

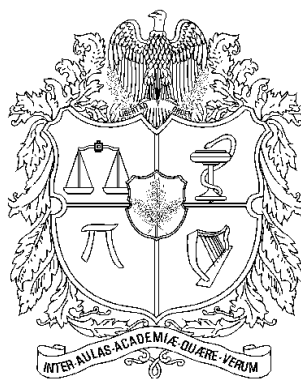
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES

TESIS DE MAESTRIA
“PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
PELÍCULAS DE TiN/TiC POR PAPVD POR
ARCO PULSADO VARIANDO LA
TEMPERATURA DEL SUSTRATO ”

Presentado por: Ing. Diana Marcela Devia Narvaez

Para optar al título de: Magister en Ciencias Física

Agosto del 2010



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES

TESIS DE MAESTRIA
“PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
PELÍCULAS DE TiN/TiC POR PAPVD POR
ARCO PULSADO VARIANDO LA
TEMPERATURA DEL SUSTRATO”

Presentado por: Ing. Diana Marcela Devia Narvaez

Tesis Dirigida por:
Pedro Jose Arango Arango MSc

Jurados:
Jhon Jairo Olaya Flores, Ph. D.
Wayner Rivera Márquez, MSc
Alvaro Gómez Peña, MSc

Agosto del 2010

Dedicado:

*A la memoria de mi padre Alfonso Devia Cubillos
A mi familia, mi mamá, mis hermanos
y Marianita por su apoyo incondicional*

AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, por brindarme todas las herramientas necesarias para realizar mis estudios de maestría y por el apoyo mediante la II Convocatoria de Apoyo a Programas de Postgrado.
- A los profesores Pedro José Arango Arango y Elisabeth Restrepo Parra.
- Al Staff del laboratorio de Física del Plasma (LAFIP).
- Laboratorio de Recubrimientos duros y aplicaciones industriales (RDAI)- Universidad del Valle.
- A todos los que contribuyeron de una u otra forma al desarrollo de mi Maestría- profesores y compañeros.
- A mis dos grandes amigos y compañeros Juan Manuel González Carmona y Alexander Ruden Muñoz.

RESUMEN

Las bicapas de TiN/TiC se depositaron utilizando la técnica de deposición en fase vapor asistido por plasma (PAPVD)-Arco Pulsado, variando la temperatura del sustrato en valores de 85-100-115°C. Los recubrimientos se analizaron por medio de Dispersión de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X (XRD) y simulados por Teoría de Funcionales de Densidad (DFT) por el método Hartree Fock no restringido. A partir del tratamiento de las señales de los espectros angostos de XPS y los patrones de XRD, se determinó la formación de los compuestos TiN (Nitruro de Titanio), TiC (Carburo de Titanio) con grupo espacial fm-3m correspondiente a las fases FCC de los compuestos sintetizados. A través de DFT se analizó la población de cargas de Mulliken y la densidad total de electrones, la formación de enlaces entre los elementos en la intercara llevan a la formación del compuesto TiCN y fue observada la neutralidad eléctrica y estabilidad energética. En la simulación se encontró las anomalías en las esquinas de las estructuras debidas al efecto borde, idealidad en la simulación y a la no inclusión de esfuerzos internos intrínsecos al proceso de crecimiento. El comportamiento tribológico fue investigado utilizando la técnica de Ball on Disc (CSEM Tribometer) utilizando los parámetros estándar (10cm/s de velocidad, distancia 100m y 1N de carga).

Palabras claves: TiN, TiC, bicapas, temperatura, interfase, simulación, fricción, desgaste.

ABSTRACT

TiN/TiC bilayers were deposited using pulsed arc plasma assisted physical vapor deposition technique, varying substrate temperature from 85 - 100 to 115 °C. The thin films were analyzed by X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-Ray diffraction (XRD) and simulated by Density functional theory (DFT), using the unrestricted Hartree Fock method. From the XPS signal processing of the narrow spectra, the formation of titanium nitride (TiN), titanium carbide (TiC) with spatial group $fm-3m$ were observed, corresponding to the FCC crystalline structure of the synthesized compound. Through DFT Mulliken population charge and electron total density were analyzed. Bond formation between elements in the interface leads to titanium carbonitride (TiCN) formation. Electrical neutrality and energetic stability was observed. Anomalies on the corners of the structure were found in the simulation due to process ideality and the miss-inclusion of internal strains intrinsic to the deposition process. The tribological behavior was investigated by ball on disc technique (CSEM Tribometer) with the standard parameters (10 cm/s speed, 100 m distance and 1 N load).

Keywords: TiN, TiC, bilayers, temperature, interface, simulation, friction, wear.

Índice general

INTRODUCCION	6
OBJETIVOS	10
1. FUNDAMENTOS	13
1.1. Deposición Química en Fase de Vapor	13
1.2. Deposición Física en Fase de Vapor	13
1.2.1. Pulverización catodica (Sputtering):	14
1.2.2. Evaporación:	14
1.3. Propiedades de los recubrimientos duros	16
1.4. Mecanismos de crecimiento para las películas delgadas	18
1.5. Propiedades del titanio (Ti), nitruro de titanio (TiN) y carburo de titanio (TiC).	21
1.6. Propiedades del titanio	21
1.7. Características del nitruro de titanio	21
1.8. Características del carburo de titanio	21
1.9. Estructura química.	21
2. DETALLE EXPERIMENTAL	25
2.1. SISTEMA DE CRECIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS	25
2.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES	26
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	27
2.3.1. Difracción de Rayos X (XRD):	27
2.3.2. Espectroscopia Fotoelectronica de Rayos X (XPS):	28
2.3.3. Espectroscopia Fotoelectronica de Rayos X (XPS):	29
2.3.4. Ball On Disc:	29
3. ANÁLISIS Y RESULTADOS	32
3.1. Análisis de las monocapas de TiN	32
3.1.1. XRD	32
3.1.2. XPS	37
3.2. Análisis de las monocapas de TiC	38
3.2.1. XRD	38
3.2.2. XPS	40

3.3. Análisis Bicapas de TiN/TiC	41
3.3.1. XRD	41
3.3.2. XPS	43
3.4. ANALISIS DE LA SIMULACION DE LA INTERFASE DE LA BICAPA	44
3.5. PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS	48
CONCLUSIONES	59
ANEXO 1	60
PUBLICACIONES	61

Índice de tablas

1.1. Clasificación de las interfases	19
1.2. Modo de crecimiento de las películas delgadas. a) Frank-Van der Merwe, b) Volver-Weber, c) Stranski-Krastanov	20
2.1. Condiciones experimentales del TiN/TiC	27
3.1. Parámetro de red, tamaño de cristalito y microdeformaciones del TiN en función de la temperatura	35
3.2. Parámetro de red, tamaño de cristalito y microdeformaciones del TiC en función de la temperatura	39
3.3. Evolución del parámetro de red para las bicapas de TiN/TiC en función de la temperatura del sustrato	45
3.4. Energías de enlace obtenidas por XPS para los elementos presentes en la bicapa de TiN/TiC	46

Índice de figuras

1.	Clasificación de los tratamientos superficiales	7
2.	Clasificación de las técnicas de deposición	8
1.1.	Relación entre microestructura, síntesis, propiedades y desempeño en los recubrimientos duros	16
1.2.	Diagrama de Thornton	17
2.1.	Esquema del Sistema de Deposición	26
2.2.	Esquema del horno	27
2.3.	Ley de Bragg	28
2.4.	Tribómetro CSEM del laboratorio de recubrimientos duros	30
3.1.	Patrones de difracción de TiN en función de la temperatura del sustrato.	33
3.2.	a) Corrimiento en la posición del pico (111) en función de la temperatura. b) Corrimiento en la posición del pico (200) y comparación de intensidades con sustrato en función de la temperatura	34
3.3.	Evolución del coeficiente de textura en función de la temperatura de crecimiento de las monocapas de TiN	35
3.4.	FWHM en función del ángulo de Bragg	36
3.5.	Espectro Amplio xps de la monocapa de TiN	37
3.6.	Espectro Angosto de a)Ti2p. b). N1s c) O 1s.	38
3.7.	Patrones de difracción de TiC en función de la temperatura del sustrato.	39
3.8.	a) Corrimiento en la posición del pico (111) en función de la temperatura. b) Corrimiento en la posición del pico (200) y comparación de intensidades con sustrato en función de la temperatura	40
3.9.	Evolución del coeficiente de textura en función de la temperatura de crecimiento de las monocapas de TiC	41
3.10.	Espectro Amplio de la monocapa de TiC	42
3.11.	Espectro Angosto de a)Ti2p. b). C1s c) O 1s.	43
3.12.	Patrones de XRD para la bicapa de TiN/TiC donde se observa el corrimiento de los picos (111), (200) y (311) para las diferentes temperaturas del sustrato.	44

3.13. Corrimiento en la posición del pico (111) en función de la temperatura para las bicapas. b. Comparación de intensidades de las bicapas y el sustrato en función de la temperatura	45
3.14. Deconvolución de la bicapa de TiN/TiC	45
3.15. (a) Espectros angostos XPS para el Ti2p en la bicapa TiN/TiC. (b) Espectros angostos XPS para el C1s en la bicapa TiN/TiC. (c) Espectros angostos XPS para el N1s en la bicapa TiN/TiC	47
3.16. (a) Simulación del sistema con un radio atómico en escala del 50 % para las bicapas de TiN/TiC. (b) resultados obtenidos con radio atómico en escala del 50 % para las bicapas de TiN/TiC. (c) Distribución de carga para las bicapas de TiN/TiC. (d) Densidad total electrónica para las bicapas de TiN/TiC.	48
3.17. a) Ball on Disc sustrato 304SS. b) profilometría antes y después del recorrido de 100 m	49
3.18. Coeficientes de fricción de los recubrimientos TiN, TiC y TiC/TiN y sustrato 304SS	50
3.19. Profilometría y estereoscopía 10 y 50 X después del recorrido de 100 m para el recubrimiento de TiN	51
3.20. Profilometría y estereoscopía 10 y 50 X después del recorrido de 100 m para el recubrimiento de TiC	52
3.21. Profilometría y estereoscopía 10 X después del recorrido de 100 m para el recubrimiento de TiC/TiN	53
3.22. Porcentaje de desgaste de los recubrimientos de TiN, TiC y TiC/TiN y del acero 304SS	54

INTRODUCCION

La Ingeniería de Superficies implica la ciencia y tecnología de los tratamientos dirigidos a la modificación de las propiedades mecánicas y físicas en la superficie de los materiales para entender los fenómenos que causan las fallas en estos, como desgaste, agrietamiento, oxidación, corrosión, cambios morfológicos y estructurales, obteniendo buena apariencia, protección contra el deterioro y mejora en las propiedades, combinando técnicas de las diferentes ingenierías y ciencias; este desarrollo ha logrado mejorar el desempeño y comportamiento de los materiales frente a procesos productivos, influyendo favorablemente en las ventajas económicas, debido a que la modificación solo afecta la superficie, lo que hace que se cumplan las necesidades tecnológicas con menores costos que reemplazar el material original por uno totalmente nuevo. Los procesos de ingeniería de superficies en general se clasifican en tratamientos de superficies y técnicas de deposición:

- **Tratamientos superficiales:** Pueden efectuarse una amplia gama de técnicas que producen una alteración o cambio de las propiedades mecánicas o en la composición de la superficie tratada (Figura 1), dependiendo de las condiciones de trabajo a las que este expuesta la pieza o material. La respuesta de la superficie frente a las condiciones de trabajo que ha impulsado notablemente el desarrollo de nuevas tecnologías de tratamientos superficiales.
- **Técnicas de deposición:** No producen ninguna alteración en las propiedades del material base, se realiza mediante la deposición de un material diferente en forma de películas delgadas o recubrimientos, para crear una nueva capa sin modificar las características internas del material, en busca de aumentar la vida productiva de las piezas y herramientas y por reducir costos y tiempo de producción (Figura 2).

