestras después de ser recubiertas.

Los resultados muestran que el incremento de la temperatura del sustrato para las películas de TiN mejora las propiedades mecánicas finales, las pruebas de dureza realizadas mostraron que la película crecida a una temperatura del sustrato de 450°C fue la que presento una mayor dureza, los análisis de los patrones de difracción de rayos X muestran una orientación preferencial en el plano (111) esta orientación también favorece el mejoramiento de las propiedades mecánicas.

¹ Proyecto de Grado

² Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: PhD. Arturo Plata Gómez.

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF TEMPERATURE ON THE DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF TiN FILMS ON STEEL H13 OBTAINED BY CATHODE PLASMA EVAPORATION³.

AUTHOR: LARA ORTIZ LAURA⁴.

KEY WORDS: TiN Films, Temperature, Nanoindentation, AFM.

DESCRIPTION:

In this work, we present the results of the study of titanium nitride (TiN) films grown on H13 steel substrates using the technique of cathodic arc evaporation by varying the substrate temperature in a range between 350°C and 475°C. The techniques used to characterize the mechanical and morphological properties of the coatings were atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), microhardness testing and nanoindentation. The characterization of the morphological properties such as roughness mean square (rms) and grain size was made using techniques of atomic force microscopy (AFM). The crystal structure, preferential orientations and crystallographic texture coefficient was analyzed by x-ray diffraction (XRD) finally microhardness and nanoindentation tests were made to study the mechanical properties such as hardness and Young's modulus acquired by the samples after being coated.

The results show that increasing the substrate temperature for TiN films improves the final mechanical properties, hardness tests carried out showed that the film grown at a substrate temperature of 450°C was the one that had a higher hardness, analysis of patterns of X-ray diffraction show a preferential orientation in the plane (111) this plane also improve the mechanical properties.

³ Degree Project

⁴ Faculty of Sciences. School of Physics. Director: PhD. Arturo Plata Gómez.

INTRODUCCIÓN

Los problemas que se presentan en el sector industrial en cuanto al mantenimiento y vida útil de las herramientas de corte y piezas de maquinaria, se observan principalmente en la superficie, ya que es la zona que hace contacto con el medio exterior. La solución a estos problemas se encuentra en la implementación de diferentes procesos para el mejoramiento de las propiedades del material ya sea mediante la modificación de la superficie ya existente como es el caso de la implantación iónica o la aportación de una capa de un nuevo material sobre la superficie original.

El uso de recubrimientos duros permite mejorar las propiedades del material brindando nuevas características y logrando así aumentar la vida útil de las herramientas. Uno de los métodos más utilizados en la actualidad para los recubrimientos de herramientas de corte y piezas de maquinaria es el recubrimiento de Nitruro de Titanio (TiN) preparado por el método de PVD (*Physical Vapor Deposition*) es decir Deposición Física de Vapor, esto debido a que el TiN es un material que presenta alta dureza, buena resistencia al desgaste, un alto punto de fusión y buena resistencia química, así como también presenta un brillante color oro que lo hace llamativo para aplicaciones decorativas [1].

La deposición física en fase de vapor (PVD) consiste en la evaporación al vacío de un material llamado blanco que luego se transporta, deposita y condensa sobre la pieza de interés (sustrato) [2]; dentro de esta técnica se encuentra la evaporación por arco catódico, en la cual una intensa descarga eléctrica en forma de arco eléctrico en vacío recorre la superficie del metal a evaporar (cátodo), estos iones son proyectados sobre la pieza a recubrir por acción de la diferencia de potencial existente entre las piezas y la cámara del reactor [3]. Estos recubrimientos se realizan en cámaras de alto vacío (10^{-6} Torr) y requieren temperaturas de proceso

entre 400°C y 600°C obteniéndose como resultado capas finas en el rango de unos pocos nanómetros hasta unas cuantas micras.

Estos procesos son extraordinariamente sensibles al grado de limpieza de las superficies y a distintos parámetros, como temperatura del sustrato, presiones parciales del gas residual y grado de ionización del material evaporado, dando como resultado que los cambios en las condiciones de deposición afecten directamente las propiedades finales de los recubrimientos [4-5].

Para la caracterización de las propiedades morfológicas de los recubrimientos duros en donde se encuentran capas con espesores de cientos de nanómetros, los equipos instrumentales como el microscopio de fuerza atómica (*AFM*) permite obtener información sobre las características físicas de la superficie a estudiar, este basa su funcionamiento en una punta la cual realiza un barrido a distancias atómicas sobre la muestra, del cual se obtienen imágenes a escala de nanómetros, a partir de las deflexiones que surgen del contacto cercano entre la punta y la superficie de la muestra.

La técnica de difracción de rayos X (XDR) permite analizar estructuralmente las películas de TiN, determinando así las fases presentes, proporción relativa de las mismas, orientaciones cristalinas, tensiones residuales y micro deformaciones [6].

Las propiedades mecánicas como dureza, módulo de Young y tenacidad a la fractura de los recubrimientos duros se pueden determinar por medio de la técnicas de indentación, en donde el material a estudiar es sometido a una deformación controlada con ayuda de un indentador fabricado de un material más duro del cual se conocen tales propiedades [7].

En el primer capítulo se muestran los conceptos básicos sobre los procesos de deposición física en fase Vapor PVD haciendo énfasis en la técnica de

evaporación por arco catódico, la cual fue empleada para la creación de las películas del presente trabajo, también se presentan las propiedades básicas de los elementos utilizados y por último las técnicas de caracterización utilizadas, el segundo capítulo describe el proceso experimental, equipos y materiales empleados para la obtención y caracterización de las películas de TiN, finalmente en el tercer capítulo se analizan los resultados obtenidos por la influencia de la temperatura en el proceso de deposición, mediante AFM para la determinación de las propiedades morfológicas, XDR para las propiedades estructurales, y por último la caracterización de las propiedades mecánicas como dureza y módulo de Young mediante pruebas de indentación.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 RECUBRIMIENTOS DUROS

Los recubrimientos duros son actualmente la solución a los problemas de desgaste a los que son sometidas las herramientas de tipo industrial. Con este tipo de recubrimientos se logran obtener propiedades físicas y químicas que se necesitan implementar o mejorar en el material base de las herramientas. Los materiales más acostumbrados a usar como recubrimientos son los carburos, óxidos, boruros y nitruros.

Así mismo se busca optimizar diferentes procesos que sean factibles económicamente y productivos a nivel industrial, entre estos procesos se encuentran los procesos de deposición física de vapor PVD por sus siglas en inglés *Physical Vapor Deposition*.

1.1.1 PVD

Un proceso PVD consiste en la evaporación en vacío de un material llamado blanco que luego se transporta, deposita y condensa sobre la pieza de interés (sustrato), dado que el transporte de las especies se realiza por medios físicos, es necesario un alto vacío (10^{-6} torr) para que el camino libre medio de los átomos y moléculas supere la distancia blanco – sustrato [8], las temperaturas requeridas en este proceso pueden variar entre medias (400 °C) o bajas (< 200 °C) con el fin de obtener capas finas (10µm) o muy finas (< 1µm) de composición controlable [3].

Si se desea realizar la deposición de un material elemental, el gas utilizado en la evaporación puede ser un gas inerte como el argón; por otra parte si se desea realizar una deposición reactiva, es decir una deposición de un material

compuesto, se utiliza un gas reactivo por ejemplo el nitrógeno para la formación de nitruro de titanio TiN.

Dentro de los procesos básicos y tradicionales de deposición por PVD se destacan Pulverización catódica (*Sputtering*), Evaporación por haz de electrones (*E-beam*), y evaporación por arco catódico.

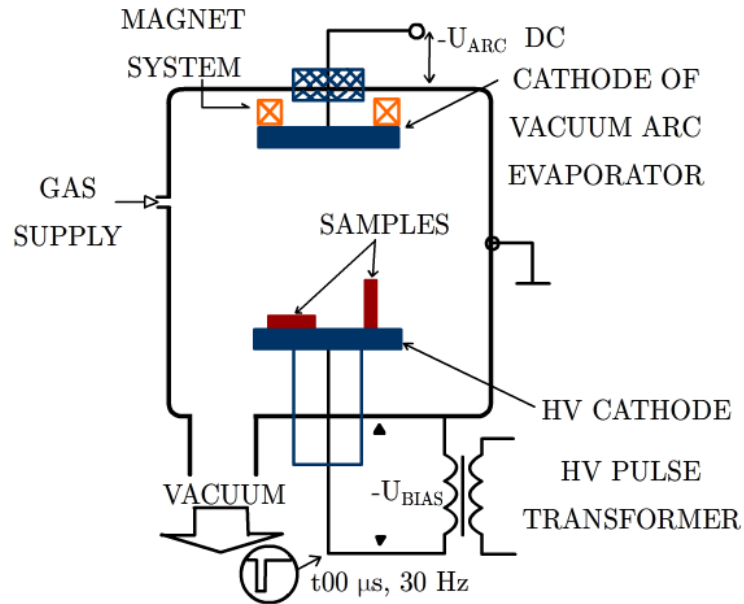
1.1.1.1 Evaporación por arco catódico

El arco eléctrico puede ser definido como una descarga eléctrica entre dos electrodos en un gas o vapor que tiene una caída de voltaje en el cátodo del orden de la mínima ionización o potencial de excitación mínimo del gas o vapor. El arco es una descarga autosostenida capaz de soportar grandes corrientes suministrando su propio mecanismo de emisión electrónica desde el electrodo negativo [9].

Los sistemas de recubrimientos basados en arcos en vacío se pueden describir por tres atributos básicos: duración del pulso, electrodo donde el vapor metálico es producido y filtrado de partículas.

La duración del pulso se divide comúnmente en dos tipos dependiendo de la fuente de potencia del arco: pulsada si la fuente de potencia es un banco de capacitores, esta descarga eléctrica puede tomar unos cuantos milisegundos o menos, y se nombra continua cuando el arco es sostenido por una fuente de corriente DC [5-8].

Figura 1. Esquema de la cámara de un sistema de evaporación por arco



Fuente: Informe final, proyecto 321 de 2005, Grupo de Física y tecnología del plasma, Universidad Industrial de Santander.

1.2 CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS

El crecimiento de películas delgadas mediante procesos de PVD se forma a través de diferentes etapas como son la llegada de átomos a la superficie, adsorción y posterior difusión superficial, nucleación, y finalmente la formación de nuevas capas (Figura 2) [11].

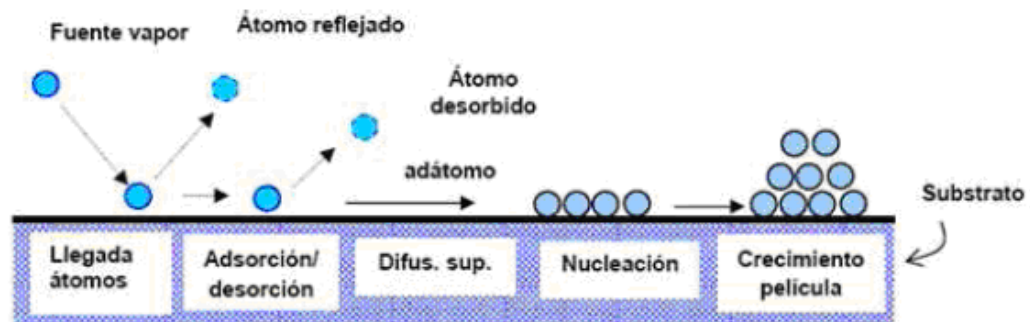
Durante la formación de películas mediante procesos de PVD existen factores asociados al diseño del reactor de plasma, variables de control del proceso y del sustrato que se relacionan con el crecimiento y las principales propiedades de los recubrimientos duros, dentro de estas variables se encuentran:

- Las condiciones de la superficie del sustrato: como es la morfología de la superficie (rugosidad, inclusiones), química de la superficie (composición de la

superficie, contaminantes), defectos superficiales, desgasificación, sitios de nucleación preferenciales y estabilidad de la superficie.

- Detalles de los procesos de deposición y geometría del sistema: La distribución del ángulo de incidencia, la temperatura del sustrato, velocidad de deposición, contaminación gaseosa y bombardeo simultáneo de partículas.
- Detalles del crecimiento de la película sobre la superficie del sustrato: como la movilidad en la superficie de los adátomos depositados, nucleación, generación de defectos interfaciales, ingreso de energía a la película en crecimiento, morfología del crecimiento de la película, gas atrapado, reacción con el ambiente de deposición (incluyendo los procesos de deposición reactiva), cambios en la película y propiedades interfaciales durante la deposición.
- Procesos de post-deposición y reacciones: ej. Reacción de la superficie de la película con el ambiente, corrosión, degradación interfacial, deformación de superficies blandas [10].

Figura 2. Etapas iniciales del crecimiento de películas delgadas mediante técnicas de fase vapor.