El impacto de los tratamientos superficiales mediante recubrimientos duros en la comunidad científica se refleja en el continuo desarrollo de nuevas industrias, centros tecnológicos y grupos de investigación que tratan de cubrir las necesidades del mercado. Las aplicaciones mecánicas y tribológicas de los recubrimientos han alcanzado un elevado grado de desarrollo y están en la vida cotidiana en numerosas situaciones: maquinas, equipos industriales y herramientas de corte y conformado, etc. El objetivo principal es disminuir la fricción y el desgaste, ya

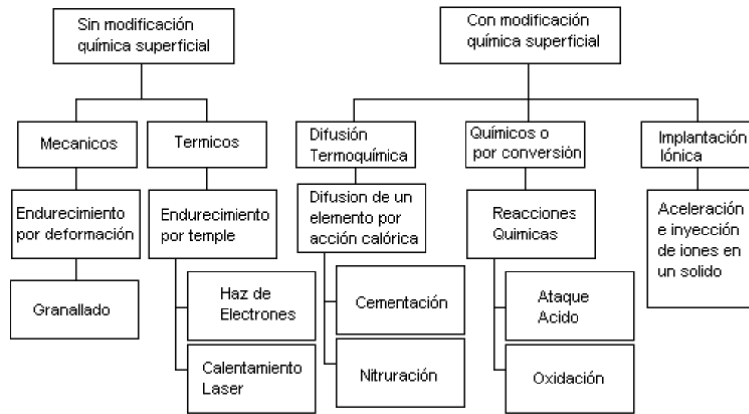


Figura 1: Clasificación de los tratamientos superficiales

que estos fenómenos ocasionan numerosas pérdidas en el funcionamiento de los equipos industriales [2]. Entre los materiales más comunes usados como recubrimientos se encuentran los óxidos, carburos, nitruros, boruros y compuestos de Silicio, debido sus propiedades de estabilidad química, dureza, resistencia mecánica, etc, [3]. Las demandas en la industria para bajar los costos, el aumento de la productividad y calidad del producto estimularon el desarrollo de los recubrimientos duros [4]. Los recubrimientos de TiN, TiC y DLC se utilizan ampliamente para este propósito [5-6]. Especialmente los recubrimientos de TiN por su buena resistencia al desgaste y la corrosión han sido ampliamente usadas como recubrimientos funcionales y protectores en las herramientas de corte y maquinado; sin embargo, el TiN pueden ser fácilmente oxidado por encima de los 600 °C, formando el TiO₂, que contribuye drásticamente a la degradación de sus características de la resistencia de desgaste [7-8]. También ha sido utilizada como barreras de difusión en los procesos de dispositivos semiconductores y por su color oro se utiliza en aplicaciones decorativas [9-12]. Pero todavía hay varias desventajas como la dureza, adhesión, la fricción y la resistencia a la oxidación que limitan las aplicaciones del TiN. Para mejorar estas propiedades se ha investigado recubrimientos ternarios como son el (TiAl)N, (TiZr)N y (Ti,Nb)N [13-15]. El concepto de multicapas implica el uso de varias capas de materiales mutuamente solubles con el fin de promover el desarrollo de interfaces altamente adherentes entre ellos [16]. Las multicapas son importantes debido a que el recubrimiento de la primera capa, en contacto con el sustrato, tiene por función promover una buena adherencia, los materiales de las capas siguientes se eligen con el fin de obtener buenas propiedades tribológicas, mecánicas, eléctricas, magnéticas y ópticas; estas propiedades no solo son de interés científico, sino también tecnológico, debido a las múltiples aplicaciones de los recubrimientos tales como protección, barreras térmicas, aplicaciones

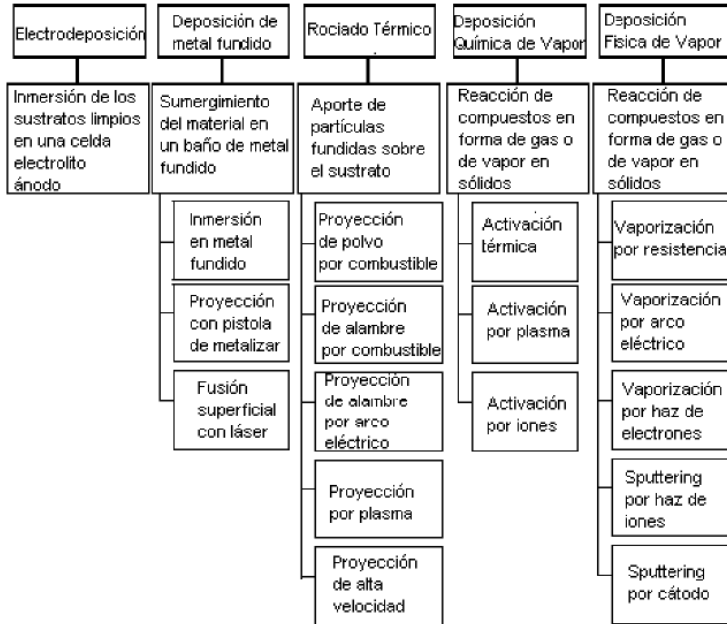


Figura 2: Clasificación de las técnicas de deposición

ópticas, biomedicina, semiconductores, y usos decorativos [17]. Algunos ejemplos de multicapas son W/WC, Ti/TiN/DLC, TiAl/TiAlVN, TiN/TiC, entre otros [18]. El desarrollo de recubrimientos en multicapas para herramientas de corte actúa como barreras de difusión que aíslan la viruta formada en la pieza de trabajo del material de corte y permiten altas velocidades del corte [19].

Los recubrimientos en monocapa de TiN y TiC pueden dar múltiples combinaciones para lograr un mejor aprovechamiento de sus propiedades comparado al que se observa en monocapa. Debido a esto, los sistemas en bicapas, multicapas y gradientes funcionales ofrecen ventajas como mejor adherencia en el sustrato, mayores ligaduras en la interfase como resultado de la interdifusión de una capa sobre otra, por ejemplo los recubrimientos en multicapa de la forma TiC/TiN sobre sustratos de alto contenido de carbón mejoran considerablemente la adherencia de las películas debido a la interdifusión del carbón hacia el sustrato [20]. Es importante estudiar las multicapas en función de sus parámetros de crecimiento para observar la influencia de la microestructura en las propiedades tribológicas. Diferentes trabajos realizados para estudiar estas bicapas se han realizado por sistemas CVD [21], implantación iónica [22] y pulverización catódica [23]. En el laboratorio de física del plasma se han realizado diferentes trabajos variando la temperatura del sustrato. En la tesis "Crecimiento y caracterización de bicapas TiN/TiC por la técnica PAPVD por arco pulsado" se

observó la influencia de la temperatura variando la temperatura del sustrato en 50, 100 y 150°C. Los resultados muestran que en la temperatura de 100°C presento mejor comportamiento microestructural. Debido a esto, en el siguiente trabajo de maestría se realizó un estudio en esta temperatura variando la temperatura en pequeños rangos con el fin de estandarizar el proceso y encontrar las mejores condiciones de deposición. Este trabajo se enfocó en la influencia de la temperatura en el crecimiento de las bicapas y se analizó como es el comportamiento de la microestructura en el desgaste y la fricción en los diferentes recubrimientos utilizando un sistema no comercial de arco pulsado [24].

OBJETIVOS

Para el desarrollo de esta investigación se plantean los siguientes objetivos:

Objetivo general

Producir recubrimientos de TiN, TiC y bicapas de TiN/TiC con el sistema de Arco Pulsado, y caracterizar su microestructura, composición química y resistencia al desgaste.

Objetivos específicos

1. Determinar las condiciones de depósito y producir recubrimientos de TiN y TiC por el sistema de arco pulsado variando la temperatura del sustrato desde 85, 100 y 115°C
2. Caracterizar la microestructura y la composición de los recubrimientos producidos mediante difracción de rayos de x y espectroscopia de fotoelectrones
3. Evaluar el coeficiente de fricción y las tasas de desgaste en los recubrimientos de TiN, TiC y TiN/TiC utilizando la técnica ball on disc. Esta investigación se divide en tres capítulos: el capítulo uno se explican brevemente los fundamentos teóricos sobre la técnica de arco pulsado y las propiedades de los recubrimientos, en el capítulo dos se hará una descripción detallada de lo relacionado con los equipos, el montaje experimental y las técnicas para analizar los recubrimientos. Se pretende que la lectura de este capítulo aporte la información suficiente para que cualquier investigador interesado en trabajar con arco pulsado, pueda elaborar sus experimentos y el capítulo tres se exponen resultados de la influencia de la temperatura en el crecimiento de los recubrimientos y como la microestructura influye en el comportamiento tribológico.

Bibliografía

- [1] Sebastián Mejía Londoño. “*Diseño y Construcción de un reactor experimental monoevaporador para la producción de recubrimientos funcionales bajo la técnica PAPVD*”. Ingeniería Industrial. Universidad Nacional De Colombia Sede Manizales. 2004
- [2] Francis Clarysse, Walter Lauweren, Michel Vermeulen. “*Tribological properties of PVD tool coatings in forming operations of steel sheet*”. Wear 264 (2008) 400-404
- [3] D. J. Albella. Preparación y caracterización de recubrimientos y láminas delgadas. 2006
- [4] C. Mitterer, F. Holler, D. Reitberger, E. Badisch, M. Stoiber, C. Lugmair, R. Nöbauer, Th. Müller and R. Kullmer. Surf. Coat. Technol.163-164, 30 (2003), Pages 716-722
- [5] O. Knotek, W.D. MuÈnz, T. Leyendecker, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (4) (1987) 2173.
- [6] J. Kourtev, R. Pascova, Vacuum 47 (10) (1996) 1197.
- [7] J. Roos, J.P. Celis, E. Vancoille, S. Boelens, F. Jungbult, J. Ebberink, H. Homberg, Thin Solid Films 193-194-1990.547.
- [8] J.M. Molarius, A.S. Korhonen, E. Harjiv, R. Lappalainen, Surf.Coat. Technol. 33-1987.117
- [9] Makino Machine Tool Company, The Myths of High-Speed Machining, Moldmaking Technology, (1998) 53-56.
- [10] W. König, R. Fritsch, Surf. Coat. Technol. 68-69 (1994) 747-754.
- [11] D.-Y. Wang, Y.W. Li, W.Y. Ho, Surf. Coat. Technol. 114 (1999) 109-113.
- [12] J. Kopac, M. Bahor, M. Sokovic, Int. J. Mach. Tools Manuf. 42 (2002) 707-716.
- [13] O. Knotek, W.D. MuÈnz, T. Leyendecker, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (4) (1987) 2173.

- [14] J. Kourtev, R. Pascova, Vacuum 47 (10) (1996) 1197.
- [15] O. Knotek, M. BoÈhmer, T. Leyendecker, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (6) (1986) 2695.
- [16] Arroyave, M. Tesis Maestria, Universidad Nacional de Colombia-sede Manizales, (2004).
- [17] M. Sarwar. Applications of diamond films and related materials: Third International Conference San Diego California, Ed. A. Feldman 219, (1995)
- [18] Y.-C Zhu, K. Yukimura, C-x Ding, P.-y Zhang, Thin Solid Films 388 (2001) 2 77-282.
- [19] R. Edwards, Cutting Tools, the Institute of Materials, 1993
- [20] Tesis Vicente
- [21] Kim DJ, Cho YR, Lee MJ, Hong JM, Kim YK, Lee KH. Surf Coat Technol 1999; 116-119: 906.
- [22] Salas O, Kearns K, Carrera S, Moore JJ. Surf Coat Technol 2003, 172: 117.
- [23] Holleck H, Schier V. Surf Coat Technol 1995; 76-77: 328.
- [24] Devia A, Benavides V, Restrepo E, Arias DF, Ospina R. Vacuum 2006; 81: 378.

Capítulo 1

FUNDAMENTOS

Técnicas asistidas por plasma utilizadas en los recubrimientos duros

Los procesos de tratamiento de materiales por plasma representan un grupo de técnicas modernas que utilizan plasmas para generar recubrimientos o modificar las propiedades superficiales de un material. Las técnicas de recubrimientos más conocidas son PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition - Deposición Química en fase Vapor Asistida por Plasma) y PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition - Deposición Física en fase Vapor Asistida por Plasma), de amplio uso en microelectrónica, óptica y recubrimientos duros sobre herramientas de corte y conformado. La diferencia entre estas dos técnicas está dada por el mecanismo para generar y transportar el vapor del material y la forma en que se depositará en el sustrato [1].

1.1. Deposición Química en Fase de Vapor

Consiste en la formación de una película sólida sobre una superficie de un material a partir de reacciones químicas (moléculas, átomos, iones, moléculas y átomos excitados y radicales libres) que se presentan en el interior de una cámara de reacción, en donde hay una serie de parámetros a controlar, tales como temperatura, presión, distancias interelectródica, entre otras [2].