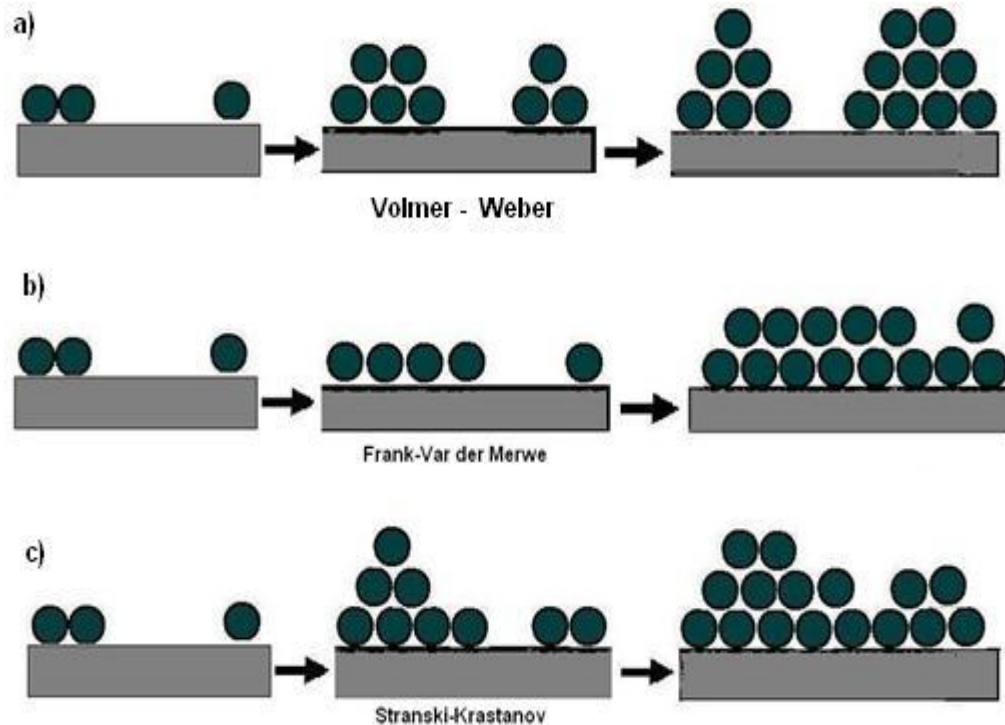


Fuente: MUNOZ ACOSTA, Miguel Armando, Efecto de los parámetros del proceso en las propiedades del Nitruro de Circonio depositado por Magnetron Sputtering reactivo. Pag 37. 2007.

El crecimiento de las películas comienza con una pulverización de partículas que llegan a la superficie del sustrato y son físicamente absorbidas. Debido a que estas partículas no están en equilibrio termodinámico con el sustrato, pueden interactuar con otras especies y su movilidad depende de la energía de enlace de los átomos con el sustrato y la temperatura del mismo. La movilidad de los átomos en la superficie se hace mayor a altas temperaturas del sustrato y bajas energías de enlace, produciendo mayores conglomeraciones. Estas conglomeraciones de partículas que se forman no son termodinámicamente estables y por lo tanto serán liberados por la superficie del sustrato en cambio los conglomerados termodinámicamente estables superan la barrera de la nucleación y empiezan a crecer. Debido a la difusión de átomos, el crecimiento de núcleos en la superficie del sustrato se produce hasta que las islas son lo suficientemente grandes para que exista coalescencia y el recubrimiento comience a crecer de manera vertical, por la llegada de nuevas especies ya pulverizadas. Dependiendo de las condiciones de deposición, existen tres modos básicos de crecimiento (Figura 3).

El crecimiento de películas por coalescencia de islas es conocido como el modo de crecimiento por isla o modo Volmer-Weber (fig. 3a). El modo de crecimiento Volmer-Weber se da cuando la fuerza de atracción entre los átomos pulverizados es más fuerte entre ellos que la que sostienen con el propio sustrato, esto se puede observar en el crecimiento de películas metálicas. Las películas que crecen capa por capa se conoce como el modo de crecimiento capa por capa o modo Frank-van der Merwe. (fig 3b) Este modo de crecimiento ocurre cuando las desigualdades en la red son pequeñas y la energía de enlace entre los átomos pulverizados es igual o menor que la energía de enlace de los átomos pulverizados con el sustrato. Aquellas películas que crecen por una mezcla de los dos, se denomina modo de crecimiento capa más isla o modo Stranski-Krastanov(fig 3c). [6-8]

Figura. 3. Esquema de los modelos de crecimiento, a) Modelo de Volmer- Weber, b) Modelo de Frank Var der Merwe c) Modelo de Stranski-Krastanov



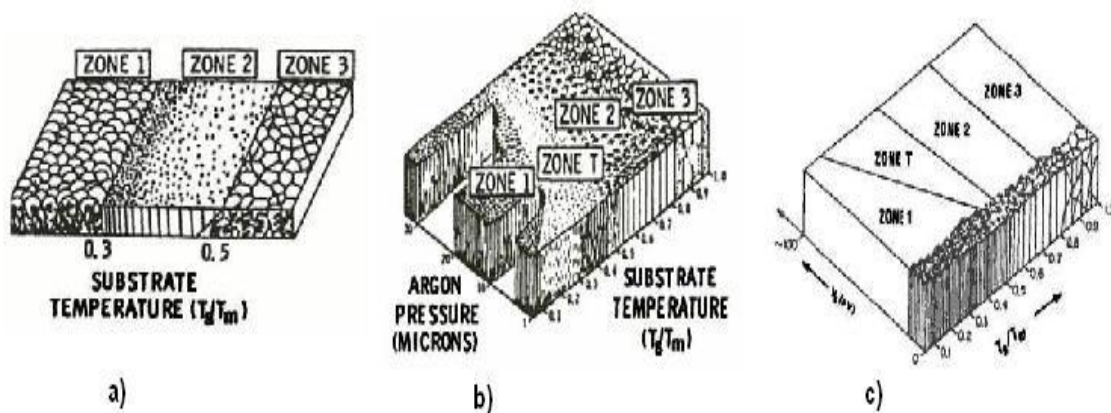
Fuente: AUTOR

Diferentes modelos han sido propuestos para describir la evolución de la microestructura de la película con diversas condiciones de deposición, A.B. Movchan y A.V. Demchishin desarrollaron un modelo de microestructura para las capas obtenidas por evaporación a diferentes valores del cociente entre temperatura del sustrato T y la temperatura de fusión del material depositado T_f . A esta cantidad T/T_f se denomina temperatura normalizada. El modelo MD considera tres zonas de microestructura con características bien definidas (figura 4a). La zona I fue identificada como la zona de baja temperatura para regiones donde $T/T_f < 0.3$, en esta zona la microestructura consiste en granos columnares de forma geométrica parecida a un cono con el vértice hacia el sustrato, separada

por fronteras ahuecadas, esta morfología se debe a la baja movilidad de los átomos. La Zona II ($0.3 < T/T_f < 0.45$) es caracterizada por una estructura granular lisa, con fronteras bien definidas, densas y una superficie suave y finalmente en la Zona III ($T/T_f > 0.45$) debido a que se presenta mayor difusión y movilidad de los átomos los granos son equiaxiales y forman una superficie brillante. [8-12-13].

Basado en el modelo desarrollado por Movchan y Demchisin, Thornton modificó este modelo con base en el estudio de la incidencia de la presión del gas en un proceso de *sputtering*, sugiriendo la presencia de otra zona de microestructura correspondiente a la transición entre las zonas I y II llamada zona T o zona de transición, esta región se caracteriza por estar compuesta de granos fibrosos (figura 4b). Así mismo Messier coincidió con el modelo de Thornton (figura 4c), al observar el efecto de un voltaje de polarización (bias negativo) aplicado al sustrato. Este voltaje induce movilidad en los átomos que llegan al sustrato por efecto del bombardeo iónico. [6-8-11]

Figura 4. Modelo de zonas de crecimiento a) Modelo de Movchan y Demchisin, b) Modelo de Thornton c) Modelo de Messier



Fuente: BUNSHAHN rointain, Handbook of hard coatings, deposition technologies, proprieties and applications. Noyes publications. 118-120, 2001.

1.3. PROPIEDADES DEL TITANIO (Ti), NITRURO DE TITANIO (TiN) Y ACERO H13

1.3.1 Titanio (Ti)

El titanio es considerado actualmente uno de los metales más importantes en la industria, este elemento fue descubierto en Inglaterra por W. Gregor en 1790, pero fue el químico alemán M. Klaproth en 1795 quien le dio su nombre en honor a los primeros hijos de la tierra, "los titanes". Químicamente el titanio es un elemento de transición que se ubica en el grupo IV y periodo 4 de la tabla periódica de Mendeleef. Algunas de sus propiedades básicas físicas se muestran en la tabla 1 [14].

Tabla 1. Propiedades físicas del titanio.

Numero Atómico	22
Peso Atómico	47,90 g/mol
Radio Covalente	1,32Å
Primer Potencial de ionización	6,83eV
Punto de fusión	1668° C
Punto de ebullición	3260°C
Estructura cristalina	σ (HCP) para $T < 882^{\circ}\text{C}$ β (BCC) para $T > 882^{\circ}\text{C}$
Parámetros de red cristalina	σ $a=2,95\text{Å}$ $c=4,68\text{Å}$ β $a=328\text{Å}$
Temperatura de transición σ - β	882,5°C
Densidad	4,54g/cm ³
Capacidad Calorífica	523J/kg° C
Conductividad Térmica	19,2 W/m° C

Coefficiente de expansión térmica	$8,41 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Modulo de Elasticidad	105 GPa

Fuente: LIU Xuanyong, CHU Paul, DING Chuanxian, Surface modification of titanium.titanium alloys, and relateed materials for biomedical aplications, Materials Science and engineering R 47, 2004 , 49-121.

El titanio presenta una alta resistencia a la corrosión, en su estructura electrónica presenta una capa *d* incompleta, que le permite formar soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales como el carbón y el nitrógeno [1].

1.3.2 Nitruro de Titanio (TiN)

El nitruro de titanio TiN es un material que posee buena resistencia química, resistencia al desgaste con un alto punto de fusión y una alta dureza. Es por esto que es un material con múltiples aplicaciones en forma de recubrimiento en herramientas de corte y piezas de maquinaria del sector industrial. En la tabla 2 se presentan las características del TiN.

Tabla 2. Propiedades físicas del TiN.

Estructura y parámetro de red	FCC(NaCl),a=0,424
Grupo espacial	Fm3m
Peso Molecular	64,95g/mol
color	Dorado
Punto de fusión	2950°C
Temperatura de Debay	636°K
Calor especifico(Cp)	33,74J/°Kmol
Calor de formación(-ΔH) a 298K	338M/g-atom
Conductividad térmica	19,2W/m°C
Expansión térmica	$9,35 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Resistividad eléctrica	$20 \pm 10 \mu\Omega\text{cm}$
Constante de Hall	$-0,7 \pm 0,2 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{A.s}$
Susceptibilidad magnética	$+38 \times 10^{-6} \text{emu/mol}$
Resistencia a la oxidación	En aire aproximadamente 800°C
Dureza (Gpa)	27,7-32,4
Modulo de young	450Gpa
Densidad	5,4 g/cc

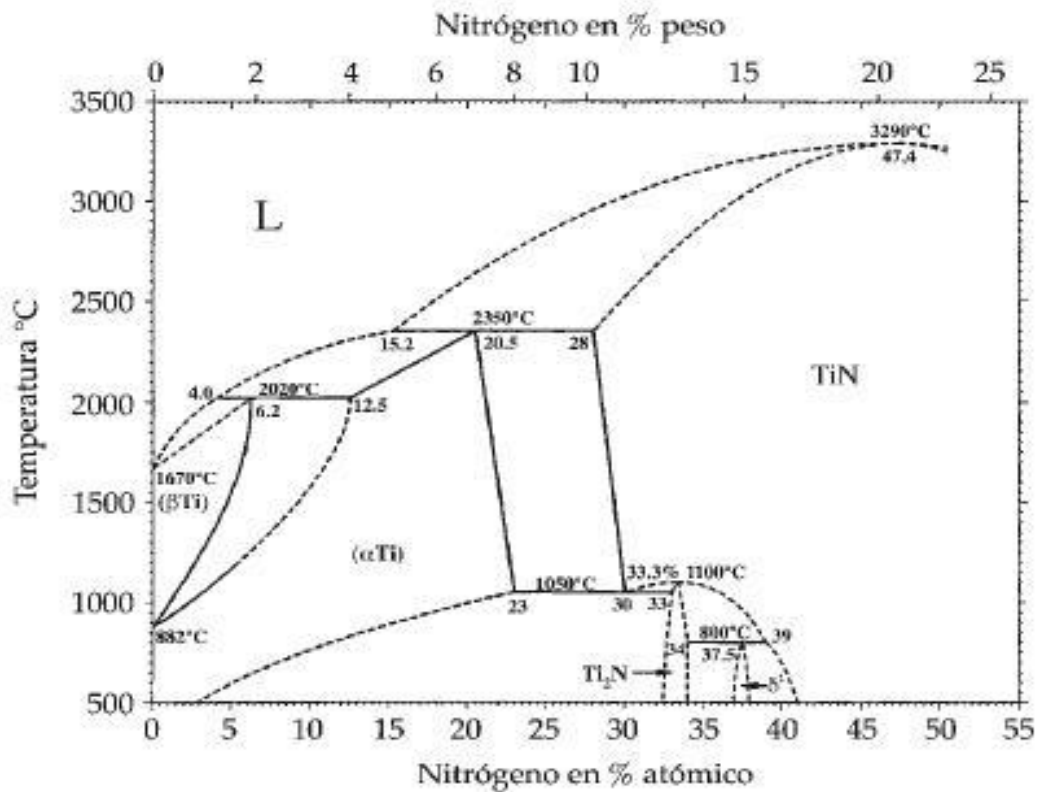
Parámetro de red	4,244Å
Coeficiente de fricción	0,35-0,6
Estructura cristalina	FCC

Fuente: DE LA ROCHE, Jhonattan, Influencia del espesor de la intercapa en las propiedades del nitruro de titanio producido por magnetron sputtering DC, pag 52, 2010.

La figura 5 muestra el diagrama de fase del TiN , estas fases solidas en equilibrio son: [1]

- La solución sólida terminal hcp, α -Ti
- La solución sólida terminal bcc, β -Ti
- El nitruro tetragonal Ti_2N
- El nitruro fcc, σ -TiN
- El nitruro bct, (bulk Centered Tetragonal) σ' -TiN

Figura 5. Diagrama de fase del sistema TiN



Fuente RODRÍGUEZ D, MANERO J.M, GIL F.J, PLANELL J.A, Caracterización de la capa formada por nitruración gaseosa del titanio a alta temperatura, Bol. Soc. Esp.Ceram. Vidrio, 39 p. 301-304(2000).

Dentro de los nitruros de los metales de transición (grupos IV y V de la tabla periodica) el nitruro de titanio es el que presenta una mayor dureza como se observa en la tabla 3, así mismo se observa los módulos de elasticidad de los nitruros de metales del grupo IV y V de los metales de transición en donde el TiN presenta un módulo mas bajo, indicando que entre estos materiales es el menos frágil, estas propiedades dependen del método y de las variables de deposición como temperatura, voltaje bias y presión [15].

Tabla 3. Durezas de los nitruros de los metales de transición del grupo IV y V

Compuesto	Dureza Vickers (GPa)	Modulo de Elasticidad (GPa)
TiN	18-21	251
ZrN	15,8	397
HfN	16,3	-
VN	14,2	357
NbN	13,3	493
TaN	11	-

Fuente: [15]

La deposición de películas de nitruro de titanio por evaporación de arco se lleva a cabo evaporando un cátodo de titanio puro en presencia de una alta presión parcial de nitrógeno. Durante este proceso, es posible controlar distintas variables como: la temperatura del sustrato, el bias del sustrato y la presión parcial del nitrógeno; el manejo apropiado de estas variables puede optimizar las propiedades mecánicas de las películas de TiN [10].

1.3.3 Acero H13

El acero H13 es un acero tipo cromo-molibdeno con vanadio, muy popular para el uso general de trabajo en caliente. Presenta buen balance a la tenacidad, buena resistencia al desgaste y buena dureza a alta temperatura. Es empleado para fabricar matrices para forjado, extursion y fundición a presión. Su composición química según la norma AISI-SAE se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Composición química del acero H13.

C	Si	Mn	P máx.	S máx.	Cr	V	Mo
0,32 - 0,45	0,80-1,20	0,20 - 0,50	0,030	0,030	4,75 - 5,50	0,80 - 1,20	1,10 - 1,75

Fuente: <http://www.acerospalmexico.com.mx/h13.htm>

Entre sus propiedades físicas se destaca su modulo de elasticidad de 207GPa, una densidad de 7750kg/m³ y una dureza de 46HRC [16].

1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización se define como la forma de determinar algunas características o propiedades de un material en una forma definida y reproducible. La caracterización de una película o un recubrimiento, permite determinar los efectos del proceso de deposición en las propiedades del material con el fin de establecer los parámetros límites para lograr que el proceso sea reproducible nuevamente.

Las propiedades de las películas dependen de dos factores importantes como; Propiedades químicas y morfológicas del sustrato, y las Técnicas y parámetros en el proceso de deposición.

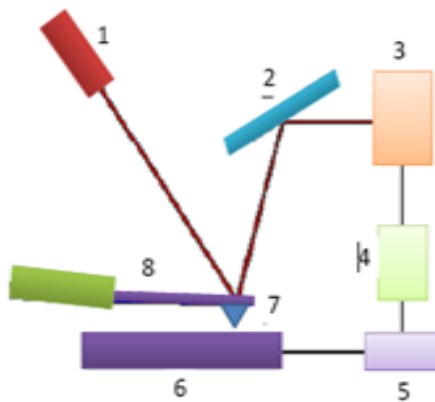
Mediante la caracterización de un recubrimiento es posible determinar:

- La composición química elemental
- La morfología (rugosidad, porosidad)
- Propiedades físicas (espesor, densidad)
- Propiedades mecánicas (dureza, fragilidad, elasticidad)
- Propiedades eléctricas (resistividad, constante dieléctrica)
- Propiedades ópticas (índice de refracción, índice de reflexión, color)
- Propiedades químicas (corrosión)
- Microestructura (tamaño de grano, fase, orientación, etc.)

1.4.1 Microscopia de Fuerza Atómica - AFM

La microscopía de fuerza atómica, (*Atomic Force Microscopy-AFM*) basa su funcionamiento en la fuerza que se experimenta entre la superficie de la muestra a estudiar y una punta muy pequeña de unos 100\AA de diámetro aproximadamente, la cual es puesta sobre un soporte flexible (*cantilever*) cuya longitud va de 100 a $200\ \mu\text{m}$. De la interacción entre la punta y la superficie de la muestra el cantilever se flexiona; estas deflexiones son detectadas por un fotodetector sensible a posición del laser que incide en la parte posterior de la sonda y que es reflejado sobre este, dando como resultado la construcción de una imagen de la topografía de la superficie con ayuda de un procesador de datos (Figura 6) [2].

Figura 6. Esquema básico de un AFM. 1. laser, 2. espejo, 3.fotodetector, 4.amplificador, 5.registro, 6 muestra, 7. punta (sonda de barrido),8.cantilever



Fuente: [2]

El AFM puede ser usado en superficies conductoras, no conductoras, en el aire, en vacío o en ambientes líquidos. Posee dos modos de operación: modo contacto y modo no contacto.

En el modo contacto las fuerzas que actúan son las fuerzas de atracción de van der Waals mientras la punta se acerca a la superficie de la muestra. En el modo no contacto, la punta va vibrando mientras escanea la superficie a una distancia constante y va variando la amplitud de la vibración dependiendo de la morfología de la superficie.

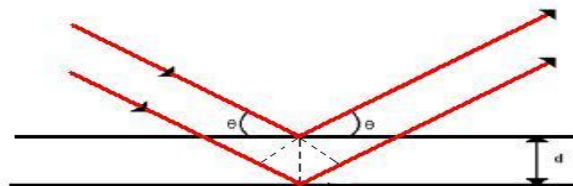
1.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X permite el estudio no destructivo de materiales cristalinos, para determinar fases presentes, proporción relativa de las mismas, orientaciones cristalinas, tensiones residuales y microdeformaciones [6].

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. Dependiendo de la naturaleza de la muestra a ser estudiada, las diversas técnicas de difracción pueden agruparse en dos grandes bloques: la técnica de monocristal o cristal único y la técnica de muestras policristalinas o polvo [18].

Un sistema de difracción de rayos X posee una fuente emisora de la radiación que incide sobre la muestra y un detector que recoge el haz difractado. La intensidad detectada presenta máximos para ciertos ángulos que vienen dados por la ley de Bragg:

Figura 7. Ley de Bragg



Fuente: Autor

La ley de Bragg se expresa mediante la fórmula:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

donde d_{hkl} es la distancia interplanar entre la familia de planos (hkl), θ el ángulo formado entre los rayos incidentes y los planos (hkl) de dispersión, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, y n el orden de difracción [22].

1.5 PROPIEDADES MECÁNICAS

La dureza se define como la resistencia de un material a la deformación plástica. Existen diferentes tipos de ensayos para medirla, estos se pueden clasificar en tres categorías: indentación estática, indentación dinámica (rebote) y rayado. El ensayo de indentación estática es el método más usado y mejor establecido; consiste en aplicar una determinada carga a un indentador de una geometría específica sobre la superficie del material de prueba por un periodo determinado.

Los indentadores presentan diferentes formas como esferas, puntas cónicas y piramidales y están fabricados de distintos materiales como acero endurecido, carburo de tungsteno sinterizado, o diamante. A partir del uso de estos indentadores se obtienen índices como el de Brinell, Rockwell, Vickers, Knoop y Berkovich [20 - 21].

Dependiendo de la carga aplicada o profundidad de penetración se encuentran tres tipos de escalas: macroindentación (Rockwell y Brinell), microindentación (Vickers y Knoop) y nanoindentación (Berkovich). En la tabla 5, se muestran los rangos de los parámetros que se tienen en cuenta para la clasificación de estas escalas.

Tabla 5. Rango de Escalas para las técnicas de indentación

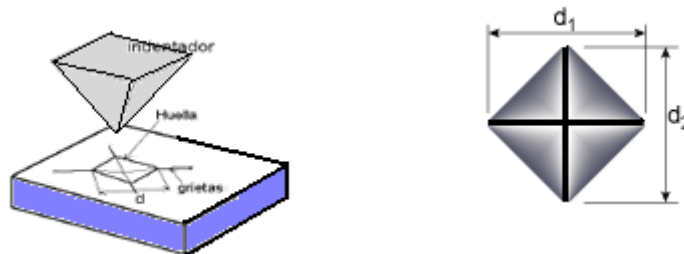
Escala de Indentación	Carga (Newton)	Profundidad (micrometros)
-----------------------	----------------	---------------------------

Macro	2 - 30000	
Micro	Menor a 2	Mayor de 2
Nano	mN	Menor de 2

1.5.1 Microindentación

La técnica de microindentación Vickers es más utilizada a nivel mundial que la Knoop, para calcular el valor de la dureza en una prueba tipo Vickers se utiliza un indentador piramidal de base cuadrada de diamante, al cual se le aplica una carga sin impacto. Dicha carga se mantiene por 10 o 15 segundos y luego es retirada, finalmente se miden las huellas de las diagonales dejadas sobre la muestra (Figura 8).

Figura 8. Ensayo de indentación estática Vickers



Fuente: [21]

EL valor de la dureza vickers H_v se define como la relación entre la carga total P y el área de contacto o la profundidad de penetración.

$$H_v = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (2)$$

donde d es el valor medio de las diagonales de la huella (d_1) y (d_2) dejadas por la indentación y P es la carga aplicada [21].

1.5.2 Nanoindentación

La nanoindentación es una prueba de dureza también conocida como prueba de indentación instrumentada en la cual las escalas de deformación están en el orden de los nanómetros (10^{-9} m). Adicionalmente con este tipo de prueba se puede determinar el módulo de elasticidad, la resistencia a la fractura, la adhesión y las propiedades viscoelásticas entre otras. Se debe tener en cuenta que al realizar pruebas de nanoindentación, por norma las profundidades de penetración no pueden superar el 10% del espesor total de la película. [7]

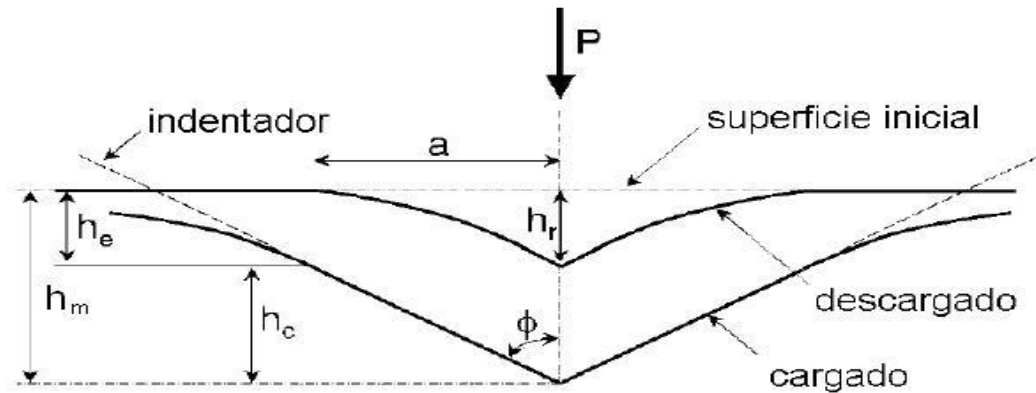
Las pruebas de nanoindentación se empezaron a desarrollar a finales de los años 70, pero en 1992 Oliver y Pharr propusieron un método para la interpretación de los ensayos de nanoindentación, método que hasta el momento ha sido el más utilizado para medidas de dureza, dicho método consta de dos procesos [22].