1.2. Deposición Física en Fase de Vapor

La Deposición Física de Vapor Asistida por Plasma PAPVD es un procedimiento que consiste en arrancar átomos de un blanco ya sea sólido o líquido, en forma de átomos y moléculas, las cuales son depositarlos en forma de vapor en un sustrato donde se condensan, por medio de un plasma constituido por los gases

del ambiente. Los mecanismos tradicionales de la deposición PAPVD son ion plating (plateado iónico), sputtering y evaporación [2].

1.2.1. Pulverización catódica (Sputtering):

A diferencia de los procesos de evaporación, obtienen los átomos que forman el recubrimiento mediante el bombardeo de unos blancos (metálicos o cerámicos) con iones de un gas inerte (Argón) a baja energía (500-1000 eV), dichos átomos pulverizados viajan hasta las superficies próximas depositándose en ellas en proporciones similares a las del blanco. Los procesos de sputtering se caracterizan por ser más lentos que los de evaporación, pero tienen la ventaja de ser más limpios, más versátiles y más controlables. Los sistemas empleados se basaban en fuentes de iones de baja energía y una adecuada disposición geométrica de fuentes, blancos y superficies a recubrir, entre las principales variaciones que presenta la técnica de sputtering se encuentran los procesos balanceados, desbalanceado, RF, DC, con o sin magnetrón [3].

1.2.2. Evaporación:

Se caracteriza por la evaporación del material de aporte o blanco, generalmente un metal, mediante un calentamiento intenso producido por diversos medios como resistencias eléctricas, corrientes inducidas continuas o pulsadas, láseres o, por el bombardeo de un haz de electrones. Las descargas eléctricas por arco involucran altos niveles energéticos que funden y evaporan pequeñas cantidades de material en la superficie del blanco. La evaporación por arco como medio de deposición de recubrimientos, ha recibido una importante atención debido principalmente a que el porcentaje de presencia de iones en el flujo emitido es muy alto (10 a 100 %) y la alta energía cinética producida (40 a 100 eV) [4].

Uno de los mecanismos más comunes para la generación de recubrimientos superficiales por evaporación lo constituyen las descargas eléctricas. En muchas de estas, gran parte de la corriente eléctrica es conducida por electrones libres. Existen diferentes tipos de descargas eléctricas, sin embargo las más utilizadas son descarga luminosa (glow) y arco.

Descargas Glow: Los mecanismos básicos de emisión de la descarga glow son la emisión fotoeléctrica y la emisión resonante; en la emisión fotoeléctrica, un fotón incide sobre la superficie del material, si la energía del fotón supera la función de trabajo del material; esto significa que $hc/\lambda > eVw$, donde Vw es el potencial de trabajo del material, e es la carga del electrón, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda del fotón incidente; existe la probabilidad de que el fotón transfiera su energía a un electrón que se encuentra en el nivel de Fermi o por debajo de él, en este caso el electrón será emitido de la superficie del material. Los electrones también pueden ser emitidos como resultado de la colisión de partículas sobre la superficie, si un ión, con potencial de ionización $Vi > 2Vw$, ó un átomo excitado con potencial

de excitación $V_{ex} > V_w$, incide sobre la superficie, la energía de ionización o de excitación según sea el caso, puede ser usada para liberar un electrón.

Estos procesos son también conocidos como emisión secundaria de electrones y son poco eficientes en términos de tasa de pulverización. Su principal característica es que es producida a muy baja corriente y alto voltaje, en las descargas glow la corriente es alta comparada con la emisión total [5].

Descargas por Arco: Cuando la temperatura de un conductor aumenta, la pequeña fracción de electrones, con energía suficiente para escapar de la superficie del material, aumenta, a este proceso se le conoce como emisión termoiónica. Si la corriente de la descarga es suficientemente grande, un proceso alternativo para generar electrones, que requiere menor potencia por electrón, ocurre si la corriente de emisión se concentra en un área muy pequeña de la superficie del cátodo. En estas circunstancias, el flujo de la corriente de emisión produce una temperatura muy alta localmente, incluso cuando el volumen del cátodo está frío. Debido a las pequeñas dimensiones involucradas en este fenómeno, incluso un potencial pequeño puede producir un campo grande, el cual puede producir emisión por campo de electrones subyacentes a la superficie del cátodo, la región local del cátodo que soporta la emisión de electrones se conoce como spot catódico.

La combinación de altas temperaturas y altos campos eléctricos, ocurre una mezcla de emisión termoiónica y emisión por campo, conocida como emisión T-F (termofield emission) [5]. Si el calentamiento es suficientemente rápido, el material sólido del cátodo es transformado directamente en plasma, en este caso, electrones libres y iones son producidos simultáneamente, en contraste con los otros casos, la emisión de electrones y la generación de iones y electrones son procesos separados. Este tipo de emisión se conoce como emisión explosiva.

El arco es una descarga producida a bajo voltaje y alta corriente en un sistema compuesto por dos electrodos en atmósfera de gas o vapor. Es posible obtener un arco ya sea a altas o bajas presiones de gas [5]. Las características básicas de los sistemas de recubrimientos basados en la producción de arcos son: la duración del pulso y el electrodo donde se produce el vapor. Es posible encontrar dos tipos de pulso denominados arco pulsado y arco continuo, la principal diferencia entre las descargas glow y las descargas por arco, es la caída del potencial en el cátodo [5]-[6].

En el arco continuo, el ánodo y el cátodo deben sostener la corriente del arco y disipar el calor generado, esto dificulta realizar cambios de cátodos y no permite la utilización de materiales con baja conductividad térmica. El arco debe estar confinado, ya que este puede dañar otros componentes del sistema, como sondas o soportes y producir contaminaciones en los recubrimientos. El arco pulsado se extiende por un periodo de tiempo generalmente corto, debido a esto no es necesario enfriar directamente el cátodo, y por la relativa simplicidad de este sistema, es posible realizar cambios de cátodo, permitiendo un control fino sobre

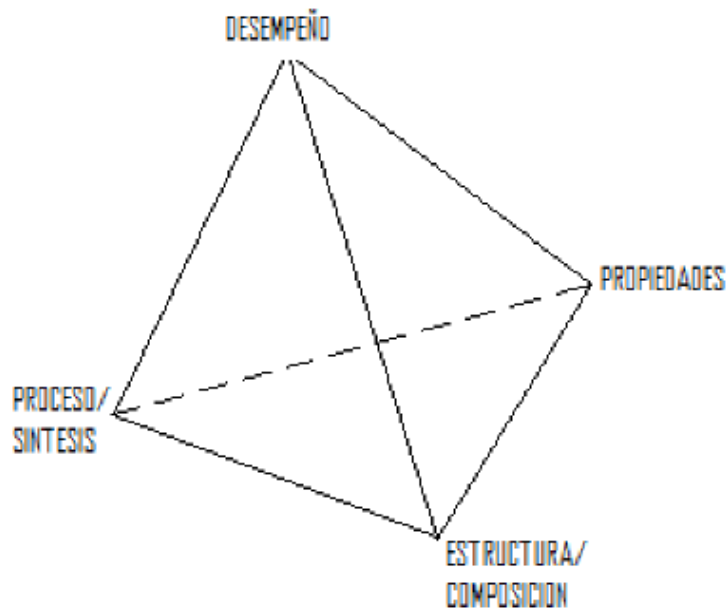


Figura 1.1: Relación entre microestructura, síntesis, propiedades y desempeño en los recubrimientos duros

la tasa de deposición, la formación de películas delgadas o multicapas con espesor y composición modulable pulso a pulso [5]-[8].

1.3. Propiedades de los recubrimientos duros

Uno de los campos importantes de la ciencia e ingeniería de materiales es el estudio de la relación intrínseca entre las propiedades y los fenómenos asociados con su estructura, síntesis y desempeño. Esta relación se muestra esquemáticamente en la figura 1.1 en forma de un tetraedro [9].

En los sistemas recubrimiento/sustrato esta relación está influenciada por las condiciones de deposición y crecimiento. En el caso de procesos de sistemas PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition), existe un número de variables en el proceso que pueden controlarse y que inciden en la microestructura; aunque es complejo predecir la relación microestructura - propiedades de los sistemas PAPVD, debido a la naturaleza del proceso de deposición y al alto número de parámetros que imponen limitaciones cinéticas; algunos autores han descrito modelos de estas relaciones [1].

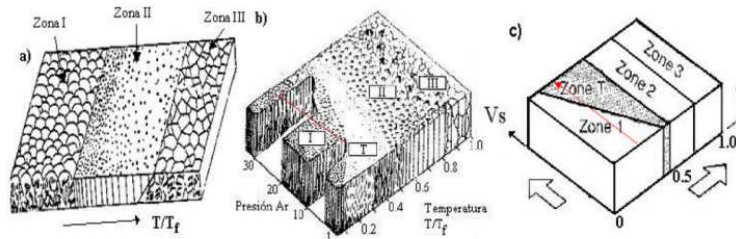


Figura 1.2: Diagrama de Thornton

A partir de observaciones en el crecimiento de capas de distinta naturaleza (metales, aislante, etc) Movchan y Demchysin desarrollaron un modelo cualitativo de microestructura para las capas obtenidas por evaporación a diferentes valores de T/T_f (modelo MD) [10]. El modelo MD considera tres zonas de microestructura con características bien definidas (figura 2.a). Este modelo fue modificado por Thornton [11], quien con base en el estudio de la incidencia de la presión del gas en un proceso de sputtering, sugirió la presencia de otra zona de microestructura correspondiente a la transición entre las zonas I y II (modelo TMD, figura 2.b).

Messier [10] coincidió con el modelo de Thornton (figura 2.c), 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.

En los modelos de microestructura considerados, la temperatura tiene la mayor influencia en el crecimiento. Sin embargo, para procesos asistidos por plasma donde es posible reducir considerablemente esta temperatura, los fenómenos de difusión se facilitan gracias al suministro de especies activadas (átomos en estado excitado, iones) que requieren de menor energía para la formación de los arreglos atómicos. La energía con que estas especies llegan al sustrato tiene un efecto importante en la formación del recubrimiento, facilitando su formación con las propiedades requeridas. La microestructura influye en la adherencia, dureza, resistencia a la corrosión y tensiones residuales [11].

Los recubrimientos han significado un gran avance en la ingeniería de superficies, debido que algunos de los procesos son asistidos por plasma logrando obtener materiales compuestos que aportan propiedades físicas y químicas al material sobre el cual están depositados, entre los materiales más comunes usados como recubrimientos se encuentran los Óxidos, Carburos, Nitruros, Boruros y compuestos de Silicio, debido sus propiedades de estabilidad química, dureza, resistencia mecánica, etc. [12], y son utilizados actualmente en una amplia

gama de aplicaciones para reducir el desgaste en los procesos tribológicos que involucran herramientas de corte y conformado, moldes de extrusión, moldes de vaciado, piezas móviles en maquinas y motores, etc.

Las propiedades de un recubrimiento tales como la adherencia, la dureza, la interfaz, determinan su comportamiento funcional.

Adherencia: La adherencia es una propiedad asociada a la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento y depende de fuerzas de unión a nivel atómico o de anclaje mecánico entre ambos materiales [13]. Si se considera el comportamiento mecánico del sistema recubrimiento-sustrato bajo el efecto de fuerzas externas en condiciones de trabajo, las tensiones inducidas por la deformación del conjunto pueden producir fallas cohesivas tanto en el material del recubrimiento como en el sustrato, con eventual propagación a la interfase.

Hay dos tipos de adhesión: La adhesión termodinámica que se define como el trabajo WA requerido para separar una unidad de área de dos superficies formando una interfase y la adhesión práctica es la fuerza necesaria para desprender la película del sustrato [14]

Interfases: Las interfases dependen de WA, la morfología del sustrato, la interacción química, la tasa de difusión y de los procesos de nucleación de las películas. Se realizan crecimientos en bicapas y multicapas para generar interfases entre los diferentes materiales con el fin de mejorar su adherencia y sus propiedades tribológicas. En la tabla 1 se muestra la clasificación de las interfases se pueden clasificar en [15]-[16].

Dureza: Puede definirse como la resistencia a la deformación plástica superficial localizada producida por otro material más duro (indentador), la dureza de un recubrimiento es una propiedad importante por cuanto condiciona su comportamiento tribológico y está determinado principalmente por la magnitud de las fuerzas de unión interatómicas del material y por su estructura. Desde el punto de vista de la fuerza interatómica, una alta energía de cohesión, una corta longitud de alcance y un alto grado de enlaces covalentes aumentan la dureza de un material [17].