- **Proceso de carga**

En las pruebas de nanoindentación la superficie de la muestra sufre cambios que surgen del proceso de carga -descarga y de la geometría del indentador los cuales se pueden observar en la huella dejada luego de la indentación.

Al inicio de este proceso el indentador es programado desde una carga inicial $P_{inicial}= 0$ mN, desde el punto de contacto con la superficie inicial para que luego vaya incrementando su carga P hasta una carga máxima $P_{máx.}$, lo que trae como consecuencia un desplazamiento h del vértice de la indentación (Fig. 9).

Figura 9. Cambio del perfil de la superficie producida por una indentación durante y después de la aplicación de la carga.



Fuente: [23]

El desplazamiento de la superficie en el perímetro de contacto es denotado por h_e , el radio de contacto de la punta se denota por a , h_c es la distancia de la profundidad de contacto y h_r es la profundidad residual o final de la huella [23].

- **Proceso de descarga**

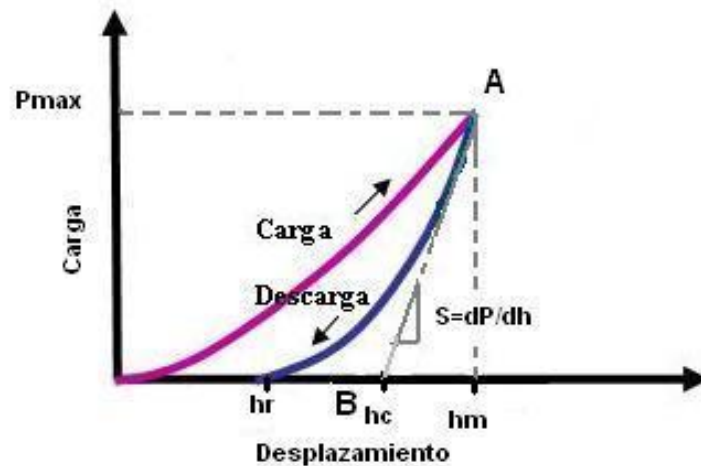
En esta parte del proceso el indentador es retirado luego de haber alcanzado el valor máximo preestablecido de la carga $P_{m\acute{a}x.}$

En estos procesos se debe tener en cuenta que:

- Durante el proceso de descarga no se recupera el diámetro de la impresión de contacto de la superficie formada por el indentador, solo es posible recuperar la profundidad.
- La indentación debe ser cargada y descargada en poco tiempo antes que el comportamiento de desplazamiento-carga llegue a ser perfectamente reversible.

Para calcular propiedades mecánicas como dureza y modulo de Young, se emplea la curva carga contra desplazamiento (P vs. h) donde P representa la carga y h el desplazamiento (Figura 10).

Figura 10. Curva carga P vs. h producida por nanoindentación.



Fuente: Autor

donde P_m es la carga máxima, h_m es la penetración máxima, h_r la profundidad final de la huella, h_c la profundidad de contacto y S es la rigidez.

En la curva carga-descarga correspondiente a P vs h (Figura 10) Luego de alcanzar el valor máximo en la curva de carga (punto A, profundidad h_m), debido a la deformación plástica permanente o residual que queda en la muestra h_r , la curva de descarga AB no regresa por el mismo camino [17].

De los datos de carga-desplazamiento de la indentación, Oliver y Pharr establecieron un método numérico para encontrar el área de contacto A_c que está determinada por la profundidad de contacto h_c , y la geometría del indentador.

La tangente de la curva de descarga inicial se llama rigidez S y es calculada por:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} Y_r \sqrt{A_c} \quad (3)$$

donde β es una constante que depende de la geometría del indentador.

La profundidad de contacto h_c para un determinado indentador se obtiene mediante la relación entre h_m , P_{max} y S.

$$h_c = h_m - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (4)$$

donde ε es una constante que depende de la geometría del indentador, para un indentador Berkovich tiene un valor de 0,75.

Resultando que el área de contacto A_c termina siendo una función de la profundidad de contacto h_c es decir $A = f h_c$ lo que se conoce como la función de área de la forma de la punta.

Como se trata de un indentador Berkovich que consiste en una forma piramidal con base triangular, entonces:

$$A = 24,5h_c^2 \quad (5)$$

Por lo tanto a partir de la definición clásica de medida de dureza y conociendo el área de contacto A, se puede calcular la dureza

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (6)$$

Para poder obtener el módulo de elasticidad de la relación entre carga y desplazamiento, se debe considerar la deformación del material y del indentador; es por esto que se asume que el indentador y la muestra están acoplados como dos resortes en serie, apareciendo así un término adicional Y_r que se conoce como modulo de Young reducido

$$\frac{1}{Y_r} = \frac{(1-\beta^2)}{Y} + \frac{(1-\beta_i^2)}{Y_i} \quad (7)$$

Donde Y y β son los módulos de Young y la relación de Poisson para la muestra y Y_i y β_i , son los mismos parámetros para el indentador.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se hace una descripción de los equipos, procesos y materiales empleados en la elaboración y caracterización de las películas de TiN.

2.1 PREPARACION DEL SUSTRATO

Se dispuso de un conjunto de muestras de acero AISI-H13 como sustrato con dimensiones aproximadas de 10mm de largo, 10mm de ancho y 5mm de espesor, estas muestras fueron pulidas por una de sus caras con papel abrasivo de carburo de silicio SiC hasta lograr un acabado tipo espejo, el papel de carburo de silicio SiC empleado para el proceso de pulido de las muestras comprendió un número de grano entre 80 y 1500. Luego las muestras fueron sometidas al proceso de baño de ultrasonido en el cual se limpiaron con etanol por 15 minutos y luego con acetona por otros 15 minutos con el fin de eliminar grasas e impurezas de la superficie.

2.2 PROCESO DE DEPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS

Utilizando el reactor MOSMET (figura 11) equipo perteneciente al grupo de física y tecnología del plasma de la Universidad Industrial de Santander, y empleando la técnica de evaporación catódica de arco eléctrico, se realizaron los recubrimientos de TiN sobre las muestras de acero H13.

Figura 11. Reactor MOSMET



Fuente: Autor

El equipo esta compuesto por: a) Cámara de descargas b) Sistema de Vacío c) Fuente de alto voltaje, d) Fuente para el arco eléctrico, e) Panel de encendido descarga de arco, f) Panel de control general.

La cámara de descargas (a) esta fabricada de acero inoxidable AISI 304 y tiene un volumen de trabajo de $0.7 \times 0.8 \times 0.7 \text{m}^3$ con una pared posterior semi-cilíndrica. El acceso a este volumen se hace a través de una puerta frontal plana. El reactor MOSMET cuenta con un Sistema de vacío (b) conformado por una bomba turbo molecular AB 1500 con una velocidad de bombeo con relación al nitrógeno de 720 lt/s, con el cual se logra alcanzar vacíos residuales cercanos a 10^{-4} Pa [24]

La fuente de alto voltaje (c) que es la encargada de generar los pulsos con una potencia media de 2.5KW, produce pulsos rectangulares de la tensión de alimentación con una amplitud regulada desde 5KV hasta 60KV, con una duración también regulada entre $50 \mu\text{s}$ y 2.5ms con frecuencia de repetición de 1Hz a 60Hz.

La fuente para el arco eléctrico (d) es una fuente de alta corriente XMT 304 CC de la empresa Miller Electric Mfg Co.

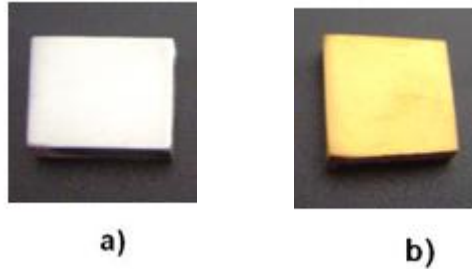
La preparación de los recubrimientos comenzó con el depósito de una capa de Ti de 10nm de espesor en la interfase de TiN y sustrato, con el fin de obtener una mejor adherencia del TiN, luego de esto se procedió a realizar la deposición de las películas de TiN. Primero se introduce nitrógeno en la cámara hasta alcanzar una presión de 0.6Pa, se coloca el sustrato a un potencial de polarización de 20V y los blancos de Ti a corriente de arco de 175A, formando un plasma de nitrógeno que reacciona con el Ti evaporado de los blancos, este compuesto es depositado sobre el sustrato. La temperatura del sustrato fue el parámetro que vario durante el deposito del recubrimiento, esta temperatura vario desde 350°C hasta 475°C, permitiendo obtener recubrimientos de un espesor comprendido entre 1µm y 2 µm, los parámetros utilizados en la deposición se describen en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros de deposición de las películas de TiN.

Muestra	Temperatura del sustrato [°C]	Tiempo [min]	Presión [Pa]	Voltaje Bias[V]	Corriente [A]
M1	350	10	0.6	20	175
M2	425				
M3	450				
M4	475				

Las muestras de acero sin recubrir y después de ser recubiertas se muestran en la figura 12.

Figura 12. a) Muestra de acero H13 sin recubrir. b) Muestra de acero H13 recubierta con TiN a 450°C.



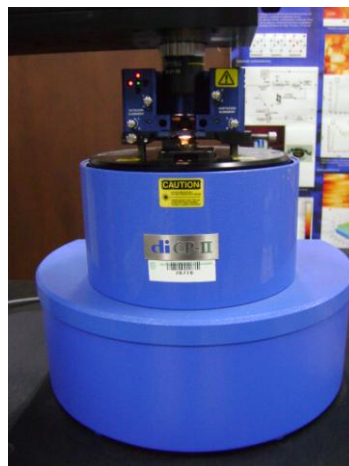
Fuente: Autor

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

2.3.1 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica se utilizó para obtener las imágenes tridimensionales de la superficie de las muestras permitiendo así mismo medir la rugosidad cuadrática media superficial (rms) y el tamaño de grano promedio, estas imágenes se obtuvieron utilizando un microscopio AFM-Veeco di CPII, (Figura 13) trabajando en modo no contacto a temperatura ambiente (20°C).

Figura 13. Microscopio de Fuerza Atomica – AFM



Fuente: Autor

Este equipo se encuentra en los laboratorios del Grupo de Óptica y Tratamiento de Señales (GOTS) en su sede de Investigaciones Guatiguará.

2.3.2 Microindentación

Las pruebas de microindentación se realizaron en un equipo de microindentación marca Shimadzu. Este instrumento cuenta con una punta vickers de diamante, se hicieron 6 indentaciones para cada carga de 500, 1000, 1300 y 1500 g con una duración de 15s cada una, luego se midieron las diagonales de la huella dejada por el indentador sobre las diferentes muestras de las películas de TiN depositadas a diferentes temperaturas, el equipo utilizado se muestra en la figura 14.

Figura 14. Equipo de microindentación



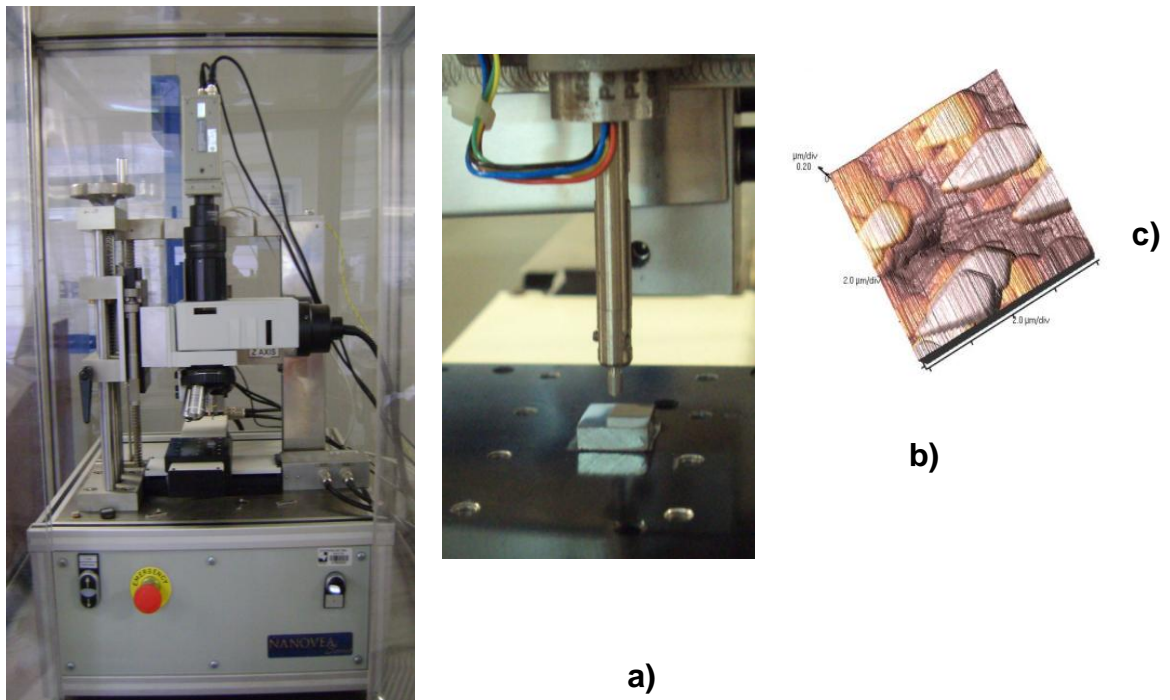
Fuente: Autor

2.3.3 Nanoindentación

Las pruebas de nanoindentación fueron llevadas a cabo utilizando un equipo de nanoindentación Nanovea Technologies (figura 15) que cuenta con un indentador Berkovich de punta de diamante acoplado a una cabeza de Nanoindentación IBIS de Fischer-Cripps Labs y un marco de control de desplazamientos NANOVEA SERIES con una complianza de $0.00035\mu\text{m}/\text{mN}$, se empleo el IBIS SOFTWARE para control de indentación [15].

Con este tipo de pruebas se pueden obtener las curvas carga contra profundidad de penetración con el fin de calcular por medio de la teoría de contacto formulada por Oliver – Pharr propiedades como la dureza y el modulo de Young.

Figura 15. a) Equipo de nanoindentación b) Punta del naoindentador c) Imagen AFM de la huella dejada por una punta Berkovich sobre película de TiN.



Fuente: Autor

Este equipo pertenece al Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI) de la Universidad del Valle. Las especificaciones del equipo se encuentran en el anexo.

Se hicieron pruebas preliminares con la muestra M1 con indentaciones por debajo del 10% del espesor del recubrimiento para determinar la carga a aplicar y el incremento de la misma, finalmente las cargas seleccionadas para realizar los ensayos de nanoindentación fueron cargas bajas en un rango de 4 a 16mN con un incremento de 3mN, realizando 6 indentaciones para cada carga sobre cada muestra.

2.3.4 Difracción de rayos X – DRX

Los patrones de difracción de los recubrimientos de TiN a temperaturas de 350-425-450-475°C fueron obtenidos utilizando un equipo de difracción marca SIEMENS modelo D500, bajo las siguientes condiciones: (Tabla 7).

Tabla 7. Parámetros para pruebas XDR.

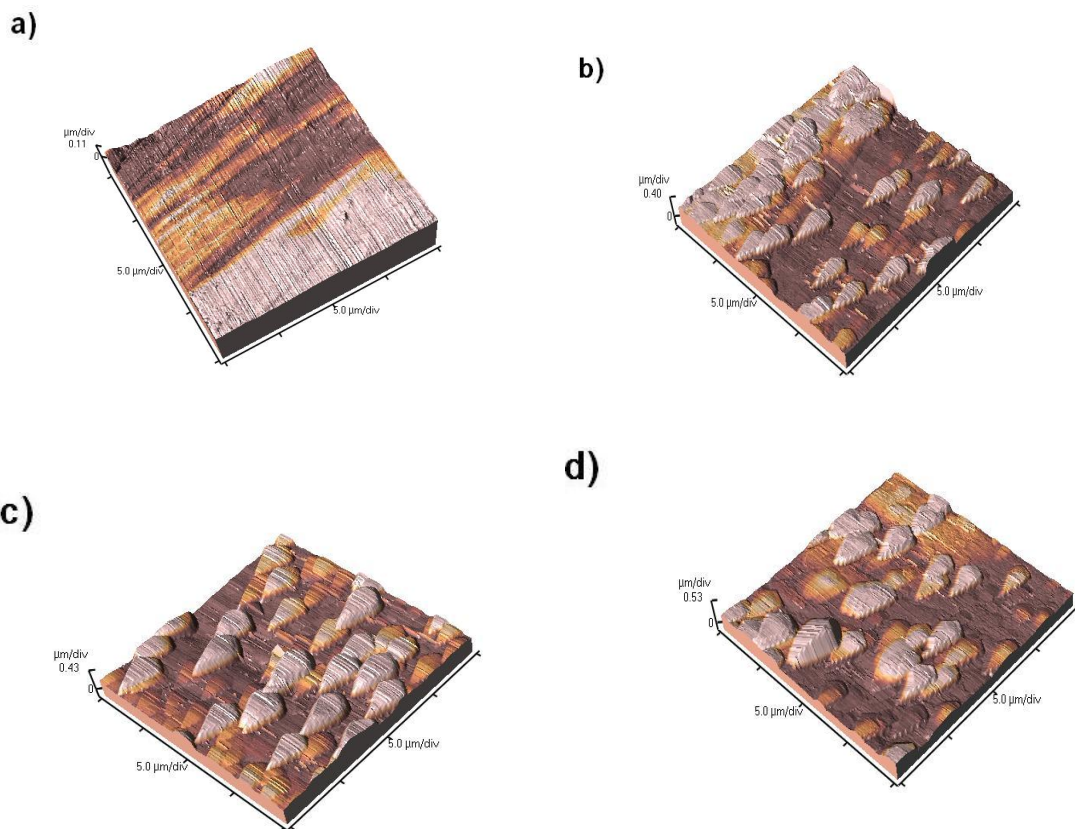
Parametro	Valor
Voltaje	40(kV)
Corriente	30(mA)
Rendija de Divergencia	0.15mm
Rendijas Soller Primario	2°
Muestreo	0.02° 2 θ
Rango de Medición	10-80° 2 θ
Radiación	CuK α 1
Monocromador	Grafito
Detector	Centelleo
Tipo de barrido	Continuo
Tiempo de muestreo	1 segundo

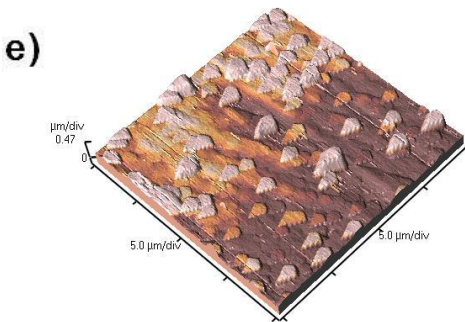
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Utilizando un microscopio de fuerza atómica se determinaron los parámetros de rugosidad RMS y tamaño del grano de las muestras de acero H13 recubiertas con películas de TiN, las imágenes fueron tomadas en un área $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ y realizando un barrido de la superficie con una frecuencia de 0.3Hz (Figura 16).

Figura 16. Imágenes de la morfología superficial de películas de TiN sobre acero H13 a) acero H13, b) TiN 350°C, c) TiN 425°C, d) TiN 450°C, e) TiN 475°C.



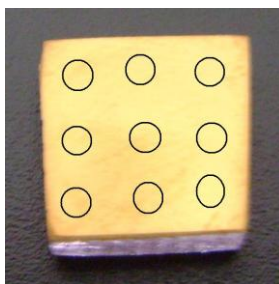


Fuente: Autor

De las imágenes obtenidas por AFM se puede observar el cambio en la topografía de las películas de TiN debido al incremento de la temperatura del sustrato. La figura 16 a muestra las características típicas de un acero pulido, por el contrario luego de realizar la deposición de las películas de TiN, en la superficie de la muestra se forman estructuras con simetría trapezoidal de diferentes dimensiones, las cuales van variando con la temperatura del sustrato. Este tipo de crecimiento columnar, nos indica que su estructura corresponde a la zona T, propuesta por Thornton.

Mediante el programa *ProScan Data Acquisition* se obtuvo el valor de la rugosidad cuadrática media (RMS) y el tamaño de grano de cada una de las películas de TiN crecidas a diferentes temperaturas del sustrato. Se tomaron varias imágenes en 9 áreas seleccionadas de las muestras, como se observa en la figura 17, con el fin de obtener un valor promedio. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 8.

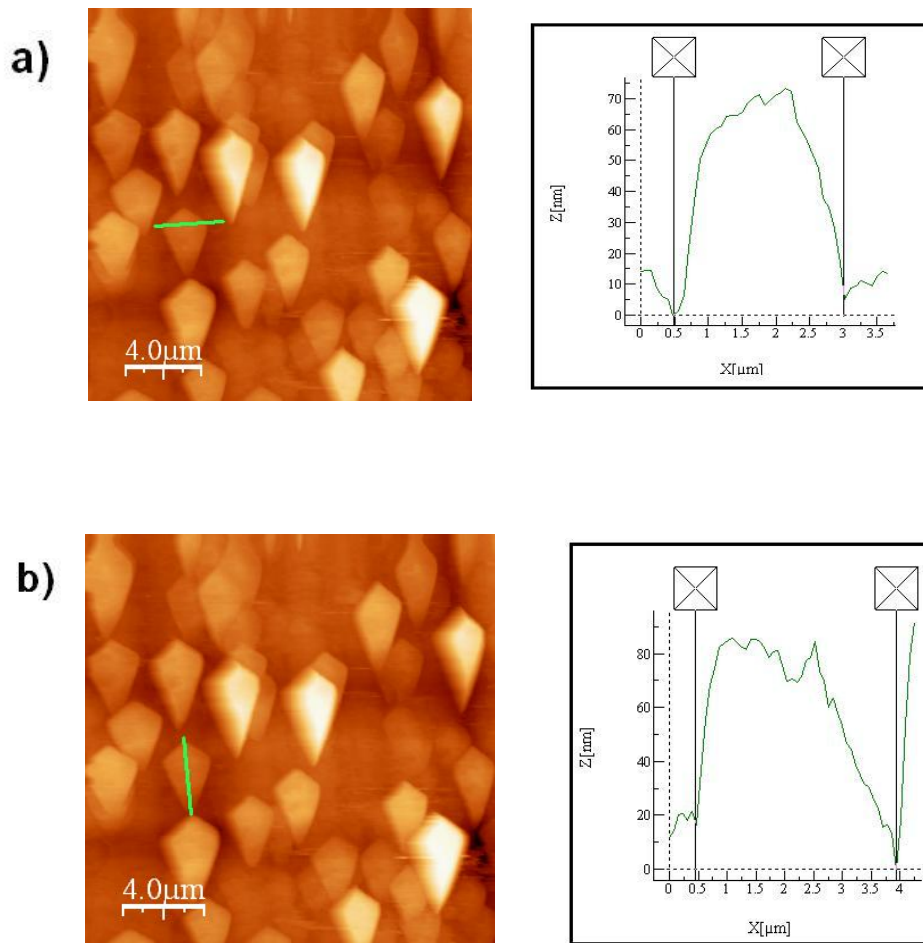
Figura 17. Secciones del área elegida para pruebas de rugosidad.



Fuente: Autor

El tamaño de grano de las películas de TiN se midió por medio de los perfiles de diferentes granos tomados aleatoriamente en las imágenes obtenidas por medio de AFM. La figura 18 muestra la forma en la que fueron medidos los perfiles de los granos observados en las imágenes para determinar la dimensión de los mismos.

Figura 18. Perfil para medir el tamaño del grano a) Ancho. b) Largo



Fuente: Autor

Tabla 8. Rugosidad cuadrática media RMS y tamaño de grano para las películas de TiN crecidas a diferentes temperaturas del sustrato.

Muestra	Temperatura del sustrato[°C]	Rugosidad [nm]	Tamaño de grano	
			Ancho[μm]	Largo[μm]
Acero H13		31.30 \pm 8.00		
M1	350	56.72 \pm 6.51	1.989 \pm 0.294	3.256 \pm 0.536
M2	425	75.53 \pm 6.64	2.363 \pm 0.362	4.107 \pm 0.576
M3	450	56.45 \pm 5.84	2.109 \pm 0.130	3.480 \pm 0.647
M4	475	45.51 \pm 6.60	1.736 \pm 0.314	2.719 \pm 0.474

La tabla 8. Muestra la rugosidad cuadrática media y el tamaño de grano en función de la temperatura del sustrato para las películas de TiN, a una temperatura mayor de 425°C la rugosidad decrece con el aumento de la temperatura, esto es debido a que a mayores temperaturas se promueve la movilidad de los átomos, aumentando los niveles de difusión en la superficie [25] y disminuyendo los defectos de la red cristalina. Como consecuencia se produce una disminución en el tamaño de grano, los cuales se forman cada vez más finos convirtiendo la superficie mas lisa y brillante con mejores propiedades mecánicas.