1.4. Mecanismos de crecimiento para las películas delgadas

El crecimiento de los recubrimientos duros se realiza por medio de procesos de nucleación, este proceso inicia cuando los átomos son evaporados y/o pulverizados de la superficie del blanco por medios físicos, al llegar a la superficie del sustrato son físicamente absorbidos, 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; a mayor temperatura y menor energía de enlace la

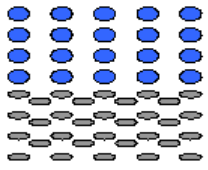
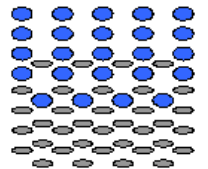
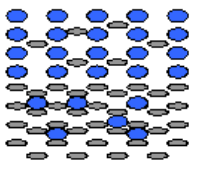

<p>En la interfase abrupta no existe afinidad química ni efectos de difusividad entre los átomos del recubrimiento y el sustrato, la interfase queda limitada a una delgada región de unas pocas dimensiones atómicas de espesor donde dominan especialmente fuerzas de unión débiles de tipo de Van der Waals que dan por resultado una adherencia relativamente pobre.</p>	<p style="text-align: center;">Abrupta</p> 
<p>La reactividad química entre los átomos de ambos componentes del sistema, forma una interfase compuesta, la cual es usualmente frágil como resultado de las tensiones internas generadas por los cambios volumétricos que acompañan a las reacciones químicas, por lo que solamente interfaces muy delgadas tienen un comportamiento de adherencia satisfactorio</p>	<p style="text-align: center;">Compuesta</p> 
<p>Si el efecto dominante es la difusividad de las especies del recubrimiento del material del sustrato, se forma una interfase de difusión, que se caracteriza por una tensión gradual de las propiedades entre ambos materiales, las interfaces de difusión tienen alta adherencia.</p>	<p style="text-align: center;">Gradual</p> 
<p>Si la rugosidad del sustrato es importante ($1\mu m$) se forma una interfase de trabado mecánico, es decir, la adherencia está determinada por las propiedades mecánicas de los materiales del sustrato y del recubrimiento y por las características estructurales del recubrimiento</p>	<p style="text-align: center;">Mecánica</p> 

Tabla 1.1: Clasificación de las interfases

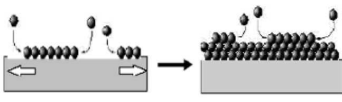
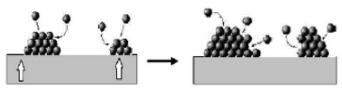
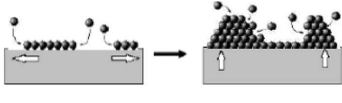
 <p style="text-align: center;">Frank-Van der Merwe</p>	<p>Este tipo de crecimiento se da cuando la desigualdad en la red es pequeña y la fuerza de atracción entre el sustrato y los átomos adsorbidos es más fuerte que los enlaces entre los átomos, las películas en este tipo de crecimiento crecen película a película.</p>
 <p style="text-align: center;">Volmer-Weber</p>	<p>Ocurre cuando la fuerza de atracción entre los átomos es más fuerte que la que sostienen con el sustrato. Este tipo de crecimiento se observa en películas de metales, en aislantes o sobre sustratos contaminados.</p>
 <p style="text-align: center;">Stranski-Krastanov</p>	<p>Este modo de crecimiento se ha observado en diferentes materiales como por ejemplo plata y germanio sobre silicio. Inicialmente los átomos de la película forman monocapas completas sobre el sustrato y después de varias monocapas comienza el crecimiento en islas sobre esas capas.</p>

Tabla 1.2: Modo de crecimiento de las películas delgadas. a) Frank-Van der Merwe, b) Volmer-Weber, c) Stranski-Krastanov

movilidad de los átomos es mayor sobre la superficie del sustrato y la posibilidad de conglomerarse; los conglomerados que no son termodinámicamente estables serán liberados por la superficie del sustrato, por el contrario los conglomerados termodinámicamente estables superan la barrera de nucleación [18] iniciando el proceso de crecimiento, 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.

Estos tipos de interacciones son las que determinan la morfología de crecimiento de la película. Los átomos llegan a la superficie del sustrato a diferentes posiciones y con distintas energías cinéticas. Dependiendo de la energía de los átomos y de sus posiciones, estos pueden evaporarse nuevamente o ser adsorbidos por el sustrato; estos átomos pueden exhibir una gran variedad de arreglos espaciales, variando desde átomos adsorbidos aleatoriamente hasta el empaque perfecto capa sobre capa. Estos modos de crecimiento (ver figura 3) pueden ser divididos en tres tipos [19-20]:

1.5. Propiedades del titanio (Ti), nitruro de titanio (TiN) y carburo de titanio (TiC).

1.6. Propiedades del titanio

El titanio es un elemento de transición, la estructura electrónica que presenta es incompleta en la capa d, esta estructura electrónica permite que el titanio forme compuestos sólidos con elementos sustitucionales. El titanio reacciona rápidamente con el oxígeno, el nitrógeno, el hidrógeno y el carbono; dicha reactividad depende de la temperatura y tiene un comportamiento exponencial. Con grandes intervalos de tiempo y altas temperaturas, los gases se difunden en la red cristalina del titanio [21]

1.7. Características del nitruro de titanio

El Nitruro de Titanio tiene una combinación de enlaces covalentes, iónico y metálico. El TiN se caracteriza por tener una estructura cristalina FCC (Face Centered Cubic - Cúbica de Cara Centrada); además de esta estructura es muy posible encontrar otros tipos de nitruros como el Ti_4N_3 y Ti_3N_2 . De acuerdo a la combinación de sus enlaces químicos y la estructura cristalina, el TiN posee las siguientes características: bajo coeficiente de fricción, buena presentación de los acabados superficiales, elevada dureza superficial, buena adhesión, resistencia al desgaste, químicamente estable [22].

1.8. Características del carburo de titanio

El carburo de titanio (TiC) es un material de interés comercial porque posee las siguientes características: Es uno de los carburos más duros, tiene una baja densidad, alta conductividad térmica y eléctrica, dureza alta y buena resistencia de corrosión y térmicamente estable. [23]. Las aplicaciones incluyen el corte, uso de las barreras térmicas y resistencia a la corrosión en estructuras metálicas [24]. Las aplicaciones del TiC han suscitado un gran interés investigativo, especialmente para entender las propiedades estructurales y superficiales del material y lograr el control de las mismas en función de los parámetros de síntesis y depósito. A diferencia de otros tipos de películas estas pueden ser producidas a bajas temperatura.

1.9. Estructura química.

La estructura cúbica del NaCl es común en muchos nitruros y carburos de metales de transición, el átomo metálico es octaédricamente coordinado por los enlaces de los átomos de nitrógeno y carbón. Debido a que los radios atómicos dan idea de la posible forma de acomodación que tienen los átomos en una red

cristalina (Ti=1,47 Å N=0,92 Å y C=0,914 Å), se observa que el nitrógeno y el carbón se acomodan en sitios intersticiales en la red. Las moléculas con enlace covalente poseen cierto carácter iónico. El porcentaje de carácter iónico parcial puede ser interpretado en base a la ecuación de electronegatividad Pauling. La diferencia en electronegatividad entre los elementos de un carburo y un nitruro intersticial es alta:

$$\% \text{ caracter iónico} = \left(1 - e^{(-/4)(x_A - x_B)}\right) \cdot 100 \%$$

Donde, x_A y x_B = Electronegatividades de los átomos A y B en el compuesto. El % de carácter iónico para el TiC y el TiN es 30.23 % y 51.44 %, respectivamente.

El TiN posee un mayor porcentaje de enlace iónico con respecto al TiC ocasionando que los enlaces del TiN tenga una tendencia al régimen iónico. De estos resultados podemos observar que en la red del TiC los átomos de titanio y carbón comparten en mayor porcentaje enlaces covalentes y metálicos con respecto a la red de TiN. Por esto, el TiC tiene una mayor dureza [25].

Bibliografía

- [1] Rodrigo. A. Rodrigo. Efecto de las Variables de Procesos Reactivos de Deposición por Plasma sobre las Propiedades de Recubrimientos Duros. Noveno Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. Buenos Aires Argentina. Agosto de 2006.
- [2] Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD). Principles, Technology, and Applications. Second Edition
- [3] H.O. Pierson, Handbook of Quimical Vapor Deposition. Principles, Technology and Aplications. Noyes Publiccations, USA. 1982.
- [4] B. Segura. Producción y caracterización de recubrimientos en multicapas de TiN/DLC en películas delgadas. Tesis de Maestría e Física, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales.
- [5] B. L. Raymond; P. J. Martin, D. R. Mckenzie. Vacuum arc science and technology. Handbook of Applications of Vacuum Arc and Science and Technology. William Andrew Publishing/Noyes publications. 1995
- [6] . H. M. Yusoff, R. Shastry, T. Querrioux, J. Abrahamson. Current Applied Physics 6, (2006) 422-426.
- [7] J. Pérez Bilbatua, G. Alberdi, P. López. Herramientas para mecanizado a alta velocidad. Centro de Aplicaciones del Mecanizado de Alta Velocidad de Tekniker. 2001.
- [8] K. Taube, K. Bewilogua, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2003
- [9] Committee on Materials Science and Engineering, Solid State Sciences Committee, Commission on Physical Sciences, Mathematics, and Resources, Commission on Engineering and Technical Systems, National Research Council. Materials Science and Engineering for the 1990s: Maintaining Competitiveness in the Age of Materials. 1989.
- [10] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene. Microstructural Evolution During Film Growth. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surface and Films. 21 (2003) 117-128.

- [11] Philip J. Martin. Coatings from the Vacuum Arc. Handbook of Vacuum Arc Science and Technology. Edited by R.L. Boxman, D. M. Sander, P. J. Martin. Noyes Publications.
- [12] D. J. Albella. Preparación y caracterización de recubrimientos y láminas delgadas. 2006.
- [13] K.L. Mittal. Adhesión Measurement of Films and Coatings, VSP BV, The Netherlands (1995)
- [14] C. Rincón. Proyecto Precompetitivo VIII 7. Producción y Caracterización de Recubrimientos Duros. Coordinador Pedro Prieto Pulido. Junio de 2003.
- [15] M. Ohring. The Materials Science of Thin Films. Academia Press. San Diego, CA (1992)
- [16] D.M. Mattrox. Adhesión and Surface Preparation. Cáp. 3 en Deposition Technologies for Films and Coatings
- [17] P.B. Bozano. Análisis sobre la dureza de recubrimientos superficiales anti-desgaste producidos en fase de vapor. Trabajo de Introducción a la investigación XII Curso de Metalurgia y Tecnología de Materiales, Departamento de Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires (1993)
- [18] . K. Wasa and S. Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications, Noyes, New Jersey, 1992.
- [19] D. L. Smith. Thin-Film Deposition Principles and Practice, Mc Graw Hill, New York (1995) pp. 144.
- [20] J. G. Ramírez. Estudio estadístico de imágenes de AFM aplicado a películas delgadas magnéticas basadas en el sistema $\text{La}_2/3\text{Ca}_1/3\text{MnO}_3$.. Tesis M.S., Universidad del Valle, Colombia (2001).
- [21] Welsh G., Boyer R., Colliins E.W., Material Properties Handbook: Titanium alloys, ASM, Ohio, EE.UU. (1994)
- [22] H. Holleck. Basic principles of specific applications of ceramic material as protective layer, Surface and Coatings Technology, 1990.
- [23] B.H. Lohse, A. Calka., D. Wexler. Journal of Alloys and Compounds 394 (2005) 148-151
- [24] Y.-C Zhu, K. Yukimura, C-x Ding, P.-y Zhang, Tribological properties of nanostructured and conventional WC/Co coatings deposited by plasma spraying, Thin Solid Films 388 (2001) 2 77-282.
- [25] V. J. Benavides Palacios. Sintesis y Caracterizacion de Sistemas en Monocapas y Bicapas de TiN/TiC Utilizando Plasmas Producidos por Arco Pulsado. Tesis de Maestria. Universidad Nacional de Colombia. 2008

Capítulo 2

DETALLE EXPERIMENTAL

2.1. SISTEMA DE CRECIMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS

El laboratorio de física del plasma cuenta con un sistema de recubrimientos utilizando arco pulsado por la técnica deposición física de vapor asistida por plasma (PAPVD) [1], el cual se utilizó para producir los recubrimientos de TiN/TiC sobre sustrato de acero 304, este sustrato es ampliamente utilizado en la industria química, procesamiento alimenticio, equipamiento quirúrgico, válvulas, tuberías, equipo de refrigeración. El montaje experimental está constituido por un sistema de vacío el cual incluye la cámara de acero inoxidable. Dentro de la cámara se encuentra el ánodo y cátodo enfrentados. Uno de los electrodos es el blanco de Ti y el otro es el sustrato de acero 304 el cual va a ser recubierto. Este sistema esta ensamblado con un sistema de vacío compuesto por una bomba mecánica y turbo-molecular con sus respectivos sensores y controles de presión. El sistema eléctrico está formado por dos fuentes de potencia, la primera es una fuente de DC para producir descarga luminosa (glow) y la segunda constituida por un banco de capacitores la cual es utilizada para producir el arco pulsado. Un pulso de trigger de aproximadamente 5 milisegundos de duración, se encarga de iniciar la ruptura dieléctrica del gas entre el ánodo y el cátodo para que los condensadores se descarguen produciendo una corriente aproximada de 177 amperios y un voltaje de descarga que oscila entre 320 y 340 voltios según el material del blanco. El proceso es manejado automáticamente a través de un panel de control [1].

Los componentes del sistema de deposición de recubrimientos son (Figura 2.2):

1. Cámara de reacción.
2. Sistema de vacío

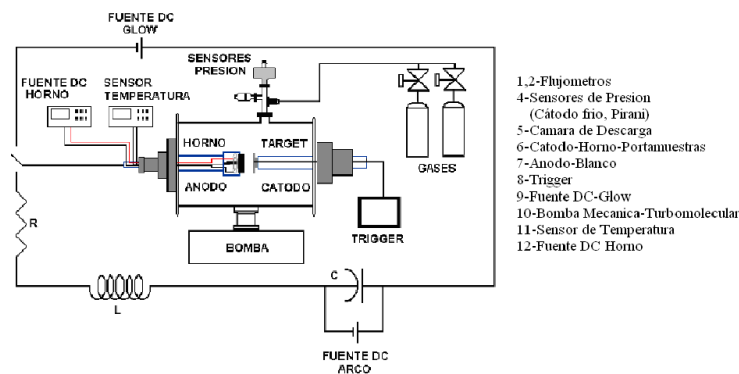


Figura 2.1: Esquema del Sistema de Deposición

3. Circuito RLC.
4. Fuente Trigger.
5. Fuente DC.
6. Sistema de gases
7. Sistema de medidores de presión
8. Sistema de temperatura (Figura 2.3).

2.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las bicapas de TiN/TiC se depositaron sobre sustratos de acero inoxidable 304, ampliamente utilizado en la industria química, procesamiento alimenticio, equipamiento quirúrgico, válvulas, tuberías, equipo de refrigeración, en el anexo 1 se describen las características de este material, las dimensiones de las probetas son diámetro de 12,7mm y espesor de 2mm, las probetas son previamente pulidas con lijas # 80 hasta #1500 para obtener una superficie de baja rugosidad. Después se hace una limpieza con acetona para disolver grasas e impurezas. Finalmente, se limpia la superficie utilizando una descarga continua (plasma glow) dentro del reactor, durante un tiempo de 5 minutos a una presión de 2.5 mbar con una corriente de 50 mA con una atmósfera de nitrógeno. El blanco que se utilizó para la deposición de TiN/TiC es de Titanio-6N. Antes de la deposición se realiza un pre-vacío del orden de 10^{-4} mbar, con el fin de evacuar residuos gaseosos e impurezas, luego se llena la cámara con argón para realizar una limpieza de los contaminantes a una presión de 2.5 mbar para obtener el gas de trabajo puro. Se realiza nuevamente el vacío para conectar el horno en



Figura 2.2: Esquema del horno

Temperatura de crecimiento (°C)	Voltaje (V)		Presión (mbar)		Distancia entre electrodos (mm)	Numero de arcos
	TiN	TiC	TiN	TiC		
85	300	260	1,7	3,0	5	4
100	300	260	1,7	3,0	5	4
115	300	260	1,7	3,0	5	4

Tabla 2.1: Condiciones experimentales del TiN/TiC

la temperatura deseada. Luego, para realizar las películas de TiN, con gas de trabajo nitrógeno, se establece las condiciones apropiadas como presión, voltaje, corriente de carga, distancia interelectrodica y variando la temperatura a 85-100-115°C. Para crecer las capas de TiC sobre el sustrato, se realiza un prevacío hasta 10⁻⁴ mbar para garantizar la atmósfera libre de Nitrógeno. Luego se introduce el Metano para depositar los recubrimientos de TiC. En la tabla 2.1 se indica los parámetros establecidos para crecer las bicapas de TiN/TiC.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.3.1. Difracción de Rayos X (XRD):

La técnica de Difracción de Rayos X permite el estudio no destructivo de materiales cristalinos, para determinar fases presentes, proporción relativa de las

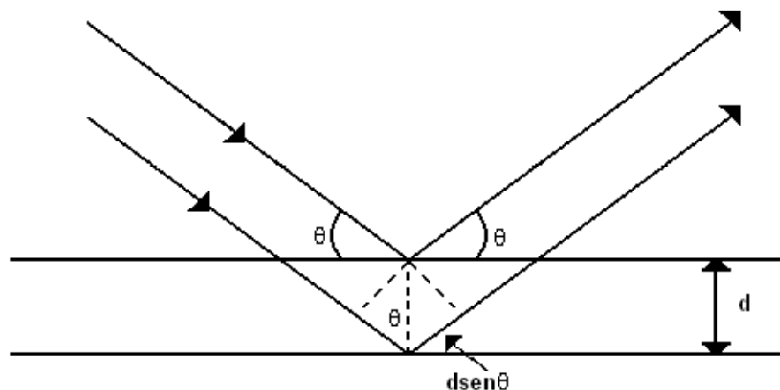


Figura 2.3: Ley de Bragg

mismas, orientaciones cristalinas, tensiones residuales y microdeformaciones [2]. El principio físico de esta técnica es la ley de Bragg. Se incide un haz de rayos X, sobre un cristal que posee planos atómicos paralelos definidos por los índices de miller (h,k,l), y separados por una distancia d. cada plano refleja una porción de la radiación, el haz incidente forma un ángulo θ con planos.

En las medidas de rayos X se hacen barridos de la intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia del haz con la muestra. Los máximos de intensidad de estos diagramas permiten identificar el material que se tiene y su estructura cristalina, puesto que un máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre los átomos del material. Esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por los planos adyacentes sea múltiplo de λ , es decir,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

Si la longitud de onda de los electrones es muy pequeña la ley de Bragg se satisface para ángulos θ muy pequeños, es decir rayos casi paralelos a los planos cristalinos (Figura 2.4).

El equipo con el que se cuenta para realizar los análisis de Difracción de Rayos X es un Broker D8 Advanced, geometría θ - θ con óptica de haces paralelos, se utiliza la técnica de incidencia razante de 3° , con un barrido 2θ en un ángulo de 0.02° a una velocidad de $2s/paso$ y utilizando una fuente de radiación $CuK\alpha$ de longitud de onda 1.5406 \AA .

2.3.2. Espectroscopia Fotoelectronica de Rayos X (XPS):

Con XPS se hizo un espectro amplio para identificar los elementos presentes, y se tomaron los respectivos espectros angostos para confirmar la formación del

compuesto de la bicapa. Los análisis se realizaron en un equipo XPS ESCALAB 250 Thermo VG Scientific XPS/155 , con una fuente de rayos X de AL, un analizador de energía hemisférico entre -10eV y 1200 eV, un cañón de iones de Argon y 2 cañones de electrones para la compensación de cargas.

2.3.3. Espectroscopia Fotoelectronica de Rayos X (XPS):

esta técnica se usa para obtener información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes. El análisis de la superficie de un sólido mediante XPS se hace mediante la irradiación de la muestra con rayos X suaves monoenergéticos de energía $h\nu$. Estos fotones penetran a una profundidad del orden de 1-10 nm en el sólido, interactúan con los átomos de la región superficial generando electrones que son emitidos por el efecto fotoeléctrico y que tienen una energía cinética según,

$$E_K = E_k + \varphi_m + \varphi_{esp} \quad (2.2)$$

Donde E_k es la energía de enlace, φ_m es la función de trabajo de la muestra y φ_{esp} es la función de trabajo del espectrofotómetro. Normalmente se utilizan los rayos X, blandos, de la línea Ka del Al o del Mg, con energías de 1486.6 y de 1253.6 eV, respectivamente. A partir de la energía de enlace se puede determinar a qué elemento corresponde el pico e incluso se pueden llegar a determinar diferencias entre el mismo átomo pero con distinto enlace debido que varía ligeramente su electronegatividad. En un espectro de XPS se obtiene una gráfica donde se representa el número de electrones detectados en cada intervalo de energía respecto a su energía cinética. La amplitud de estos picos está relacionada con la incertidumbre asociada a la fuente de energía.

Para poder realizar análisis es necesario disponer de una referencia para la energía de enlace. En gases, la energía de enlace se define como la energía que necesita un electrón en el vacío para ir al cero de potencial sin energía cinética [8]. En sólidos se define como la energía para alcanzar el nivel de Fermi, entonces se utiliza la relación,

$$E_k = h\nu - E_{enl} - \varphi_{esp} \quad (2.3)$$

Los análisis se realizaron en un equipo XPS ESCALAB 250 Thermo VG Scientific XPS/155 , con una fuente de rayos X de AL, un analizador de energía hemisférico entre -10eV y 1200 eV, un cañón de iones de Argon y 2 cañones de electrones para la compensación de cargas.

2.3.4. Ball On Disc:

Para conocer el comportamiento tribológico de los recubrimientos obtenidos, se utilizó la prueba Ball-on-Disc. El ensayo consiste en deslizar una bola que en este caso es de Al₂O₃ sobre la muestra la cual está fija. Los parámetros de este ensayo que se pueden variar son la carga que se dispone sobre la bola (deslizador), velocidad del ensayo la cual se da en unidades de cm/s y por último se puede variar el tipo de bola. El equipo funciona por medio de un sensor el cual mide la

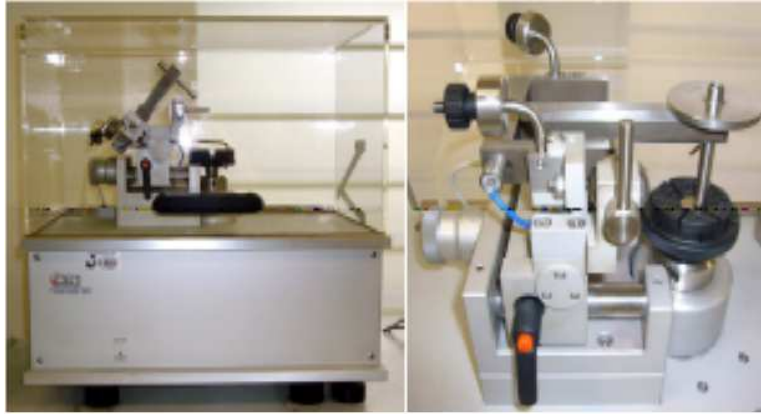


Figura 2.4: Tribómetro CSEM del laboratorio de recubrimientos duros

fuerza opuesta ocasionada al deslizar la bola sobre la muestra obteniendo una grafica del coeficiente de fricción contra distancia, ciclos o tiempo. Este equipo por medio del análisis de las curvas obtenidas junto con el conocimiento de la masa perdida o el volumen perdido es posible conocer los tipos de fenómenos tribologicos que ocurren entre este par tribologico a las condiciones de ambiente, carga y velocidad.

El efecto de las propiedades tribológicas de los recubrimientos, fueron evaluados utilizando Ball on Disc Microphotronics serie Nanovea CSEM - Tribotest con un ball de alúmina, carga de 1N, velocidad de 10cm/s, recorrido de 100 m, parando cada 5 m, para analizar el mecanismo de desgaste, bajo observaciones estereoscópicas. Se midió el área de desgaste, usando un Perfilómetro AMBIOS - Technology, para medir el coeficiente de desgaste.