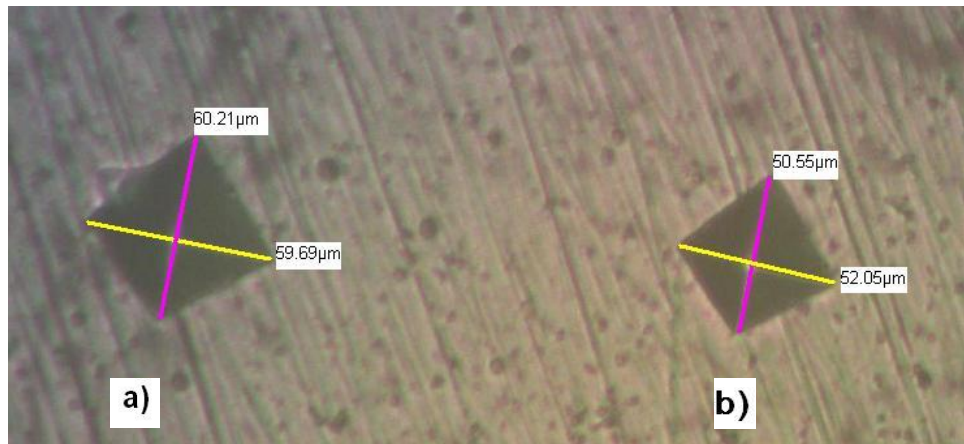
3.2 CARACTERIZACIÓN PROPIEDADES MECÁNICAS

Se realizaron pruebas de microindentación y nanoindentación a las películas de TiN depositadas a diferentes temperaturas del sustrato, con el fin de obtener propiedades como la dureza y el modulo de Young.

3.2.1 Microindentación

Las pruebas de microindentación fueron realizadas utilizando un indentador vickers y se aplicaron cargas desde 500, 1000, 1300 y 1500g, durante 15 segundos, luego se midieron las diagonales de la huella dejada por el indentador sobre la superficie de la muestra (figura 19), mediante la ecuación (2) se calculo el valor de la microdureza, registrando los datos obtenidos en la tabla 9.

Figura 19. Huellas de microindentación para la película de TiN crecida a 350°C a) Carga de 1500g b) Carga de 1300g



Fuente: Autor

Tabla 9. Microdureza Vickers Hv de las películas de TiN crecidas a diferentes temperaturas del sustrato

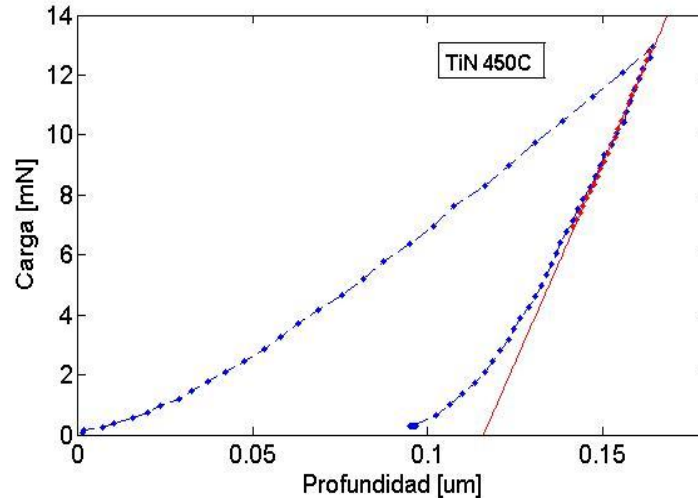
Muestra	Dureza Vickers HV
Acero H13	352.62 ± 10.00
TiN 350°C	741.15 ± 46.65
TiN 450°C	1151.82±403.50
TiN 475°C	755.11±45.68

Los resultados de las pruebas de microdureza muestran un aumento significativo en la dureza de las muestras de acero H13 recubiertas con las películas de TiN, donde este aumento está directamente relacionado con el aumento de la temperatura de deposición. La película depositada a menor temperatura que fue de 350°C presenta un aumento del 110% en el valor de la dureza del conjunto dureza-sustrato. El mejor resultado obtenido fue para la película crecida a 450°C con una microdureza de 1151,82Hv con lo que se obtiene un aumento del 226% con respecto al acero sin recubrir.

3.2.2 Nanoindentación

Mediante el análisis de las curvas de carga y descarga de las pruebas de nanoindentación realizadas a las diferentes muestras de TiN, se obtuvieron los valores de dureza y módulo de Young; en este análisis no se tomaron en cuenta las curvas que presentaron una dispersión de los resultados muy amplia, o alguna incoherencia entre los datos obtenidos. Este tipo de problemas se debe principalmente a factores como vibraciones durante el desarrollo de la prueba; por tal motivo se seleccionan solo aquellas curvas en las que se consideran resultados representativos de la prueba. La figura 20 muestra la curva carga-descarga para los datos obtenidos de la prueba de nanoindentación de la película de TiN a una temperatura del sustrato de 450°C; así mismo se muestra la pendiente de la curva la cual es empleada para determinar la rigidez y demás parámetros utilizados en el cálculo de la dureza y módulo de Young mediante el método de Oliver y Pharr. Curvas similares fueron obtenidas para las diferentes temperaturas de deposición y diferentes cargas aplicadas.

Figura 20. Curva carga-profundidad de la muestra de TiN 450°C-carga aplicada de 13mN.

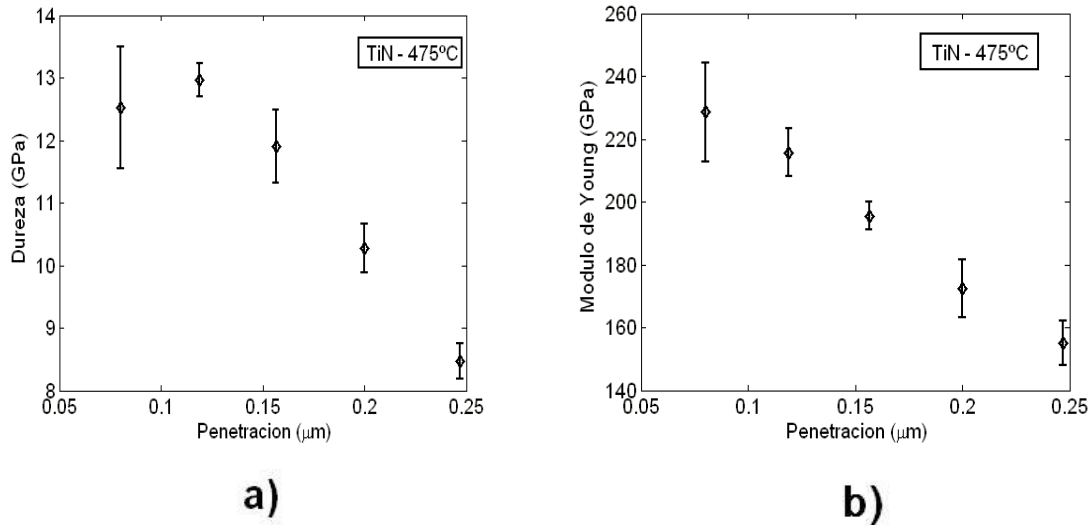


Fuente: Autor

En las figuras 21, 22 ,23 y 24, se observa la dureza y el modulo de Young en función de la profundidad de penetración para las diferentes temperaturas del sustrato. La película de TiN crecida a una temperatura del sustrato de 475°C fue la que menor dureza presentó con un valor de 11.22 ± 1.37 GPa, en la figura 21 se observa una disminución considerable de la dureza en función de la profundidad de penetración; esto se debe a que se ha superado el limite de la norma de indentación del 10% del espesor total de la película.

Las graficas de Dureza vs Penetración y modulo de Young vs penetración para penetraciones mayores a $0.15 \mu\text{m}$ muestran que estos valores tienden al valor del sustrato, en consecuencia aparece un efecto del sustrato sobre el recubrimiento, un comportamiento similar en relación con la dureza de la película deposita en la muestra M4 sucede con el módulo de young en donde el valor obtenido fue de 193.41 ± 27.22 GPa, este valor se encuentra en entre el valor del módulo de young reportado en la literatura para el acero el cual es de 207GPa [16].

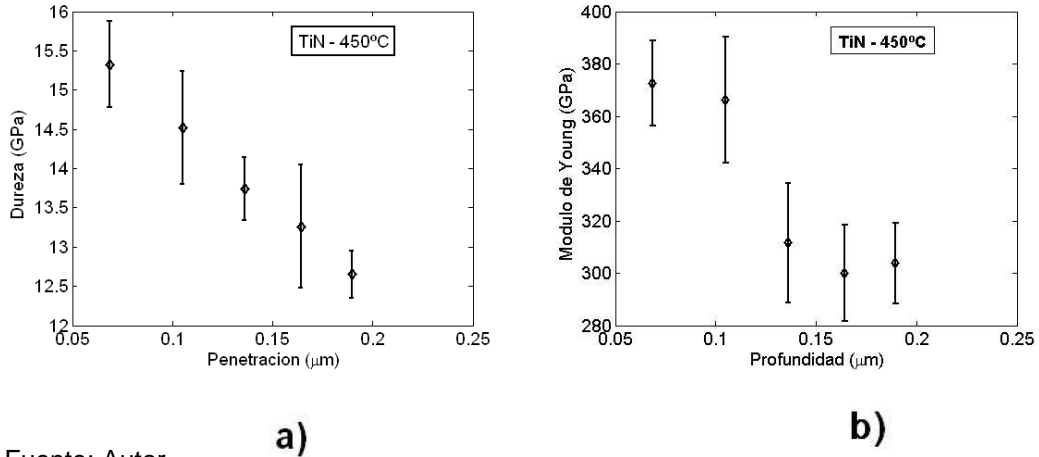
Figura 21. a) Dureza vs Penetración para una temperatura de sustrato de 475°C b) Modulo de Young vs Penetración para una temperatura del sustrato de 475°C.



Fuente: Autor

La figura 22 muestra que las mayores propiedades mecánicas fueron obtenidas para los recubrimientos de TiN depositados a una temperatura de 450°C, en donde se obtuvo un valor de 13.89 ± 0.95 GPa y 330.80 ± 25.49 GPa para la dureza y el modulo de Young respectivamente, esto concuerda con los resultados obtenidos en la caracterización morfológica mediante AFM, donde esta película presenta una menor rugosidad y tamaño de grano pequeño lo que le propicia mejores propiedades mecánicas, el acero H13 presento una dureza de 8.45 ± 0.42 GPa, por lo tanto luego del recubriendo se logró un aumento de 64% del valor de la dureza.

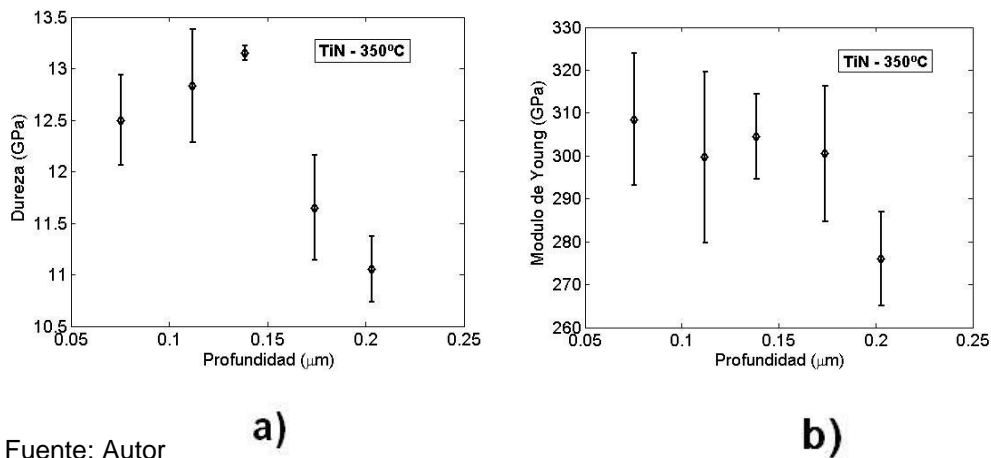
Figura 22. a) Dureza vs Penetración para una temperatura de sustrato de 450°C b) Módulo de Young vs Penetración para una temperatura del sustrato de 450°C.



Fuente: Autor

En el caso de la película depositadas a una temperatura del sustrato de 350°C, el valor de la dureza obtenido fue de 12.72 ± 0.76 y de 297.83 ± 12.7 GPa para el módulo de Young. La figura 23 muestra que para indentaciones mayores a $0.15 \mu\text{m}$ el valor tanto de la dureza como para el módulo de Young tiende al valor de sustrato.