Bibliografía

- [1] L.E. Moreno, E. Restrepo, M. Arroyave, A. Devia. REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA, VOL. 34, No. 1. 2002

Capítulo 3

ANÁLISIS Y RESULTADOS

3.1. Análisis de las monocapas de TiN

3.1.1. XRD

En la figura 3.1 se observan los patrones de difracción de los recubrimientos de TiN a temperaturas de 85-100-115°C. Estos patrones de difracción corresponden al compuesto TiN de estructura cristalina FCC, grupo espacial $fm-3m$ de acuerdo con la base de datos ICDD # 064904 [1]. Se identificaron las orientaciones características (111), (200), (220) y (311). Se observan cambios de los patrones en función de la temperatura del sustrato. La muestra crecida a 85 °C presenta baja cristalinidad que de acuerdo a Cheng et al, se debe a la baja movilidad de los adátomos en la superficie, ocasionando que la formación de islas, la coalescencia de granos y la futura coalescencia de islas no se dé adecuadamente [2]. Esto implica que las películas tengan alto grado de defectos como vacancias en la red y el efecto Shadowing [3] el cual impide la llegada de iones incidentes en los espacios que deja la no coalescencia de islas formando estructuras muy porosas tal como lo reportan Petrov et al [4].

En las figuras 3.2 a) y b) se muestran los corrimientos de los picos (111) y (200) respectivamente, en función de la temperatura del sustrato. En la figura 3.2 a) se observa un pequeño corrimiento en la posición del pico para la muestra crecida a 115 °C con respecto a las crecidas a 85 °C y 100 °C. En la muestra 115°C, se ve un corrimiento hacia la derecha sugiriendo la formación de tensiones compresivas con respecto a las otras muestras. Los cambios de tensión tensil a compresivo posiblemente son debidos principalmente a cambios en la energía de los iones incidentes y de los adátomos [5]. Una posible explicación de este fenómeno es que a 115 °C se tiene la energía necesaria en la superficie para que muchos de los iones incidentes que se producen durante la descarga se queden en la superficie sin producir scattering [6]. Además el corrimiento compresivo

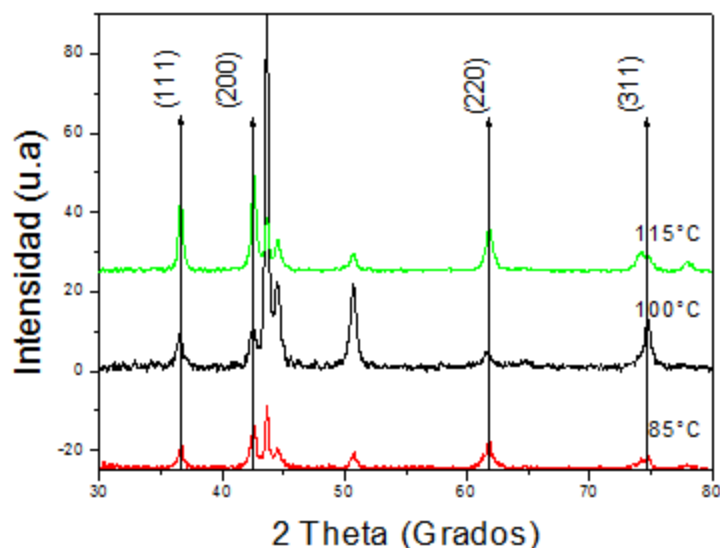


Figura 3.1: Patrones de difracción de TiN en función de la temperatura del sustrato.

en esta muestra hace que la posición de los picos se ubique exactamente con el patrón de referencia ICDD # # 064904 [1].

Por otra parte, en la figura 3.2b se observa que el corrimiento de los picos (200) mantiene la misma tendencia que los picos de la orientación (111). También se puede observar cómo cambia la relación I_{hkl}/I_{total} en función de la temperatura del sustrato siendo I_{hkl} la intensidad del pico de las muestras, I_{total} la intensidad del pico del sustrato. La muestra de 115°C presenta la relación más alta, dando a entender que el recubrimiento tiene mayor densidad cristalográfica.

El coeficiente de textura cristalográfica (TC) el cual se calcula utilizando la ecuación (3.1):

$$TC = \frac{I_{hkl}}{I_{111} + I_{200} + I_{220} + I_{311}} \quad (3.1)$$

Donde I_{hkl} es la intensidad del respectivo plano de difracción [7]. En la figura 3.3. Se observa que el coeficiente de textura para las orientaciones (111) y (200), el TC de la orientación (200) es mayor en todos los casos aunque se observa un aumento con el incremento de la temperatura. Además, no se encuentra una tendencia del TC de la dirección (111) con la temperatura del sustrato, el valor mínimo se puede observar en la muestra de 85°C y el máximo en la muestra de 115°C.

En los recubrimientos de nitruro de titanio en general se han propuesto modelos que explican los mecanismos de una posible formación de orientación preferencial como función del balance energético entre la superficie y la deformación

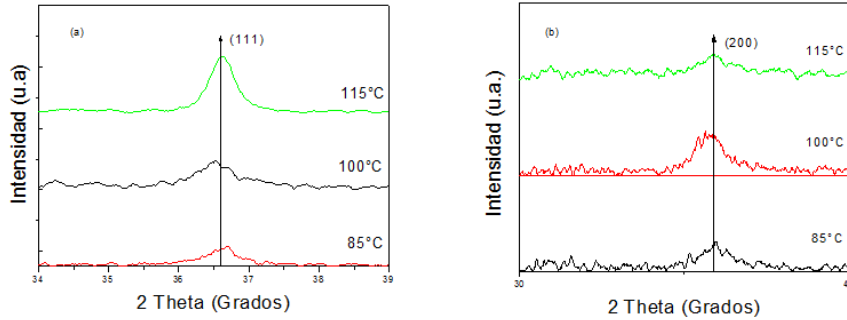


Figura 3.2: a) Corrimiento en la posición del pico (111) en función de la temperatura. b) Corrimiento en la posición del pico (200) y comparación de intensidades con sustrato en función de la temperatura

de la red [8]. Fenómenos como el bombardeo iónico [9], la temperatura del sustrato [10], el espesor de la película ocasionan el inicio de un proceso de competencia entre las energías de superficie y deformación [11]. Por lo tanto, incrementos en la orientación (111) puede ser atribuida a un incremento de la energía de deformación como lo muestra Pelleg. et.al. [12]. Cuando la energía de superficie es mayor que la energía de deformación la orientación (200) es preferencial. La orientación preferencial de los granos sobre un plano dependerá de la movilidad y la energía de los átomos de titanio y nitrógeno en el crecimiento del recubrimiento, como consecuencia de la influencia de la presión y temperatura en la energía térmica. Lo anteriormente expuesto fue aplicado por Combardiere et.al [10] quienes evidenciaron cambios en la orientación preferencial de recubrimientos de TiN crecidas por magnetron sputtering con variaciones tanto de temperatura del sustrato como de la presión de trabajo [8].

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 [13] y teniendo en cuenta que si el plano (111) es paralelo a la superficie, en un cristal FCC, la dureza debe ser máxima [14], los recubrimientos con orientación preferencial en el plano (111) deberían ser más duros que los recubrimientos con orientación preferencial (200). Este fenómeno fue analizado por Iordanova y sus colaboradores [14], en recubrimientos de TiN por medio de CFUBMS, se observó una fuerte dependencia de las orientaciones cristalográficas en los parámetros de deposición de las películas, tales como presión y temperatura del sustrato y a la densidad de las películas [15].

En la tabla 3.1 se muestra la variación del parámetro de red, el tamaño de cristalito y las microdeformaciones en función de la temperatura del sustrato. Mediante algoritmos de refinamiento se obtiene los parámetros de red, coe-

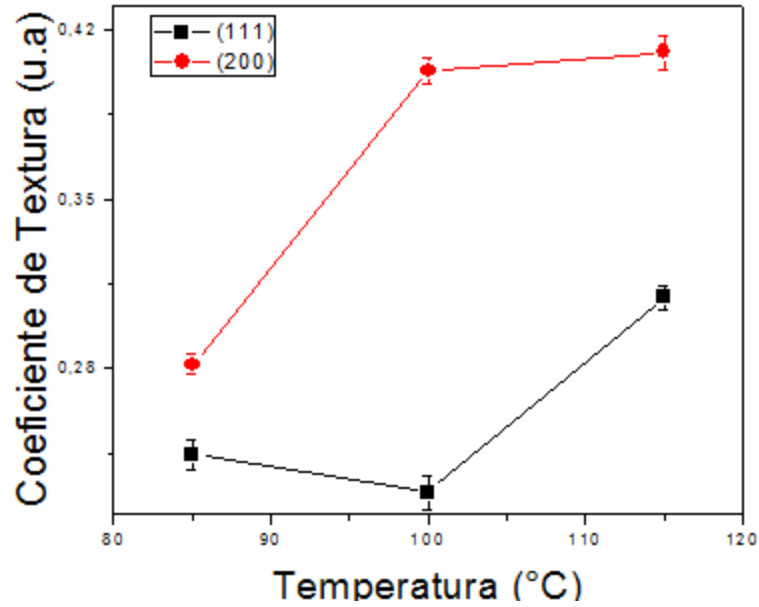


Figura 3.3: Evolución del coeficiente de textura en función de la temperatura de crecimiento de las monocapas de TiN

Temperatura (°C)	Parametro de Red (\AA)	Tamaño de Cristalito (nm)	Microdeformación (adim)
85	$4,26054 \pm 0.0025$	$19,608 \pm 0.009$	$0,00425 \pm 0.0004$
100	$4,24681 \pm 0.00340$	$31,003 \pm 0.003$	$0,00627 \pm 0.0002$
115	$4,24075 \pm 0.00476$	$31,003 \pm 0.004$	$0,00387 \pm 0.0003$

Tabla 3.1: Parámetro de red, tamaño de cristalito y microdeformaciones del TiN en función de la temperatura

coeficientes de textura, tamaño de cristalito y microdeformaciones. Se utilizó el método Rietveld, el algoritmo de Pawly y una función de ajuste Pseudo-Voigt. Se observa que el parámetro de red disminuye hasta alcanzar un valor mínimo a una temperatura de 115 °C, según H. Lee la dureza del recubrimiento se incrementa cuando el parámetro de red disminuye ocasionando que se presente tensión compresiva que va de acuerdo con los resultados obtenidos en la figura 3.2a. [16]. Además el valor del parámetro de red (4.24 \AA) para la muestra de 115 °C es el reportado como parámetro de red estándar [1].

Para calcular el tamaño de cristalito y la microdeformación se utilizó la ecuación de Scherrer para material policristalinos. Esta ecuación relaciona el ensanchamiento de los picos medido a través de FWHM (Full Width Half Maximum) que son producidos por los cristalitos, las microdeformaciones de los planos

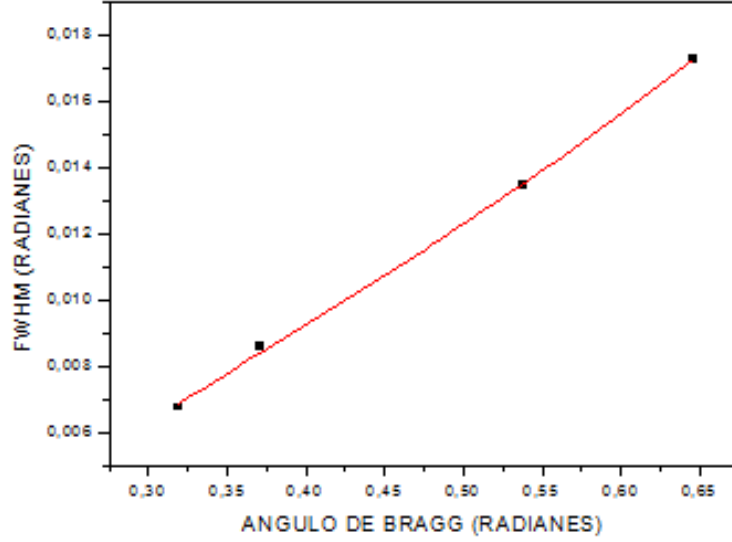


Figura 3.4: FWHM en función del ángulo de Bragg

crystalinos y el ensanchamiento instrumental que es típico de cada equipo [8].

$$\beta^2 = \left(\frac{0,9\lambda}{D \cos \theta} \right)^2 + (4\varepsilon \tan \theta)^2 + \beta_o^2 \quad (3.2)$$

La ecuación 3.2 relaciona el ensanchamiento del pico β con el tamaño de cristalito D , la longitud de onda de los rayos-X ($1,5406 \text{ \AA}$) la microdeformación ε y el ensanchamiento instrumental β_o . El valor de β_o se ha calculado a partir del patrón de calibración de cuarzo utilizando el software Topas R y el método Rietveld. El valor de β_o es aproximadamente $0,03514^\circ$.

En la figura 3.4 se muestra una tendencia típica de la variación del FWHM en función del ángulo de Bragg. Estos datos experimentales se ajustaron con la ecuación de Scherrer y como resultado se obtuvo los valores de tamaño de cristalito y las microtensiones de los recubrimientos de TiN. Es de aclarar que los valores obtenidos del tamaño del cristalito corresponden a una media normal en la superficie, de aquí que se utilice el valor de 0.9 para la constante en el término del cristalito [17].

Las variaciones del tamaño de cristalito y microdeformaciones en función de la temperatura se muestran en la tabla 1. Se ve una tendencia creciente del tamaño del cristalito con respecto a la muestra de 85°C corroborando una vez más que con el incremento de la temperatura mejora la coalescencia de islas obteniéndose cristalitos más grandes, siendo estable en 100 y 115°C .

Las microdeformaciones están muy relacionadas con defectos de los planos cris-

talinos y se ve un aumento a una temperatura de 100°C. En la muestra crecida a 115 °C se ve una fuerte disminución en la microdeformaciones debido a un cambio de microtension tensil a compresivo. Este resultado concuerda con las ecuaciones de esfuerzos residuales de acuerdo a Culliti [18]

3.1.2. XPS

En la figura 3.5 se observa un espectro amplio de la monocapa de TiN, en la que se identificó la presencia del titanio, oxígeno, nitrógeno y argón. La película fue sometida a un ataque iónico con iones de argón y un tiempo de 20 minutos. Se observaron los espectros angostos directamente en la zona del nitrógeno (N1s), titanio (Ti2p), oxígeno (O1s) (Figura 3.6a, b y c).

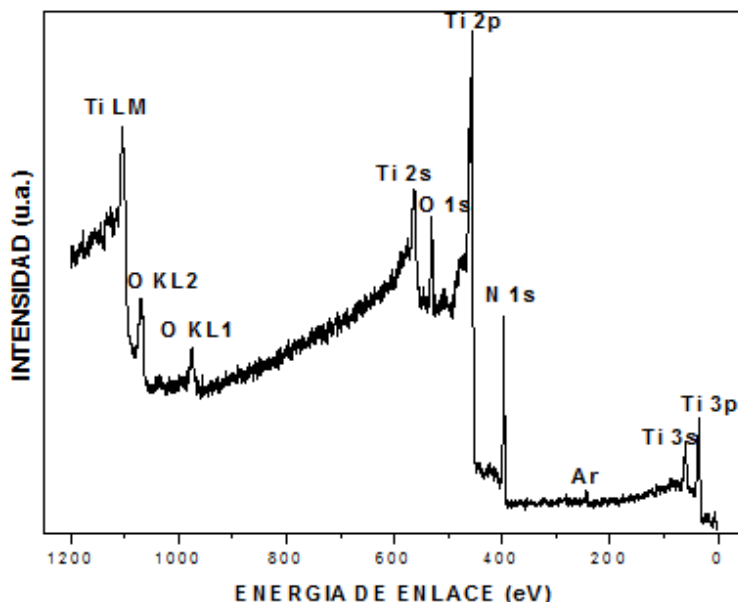


Figura 3.5: Espectro Amplio xps de la monocapa de TiN

En la figura 3.6a. se observa el espectro angosto para el Ti2p, se puede observar la deconvolución de los picos presentes, realizadas por medio de combinación de ajustes Gaussianos (30 %) y Lorentzianos (70 %), los cuales pertenecen, según las bases de datos, a los compuestos de TiN y TiO₂, con energías de enlace 455.3 eV [19] y 461.2 eV[20], 457.8 [21] y 464 [20], respectivamente; la aparición de los picos del dióxido de titanio corresponden al primer estado de oxidación del Ti en el recubrimiento.

Los picos para el N1s característicos del enlace Ti-N, con energía 396.7 eV [21], y el pico correspondiente al enlace N-O con energía 532.5 eV [22]. Con los datos

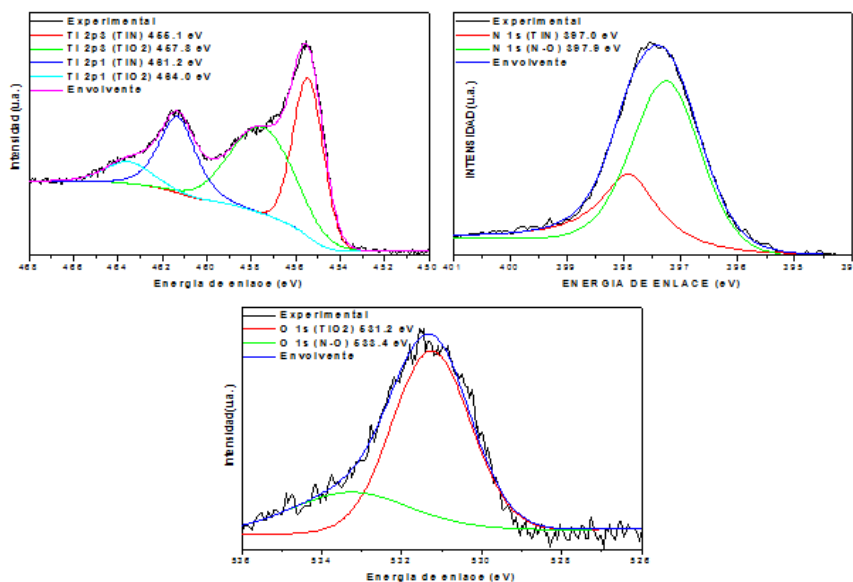


Figura 3.6: Espectro Angosto de a)Ti2p. b). N1s c) O 1s.

de XPS se puede corroborar los resultados obtenidos por el XRD ya que se encontró la fase TiN para la película depositada a 115°C.

3.2. Análisis de las monocapas de TiC

3.2.1. XRD

Los patrones XRD para los recubrimientos de TiC se observan en la figura 3.7. El TiC tiene características similares que el TiN, posee estructura FCC y grupo espacial $f\bar{m}\bar{3}m$, son recubrimientos policristalinos con orientaciones en las direcciones (111), (200), (220) y (311) [23]. Los recubrimientos muestran baja cristalinidad y picos ensanchados (figura 3.8).

Posiblemente debido a la presencia de una fase amorfa. La aparición de esta fase amorfa es debido a varias causas durante el proceso de deposición. El metano tiene una sección eficaz o probabilidad de colisiones baja, por lo tanto, cuando se genera el plasma, muchos de estos iones arriban al sustrato al igual que especies iónicas evaporadas del blanco que mediante procesos de recombinación forman en la superficie carburo de titanio, pero con una fuerte contribución de enlaces entre carbonos y algunas veces hidrocarburos que forman compuestos amorfos [8, 24].

Se calculó el coeficiente de textura cristalográfica (T_c) para el plano (111) y (200) utilizando la ecuación (3.1) encontrando una orientación preferencial en la

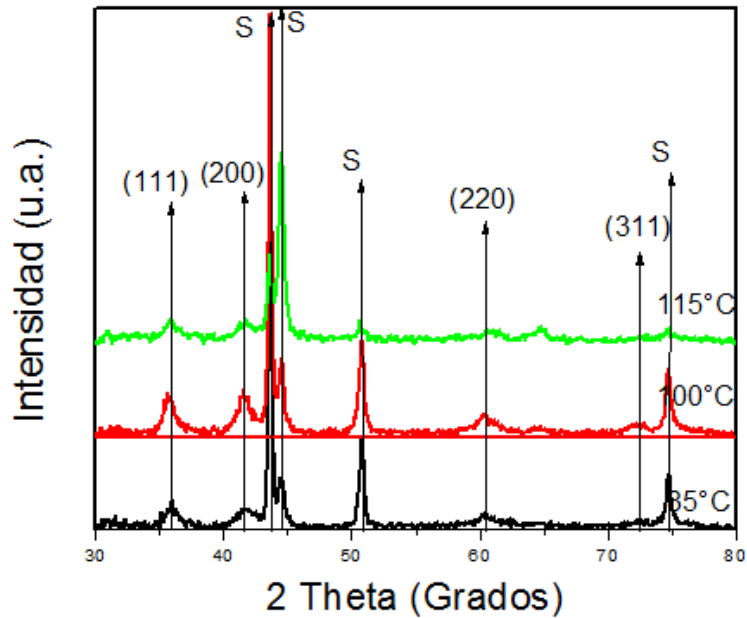


Figura 3.7: Patrones de difracción de TiC en función de la temperatura del sustrato.

dirección (111) en la temperatura de 85°C, contrario a esto, los recubrimientos crecidos a 100°C presentan una orientación cristalográfica preferencial en la dirección (200) (Figura 3.9).

En la tabla 3.2 se observa el parámetro de red, el tamaño de cristalito y microdeformaciones de las monocapas de TiC. Según lo reportado en la literatura el valor teórico del parámetro de red es 4.328 Å [25], la variación del parámetro de red puede ser relacionado con las tensiones intrínsecas producidos por los procesos de deposición debido a la transferencia de energía de partículas que llegan a la superficie atómica provenientes del plasma catódico y del gas de trabajo. El aumento de energía de los iones es de algunos cientos de eV, suficiente para producir defectos en el crecimiento del recubrimiento por el llamado proceso de shoot-peening de átomos o iones [26].

Temperatura (°C)	Parametro de Red (\AA)	Tamaño de Cristalito (nm)	Microdeformación (adim)
85	4,33878±0,019	17,90±0,005	0,015583±0,0004
100	4,32989±0,00399	36,91±0,0014	0,01544±0,0009
115	4,34807±0,0036	46,19±0,0047	0,01768±0,0002

Tabla 3.2: Parámetro de red, tamaño de cristalito y microdeformaciones del TiC en función de la temperatura

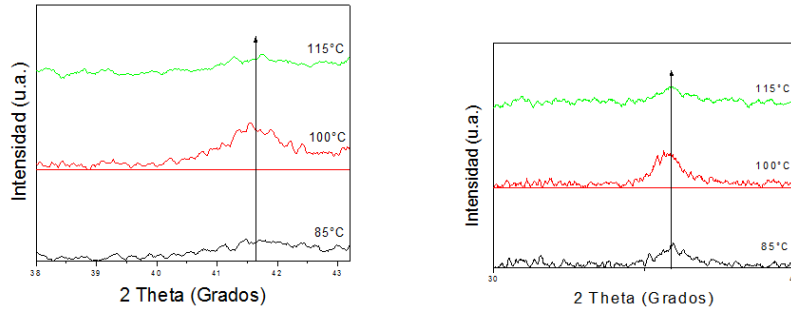


Figura 3.8: a) Corrimiento en la posición del pico (111) en función de la temperatura. b) Corrimiento en la posición del pico (200) y comparación de intensidades con sustrato en función de la temperatura

El tamaño de cristalito y las microdeformaciones son calculadas por la ecuación 3.2 y se observa un incremento respecto a la temperatura. La microdeformación de TiN es de un orden de magnitud menor que la microdeformación de TiC indicando una mejor perfección entre los planos del material lo cual para TiC es debido a la inclusión de carbón amorfo en la red [8]. El tamaño de cristalito muestra una tendencia creciente en función de la temperatura, el menor valor fue el de la muestra crecida a 85°C, esto puede ser debido al fenómeno shadowing en donde el crecimiento de cristales es interrumpido debido a espacios entre islas donde los iones o átomos incidentes no pueden ocupar. Estos espacios entre islas se convertirán en porosidades en el recubrimiento.

3.2.2. XPS

En el espectro amplio de la monocapa de TiC, se identificó la presencia del titanio, oxígeno, carbono y argón (figura 3.10), luego del ataque iónico se observaron los espectros angostos directamente en la zona del Carbono (C1s), titanio (Ti2p), oxígeno (O1s) (Figura 3.11 a, b y c).

En el espectro angosto para el Ti2p, se observan las energías de enlace para el Ti-C y el Ti-O, con energías de enlace 454.2 eV [27] y 460.3 eV [28], 458 [29] y 464.1 [30], respectivamente; la aparición de los picos del dióxido de titanio corresponden al primer estado de oxidación del Ti en el recubrimiento. Los picos para el C1s característicos del enlace Ti-C, y C-C, con energía 282 eV [30] y 285 [31], respectivamente, y el pico correspondiente al enlace Ti-O con energía 532.5 eV [22].