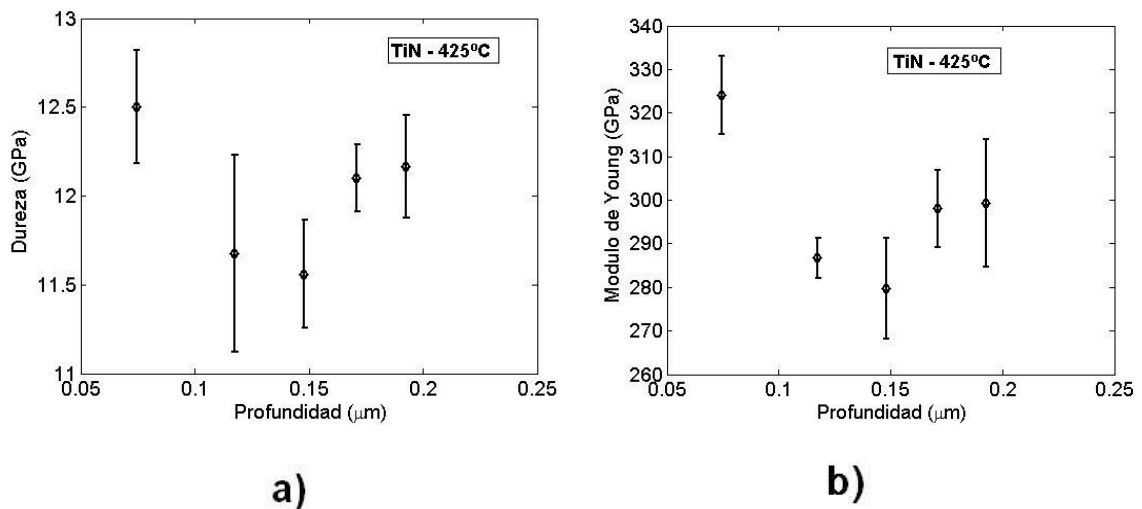
Figura 23. a) Dureza vs Penetración para una temperatura de sustrato de 350°C b) Módulo de Young vs Penetración para una temperatura del sustrato de 350°C.



Fuente: Autor

Finalmente la película depositada a una temperatura de 425°C, presenta una dureza de 12.01 ± 0.38 GPa y un módulo de young de 297.54 ± 16.87 GPa, en la figura 24 se observa un comportamiento un poco aleatorio de la dureza en función de la profundidad; esto es debido a que esta película fue la que presentó una mayor rugosidad.

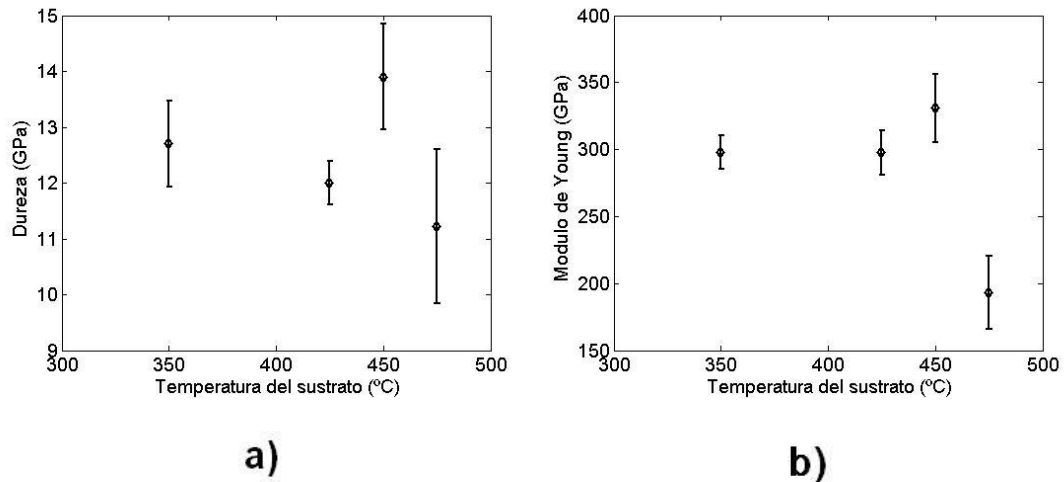
Figura 24. a) Dureza vs Penetración para una temperatura de sustrato de 425°C b) Modulo de Young vs Penetración para una temperatura del sustrato de 425°C.



Fuente: Autor

Los resultados obtenidos para la dureza y el módulo de Young para las diferentes temperaturas de deposición se muestran en la figura 25, siendo como se dijo anteriormente la película de TiN depositada a 450°C la que mejores propiedades mecánicas presentó.

Figura 25. a) Dureza vs Temperatura del sustrato b) Modulo de Young vs Temperatura del sustrato



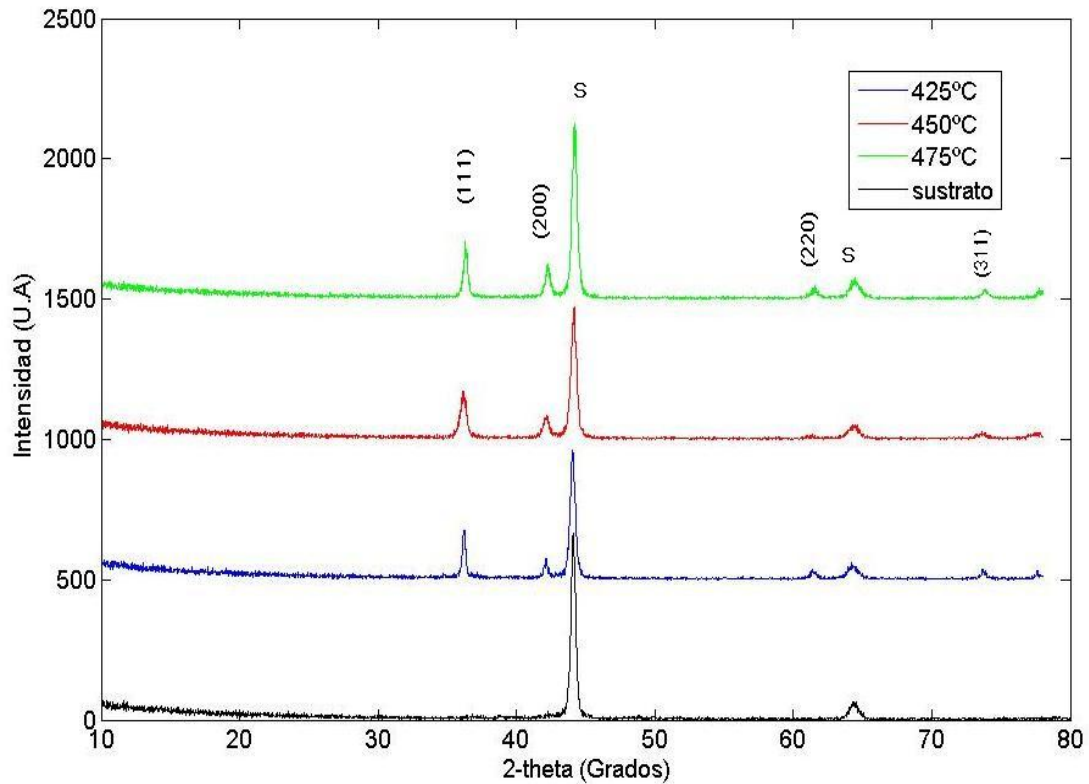
Fuente: Autor

3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La estructura cristalina de las películas de TiN fue determinada mediante los patrones obtenidos por difracción de rayos X; la figura 26 muestra los patrones obtenidos para las diferentes temperaturas del sustrato. En ellos se puede observar una orientación preferencial en el plano (111) con ángulo de $2\theta \approx 36^\circ$, así mismo orientaciones secundarias en los planos cristalográficos en las direcciones (200), (220) y (311) con ángulos $2\theta \approx 42^\circ$, $2\theta \approx 62^\circ$ y $2\theta \approx 74^\circ$ y los picos nombrados por S corresponden al sustrato ubicados en $2\theta = 44.05^\circ$ y 64.30° .

Al efectuar el análisis cualitativo de las fases presentes en las muestras mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), se encontró que las películas de TiN crecieron con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras FCC, en un grupo espacial $fm-3m$.

Figura 26. Patrones de difracción para la película de TiN en función de la temperatura del sustrato.



Fuente: Autor

Los recubrimientos de TiN depositados por la técnica de arco eléctrico variando la temperatura del sustrato muestran una marcada orientación preferencial en la dirección cristalográfica (111) a medida que aumenta la temperatura y un poco mas leve en la orientación (200). Los estudios de microestructura y rugosidad superficiales de los recubrimientos de TiN fabricados por ésta técnica han mostrado que estas propiedades tienen una notable dependencia con el flujo de iones que se impacta sobre el sustrato. Las propiedades mecánicas del recubrimiento se ven también influenciadas por la orientación preferencial del grano que se manifiesta en la presencia de esfuerzos residuales [26].

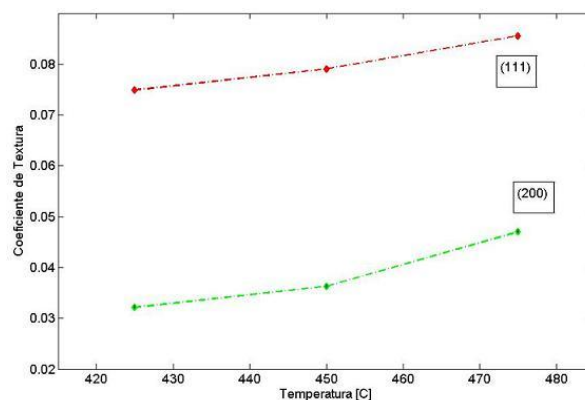
3.3.1 Coeficiente de textura cristalográfica.

El coeficiente de textura cristalográfica representa el grado de orientación de las películas de TiN en la dirección (hkl). Este se encuentra definido por medio de la intensidad de los picos en el patrón de difracción de la siguiente manera:

$$T_c = \frac{I(hkl)}{\sum_{i=1}^n I_i(hkl)} \quad (8)$$

Donde $I(hkl)$, es el respectivo plano de difracción y el término en el denominador corresponde a la suma de las intensidades de los n picos presentes en el patrón de difracción sin tener en cuenta los picos pertenecientes al sustrato[25]. Los coeficientes de textura cristalográfica en las direcciones (111) y (200) correspondientes a las películas de TiN con respecto a la temperatura del sustrato, se muestran en la figura 27.

Figura 27. Coeficiente de textura cristalográfica en las direcciones (111) y (200) para las películas de TiN en función de la temperatura del sustrato.



Fuente: Autor

El plano (111), presenta un mayor coeficiente de textura que el plano (200) aunque para ambos planos se presentan un incremento del coeficiente de textura al aumentar la temperatura del sustrato. Por medio de la teoría de deformaciones plásticas básica, se conoce que las direcciones (111) son los principales sistemas de deslizamiento de los cristales del tipo FCC y teniendo en cuenta que si el plano (111) es paralelo a la superficie, en un cristal FCC la dureza debe ser máxima [25], lo cual se corrobora con las pruebas realizadas por nanoindentación.

CONCLUSIONES

Se estudio el efecto de la variación de la temperatura del sustrato sobre la dureza y estructura de las películas de TiN fabricadas por la técnica de evaporación por arco catódico en un rango de temperatura entre 350°C y 475°C, para una temperatura del sustrato de 450°C se encontró una orientación preferencial (111), esta orientación favorece las propiedades mecánicas por lo tanto esta película presento un valor mayor de dureza.

Los patrones obtenidos por XDR muestran los picos característicos para todos los rangos de temperaturas, donde el incremento de la temperatura del sustrato aumenta la intensidad de estos picos, debido a que se mejora la nucleación y la difusión de especies activadas en el sustrato.

Un análisis de las propiedades morfológicas utilizando la técnica de microscopia de fuerza atómica AFM de las películas de TiN depositadas sobre sustrato de acero H13 a diferentes temperaturas, mostró la dependencia tanto de rugosidad como de tamaño de grano con la temperatura, a mayores temperaturas de deposición aumenta el coeficiente de temperatura normalizada T/T_f dando como resultado superficies mas finas y brillantes con mejores acabados.

Por medio de las pruebas de nanoindentación se encontró un aumento del 64% en lo que se refiere a la dureza de las muestras esto sugiere los recubrimientos de TiN por arco catódico proporcionan un aumento significativo en la dureza del acero H13.

REFERENCIAS

[1] RESTREPO PARRA E, ARANGO ARANGO P., CASANOVA TRUJILLO S., Algunos Conceptos sobre Nitruro de Titanio y el Carburo de Titanio. Dyna, Vol. 76, Nro. 157, Medellín, 2007, pp. 213-224.

[2] PINEDA GÓMEZ Posidia, Producción y caracterización de multicapas de Zr/ZrN/Zr/ZrN por la técnica PAPVD, Trabajo de Maestría en Física. Manizales.: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración, Departamento de Física y Química, 2003. p 18

[3] Comportamiento por contacto esférico de materiales de herramienta recubiertos con capas cerámicas duras”, Tesis maestría Universidad Politécnica de Catalunya. p 16

[4] ORTEGA DE LA ROSA R, FRANCO M C, VALD E.,DE ANDA RODRIGUEZ G. Dispersión asistida por magnetron en películas de TiN. Rev. Fac. Ing.- Univ. Tarapacá. Vol. 13 No.2, pp 31-38, 2005.

[5] ARANGO Yulieth Cristina. Implementación de una fuente de arcos pulsados para la producción de recubrimientos duros de TiN. Trabajo de Maestría en Ciencias Físicas. Manizales.: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración, Departamento de Física y Química, 2004. p 9.

[6] DEVIA NARVÁEZ, Diana Marcela. Producción y caracterización de películas de TiN/TiC por PAPVD por arco pulsado variando la temperatura del sustrato. Trabajo de Maestría en Ciencias Físicas. Manizales.: Universidad Nacional de

Colombia Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración, Departamento de Física y Química, 2010. p 27.

[7] ARROYAVE FRANCO Mauricio. Nanoindentación basada en espectroscopia de fuerzas con un microscopio de fuerza atómica. Ingeniería y Ciencias, Vol. 4, No 8, pp 85-98, diciembre de 2008.

[8] ARIAS MATEUS, Diego Fernando. Producción y Caracterización de recubrimientos de multicapas de TiN/ZrN por PAPVD por arco pulsado. Trabajo de Maestría en Física. Manizales.: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración, Departamento de Física y Química, 2003. 109p. (15)

[9] BOXMAN, Raymond, SANDERS, David. MARTIN Philip J. Handbook of vacuum arc science and technology. Fundamentals and Applications. New Jersey, Noyes Publications.1995. 772p.

[10] MONSALVE ARIAS, Monica. Estudio mediante difracción de rayos X de las tensiones residuales producidas durante la deposición de las películas delgadas de TiN sobre sustratos metálicos. Trabajo de Maestría. Medellín.: Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, 2008.

[11] SEGURA GIRALDO, Belarmino. Producción y caracterización de recubrimientos en multicapas de TiN/DLC en películas delgadas. Trabajo de Maestría en Ciencias Físicas. Manizales.: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración, Departamento de Física y Química, 2003. 140p.

- [12] ALVAREZ HERRERO, Alberto. Caracterización elipsométrica de materiales dieléctricos de aplicación en el desarrollo de sensores evanescentes de fibra óptica para el sector aeroespacial. Trabajo de doctorado .Madrid.: Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Óptica, 2002. 319p.
- [13] GUTIERREZ ORTUÑO, Ismael. Tratamiento y modificaciones superficiales del acero, Trabajo de grado I.T.Industrial, esp. Mecánica. Cadiz: Universidad de Cadiz, Escuela politécnica superior Algeciras, 2009. 248p.
- [14] LIU Xuanyong, CHU Paul, DING Chuanxian, Surface modification of titanium.titanium alloys, and relateed materials for biomedical aplicaciones, Materials Science and engineering R 47, 2004 , 49-121.
- [15] DE LA ROCHE, Jhonattan, Influencia del espesor de la intercala en las propiedades del nitruro de titanio producido por magnetron sputtering DC, Trabajo de Grado Ingeniero de Materiales, Cali.: Universidad del Valle, Escuela de Ingeniería de Materiales, 2010, 96p.
- [16] <http://www.sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20H13.pdf>
- [17] MATTOX Donald M., Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, Film formation, Adhesion, surface preparation and contamination control, Noyes Publications, 1998.
- [18] PINTO CAMARGO, Jose Luis, Estudio del efecto del solvente sobre la cristalización del 3-(4-Fluorofenil)-2-(α -naftil)-1-3-tiazolidin-4-ona mediante difracción de rayos X, Trabajo de grado Químico, Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 2005, 167p

[19] PIÑA MARTINEZ. Elena, Procesos de imanación en sistemas magnéticos con anisotropía de canje, trabajo de Doctorado, Madrid.: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Físicas, Departamento de Física de Materiales, 2002, 285p.

[20] ARROYAVE FRANCO Mauricio, Nanocaracterización estructural y mecánica de recubrimientos duros de TiN y ZrN producidos por descarga de arco pulsado, Trabajo de Maestría en Ciencias Físicas. Manizales: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración, Departamento de Física y Química, 2004. p 27.

[21] GONZALEZ HERNANDEZ Andres, Estudio de la influencia de las propiedades físicas y mecánicas en el comportamiento tribológico de recubrimientos duros para herramientas de corte y procesamiento de polietileno”, Trabajo de Maestría. Medellín.: Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, 2008.

[22] MEZA J, CHAVES C, VELEZ J. Técnicas de indentación: Medición de las propiedades mecánicas en cerámicas. Dyna, Vol. 73, No 149, Medellín, pp 82-93. 2006.

[23] FIGUEROA Robinson, CHIRINOS, Fernando, TALLEDO Arturo, Estudios de nanoindentación en recubrimientos de TiVN y TiN sobre acero AISI-316 y HSS, Revista de la facultad de ciencias –UNI pag 27-36

[24] NIÑO Ely Dannier, Comportamiento del acero SAE-4140 implantado con iones de nitrógeno en ambientes hidrogenados. Trabajo de Grado Físico, Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Física 2004 pag 76

[25] GONZALEZ CARMONA Juan Manuel, Producción de películas de Titanio-Aluminio-Vanadio (TiAlV)N variando la temperatura del sustrato por la técnica PAPVD. Trabajo de Maestría en Ciencias Físicas. Manizales: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración, Departamento de Física y Química, 2007. p 27.

[26] GARCIA GONZALEZ Ceh, MORALES HERNANDEZ F. J, ESPINOZA BELTRAN A.I, OLIVIA I, Estudio de esfuerzos intrínsecos y dureza de recubrimientos de TiN/c-Si fabricados por la técnica de evaporación por arco eléctrico Superficies y Vacío 14, 15-20, Julio de 2002.

[27] [http// rdai.univalle.edu.co/ equiposdelaboratorio.html](http://rdai.univalle.edu.co/equiposdelaboratorio.html).

BIBLIOGRAFÍA

ALVAREZ HERRERO, Alberto. Caracterización elipsométrica de materiales dieléctricos de aplicación en el desarrollo de sensores evanescentes de fibra óptica para el sector aeroespacial. Trabajo de doctorado .Madrid.: Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Óptica, 2002.

ARANGO Yulieth Cristina. Implementación de una fuente de arcos pulsados para la producción de recubrimientos duros de TiN. Trabajo de Maestría en Ciencias Físicas. Manizales.: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración, Departamento de Física y Química, 2004.

ARIAS MATEUS, Diego Fernando. Producción y Caracterización de recubrimientos de multicapas de TiN/ZrN por PAPVD por arco pulsado. Trabajo de Maestría en Física. Manizales.: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración, Departamento de Física y Química, 2003.

ARROYAVE FRANCO Mauricio. Nanoindentación basada en espectroscopia de fuerzas con un microscopio de fuerza atómica. Ingeniería y Ciencias, Vol. 4, No 8, pp 85-98, diciembre de 2008.

-----, Nanocaracterización estructural y mecánica de recubrimientos duros de TiN y ZrN producidos por descarga de arco pulsado, Trabajo de Maestría en Ciencias Físicas. Manizales: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración, Departamento de Física y Química, 2004.

BOXMAN, Raymond, SANDERS, David. MARTIN Philip J. Handbook of vacuum arc science and technology. Fundamentals and Applications. New Jersey, Noyes Publications.1995.

DE LA ROCHE, Jhonattan, Influencia del espesor de la intercala en las propiedades del nitruro de titanio producido por magnetron sputtering DC, Trabajo de Grado Ingeniero de Materiales, Cali.: Universidad del Valle, Escuela de Ingeniería de Materiales, 2010.

DEVIA NARVÁEZ, Diana Marcela. Producción y caracterización de películas de TiN/TiC por PAPVD por arco pulsado variando la temperatura del sustrato. Trabajo de Maestría en Ciencias Físicas. Manizales.: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración, Departamento de Física y Química, 2010.

FIGUEROA Robinson, CHIRINOS, Fernando, TALLEDO Arturo, Estudios de nanoindentación en recubrimientos de TiVN y TiN sobre acero AISI-316 y HSS, Revista de la facultad de ciencias –UNI.

GARCIA GONZALEZ Ceh, MORALES HERNANDEZ F. J, ESPINOZA BELTRAN A.I, OLIVIA I, Estudio de esfuerzos intrínsecos y dureza de recubrimientos de TiN/c-Si fabricados por la técnica de evaporación por arco eléctrico Superficies y Vacío 14, 15-20, Julio de 2002.

GONZALEZ CARMONA Juan Manuel, Producción de películas de Titanio-Aluminio-Vanadio (TiAlV)N variando la temperatura del sustrato por la técnica PAPVD. Trabajo de Maestría en Ciencias Físicas. Manizales: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración, Departamento de Física y Química, 2007.

GONZALEZ HERNANDEZ Andrés, Estudio de la influencia de las propiedades físicas y mecánicas en el comportamiento tribológico de recubrimientos duros para herramientas de corte y procesamiento de polietileno”, Trabajo de Maestría. Medellín.: Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, 2008.

GUTIERREZ ORTUÑO, Ismael. Tratamiento y modificaciones superficiales del acero, Trabajo de grado I.T.Industrial, esp. Mecánica. Cadiz: Universidad de Cadiz, Escuela politécnica superior Algeciras, 2009.

LIU Xuanyong, CHU Paul, DING Chuanxian, Surface modification of titanium.titanium alloys, and relateed materials for biomedical aplicaciones, Materials Science and engineering R 47, 2004.

MATTOX Donald M., Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, Film formation, Adhesion, surface preparation and contamination control, Noyes Publications, 1998.

MEZA J, CHAVES C, VELEZ J. Técnicas de indentación: Medición de las propiedades mecánicas en cerámicas. Dyna, Vol. 73, No 149, Medellín. 2006.

MONSALVE ARIAS, Monica. Estudio mediante difracción de rayos X de las tensiones residuales producidas durante la deposición de las películas delgadas de TiN sobre sustratos metálicos. Trabajo de Maestría. Medellín.: Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, 2008.

NIÑO Ely Dannier, Comportamiento del acero SAE-4140 implantado con iones de nitrógeno en ambientes hidrogenados. Trabajo de Grado Físico, Bucaramanga:

Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Física 2004.

ORTEGA DE LA ROSA R, FRANCO M C, VALD E., DE ANDA RODRIGUEZ G. Dispersión asistida por magnetron en películas de TiN. Rev. Fac. Ing.- Univ. Tarapacá. Vol. 13 No.2, 2005.

PINEDA GÓMEZ Posidia, Producción y caracterización de multicapas de Zr/ZrN/Zr/ZrN por la técnica PAPVD, Trabajo de Maestría en Física. Manizales.: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración, Departamento de Física y Química, 2003.

PINTO CAMARGO, Jose Luis, Estudio del efecto del solvente sobre la cristalización del 3-(4-Fluorofenil)-2-(α -naftil)-1-3-tiazolidin-4-ona mediante difracción de rayos X, Trabajo de grado Químico, Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 2005.

PIÑA MARTINEZ. Elena, Procesos de imanación en sistemas magnéticos con anisotropía de canje, trabajo de Doctorado, Madrid.: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Físicas, Departamento de Física de Materiales, 2002.

RESTREPO PARRA E, ARANGO ARANGO P., CASANOVA TRUJILLO S., Algunos Conceptos sobre Nitruro de Titanio y el Carburo de Titanio. Dyna, Vol 76, Nro. 157. Medellín. 2007.

SEGURA GIRALDO, Belarmino. Producción y caracterización de recubrimientos en multicapas de TiN/DLC en películas delgadas. Trabajo de Maestría en Ciencias Físicas. Manizales.: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración, Departamento de Física y Química, 2003.

ANEXO A. ESPECIFICACIONES DE LOS EQUIPOS

Tabla 10. Especificaciones del equipo Nanovea Technologies.

Profundidad máxima de indentación	4µm y 25 µm calculo de rango automático
Resolución de profundidad (Teórica)	0.003nm
Resolución de profundidad (Boise floor)	0.05nm
Carga máxima	50mN y 500mN calculo de rango automático
Resolución de carga (Teórica)	0.08 µN
Frecuencias	0.1 a 20Hz (opcional altas frecuencias)
X-Y Rango	150mm
X- Y Resolución Lateral	0.01 µm
X- Y Precisión Lateral	0.05 µm
Z motorizado	50mm
Z El espacio libre máximo	140mm
Dimensiones Base	52 x 56 x 86 cm
Lentes	Estándar: 10x, 50x, 100x (opcional %x, 20x)

Fuente: [27]