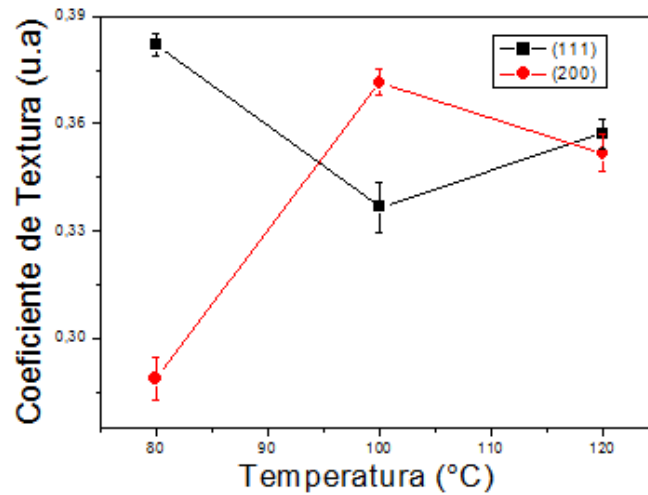


Figura 3.9: Evolución del coeficiente de textura en función de la temperatura de crecimiento de las monocapas de TiC

3.3. Análisis Bicapas de TiN/TiC

3.3.1. XRD

En la figura 3.12 se muestran los patrones de difracción de las bicapas de TiN/TiC en función de la temperatura del sustrato. Se observa que los picos de TiN y TiC encuentran superpuestos, resultados similares han sido reportados por D. J. Kim, V. Benavides [34,35].

Esta superposición de los picos de difracción es atribuida a la semejanza cristalográfica de estos dos materiales, es decir, cristalizan en una red cúbica FCC, poseen el mismo grupo espacial $fm-3m$, los parámetros de red son muy similares [1,34]. De manera muy similar a lo expuesto en la figura 3.1, el incremento de temperatura mejora la cristalización de las películas encontrando un aumento de la intensidad de los picos de la bicapa con respecto a la intensidad de los picos del sustrato.

Se observa que al aumentar la temperatura aumenta la cristalinidad, esto se debe posiblemente porque al haber mayor movilidad hay una distribución energéticamente más estable; esto se refleja en que los recubrimientos depositados a 85°C presentan baja cristalinidad respecto a los depositados a mayor temperatura; fenómeno observado, en los recubrimientos depositados a temperaturas 100 y 115°C, donde la intensidad cristalográfica del sustrato y de la bicapa es comparable (figura 3.13a y 3.13b); de la misma manera podemos establecer la contribución de los diferentes compuestos en los patrones

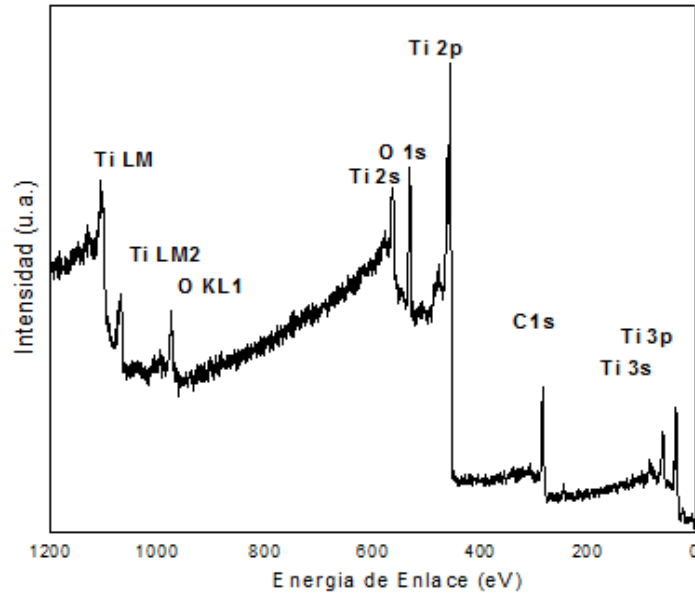


Figura 3.10: Espectro Amplio de la monocapa de TiC

de difracción, mostrando interacciones de corto alcance entre celdas cristalinas de los compuestos de TiN y TiC, en particular a partir del patrón de la bicapa depositada a 100°C donde es evidente la superposición de picos. En el patrón de difracción del recubrimiento depositado a 115°C los picos observados coinciden con los reportados en la base de datos ISDD # 064904 [1], el cual corresponde a un patrón de difracción con bajos esfuerzos residuales, este efecto es debido a la temperatura, ya que presenta el mejor gradiente de difusión atómica, disminuyendo las fronteras de grano e incrementando la cristalinidad del recubrimiento [36].

Para calcular los parámetros de red del TiN y TiC en las bicapas fue necesario utilizar el software Topas R. con el método Rietveld bajo una función de ajuste Pearson V y los patrones de referencia de la base de datos ICDD del TiN, TiC, Fe-Cr-Ni y Fe que corresponden al sustrato de acero 304. Bajo este método se logra deconvolucionar todos los picos característicos de las bicapas.

En la tabla 3.3 se muestran los parámetros de red, el tamaño de cristalito y las microdeformaciones para las bicapas crecidas a 85, 100 y 115°C. Los parámetros de red libre de esfuerzos y estequiométricos son de 4,244 Å y 4.328 Å, para el TiN y el TiC, respectivamente. La muestra crecida a 115°C muestra el parámetro de red más cercano al estándar.

El aumento del parámetro de red del TiC y TiN se debe posiblemente a las dislocaciones, vacancias o absorción de óxidos[37,38]. En el TiC debido a que son

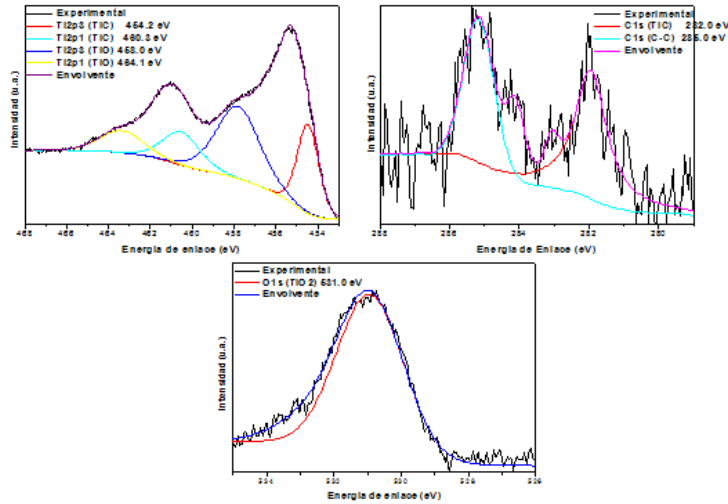


Figura 3.11: Espectro Angosto de a)Ti2p. b). C1s c) O 1s.

compuestos subestequiometricos el parámetro de red tiende a aumentar cuando se incrementa la concentración de carbono, sin embargo a altas concentraciones el parámetro de red disminuye, , sin embargo altas concentraciones de carbono hacen que el parámetro de red disminuya [39].

Se encontraron los valores del tamaño de cristalito y microdeformaciones por medio de deconvoluciones de los picos en las bicapas. Este método es diferente al usado para calcular los parámetros de red. Se utilizó la función base Pearson V por medio del software Topas P. La deconvolución se realizó sobre todo el patrón de difracción para acotar las posiciones de los picos y sus respectivas intensidades.

La figura 3.14 muestra los valores de la posición y el FWHM de cada pico. Con estos valores y aplicando la ecuación de Scherrer se obtuvieron los valores del tamaño del cristalito y el microdeformaciones, el factor de ajuste en las deconvoluciones RWP fue de 10.625.

En la tabla 3.3 se observa el tamaño de cristalito y las microdeformaciones. El tamaño de cristalito y las microdeformaciones para la bicapa presenta un aumento con la temperatura, esto puede ser debido a la coalescencia de cristalitos que favorecen con la temperatura por el movimiento de las islas en las etapas de crecimiento [8].

3.3.2. XPS

En la figura 3.15 a, 3.15b y 3.15c se muestran los espectros angostos XPS para los elementos de las bicapas de TiN/TiC depositadas a una temperatura de 115°C,(Ti2p1/2,Ti2p3/2, C1s y N1s). bajo tratamiento de deconvolución de

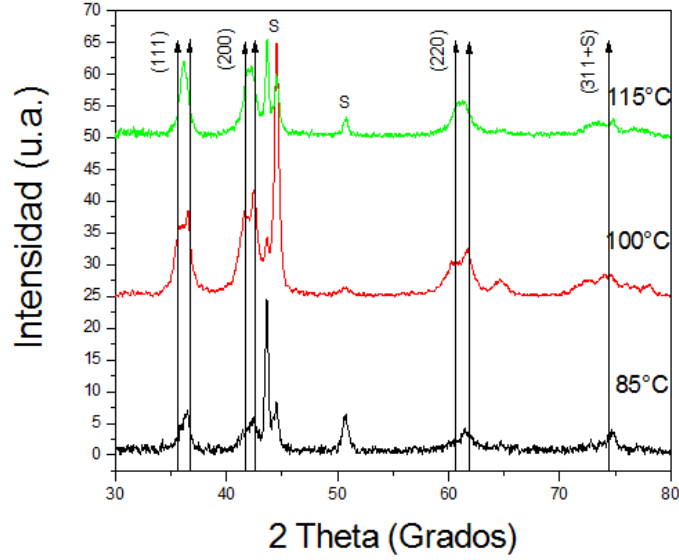


Figura 3.12: Patrones de XRD para la bicapa de TiN/TiC donde se observa el corrimiento de los picos (111), (200) y (311) para las diferentes temperaturas del sustrato.

estas señales se obtuvieron las energías de enlace correspondientes a los compuestos TiC [40], TiCN [41], C-N [42] y Ti-N [43], los valores de estas energías de muestran en la tabla 4. En la figura 3.15b, se observa el pico correspondiente al enlace C-C, el cual se forma por el gas reactivo (CH₄) en la deposición del TiC.

3.4. ANALISIS DE LA SIMULACION DE LA INTERFASE DE LA BICAPA

Se realizó una simulación en el programa Gaussian 98W [44], con el fin de observar algunas de las propiedades de la interfase entre los dos materiales, el tiempo de duración de la simulación fue de 45 horas, 20 minutos, 54 segundos; realizado en un computador DELL, Service Pack 2. Utilizando herramientas de la mecánica cuántica tales como: Teoría de perturbaciones de primer orden (ecuaciones 3.3 y 3.4):

$$\psi_{nim}^1 = \frac{\langle \psi_{nim}^0 | H | \psi_{nim}^0 \rangle}{E_n^0 - E_n} \psi_{nim}^0 \quad (3.3)$$

$$E_n^1 = \langle \psi_{nim}^0 | H | \psi_{nim}^0 \rangle \quad (3.4)$$

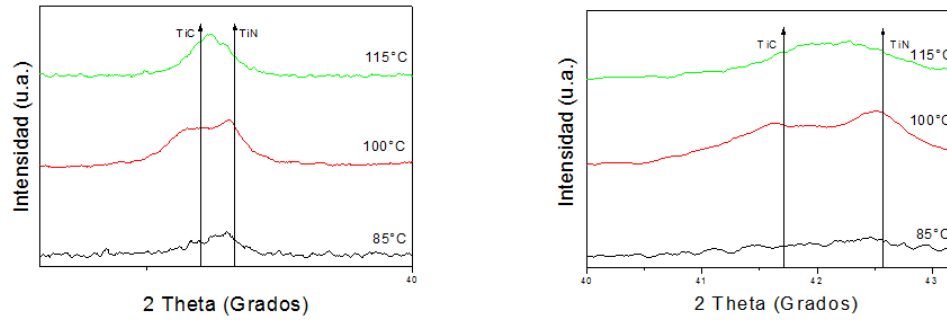


Figura 3.13: Corrimiento en la posición del pico (111) en función de la temperatura para las bicapas. b. Comparación de intensidades de las bicapas y el sustrato en función de la temperatura

Temperatura (°C)	Parámetro de red (\AA)		Tamaño de cristalito (nm)		Microdeformaciones (adim)	
	TiN	TiC	TiN	TiC	TiN	TiC
85	4.262±0.013	4.330±0.021	13.220±1.3	7.021±2.1	0.00107±0.0001	0.0209±0.0054
100	4.266±0.05	4.322±0.018	13.830±1.74	10.334±1.76	0.00209±0.0007	0.0348±0.003
115	4.246±0.010	4.329±0.025	21.920±0.94	14.615±0.86	0.00666±0.0004	0.0536±0.0091

Tabla 3.3: Evolución del parámetro de red para las bicapas de TiN/TiC en función de la temperatura del sustrato

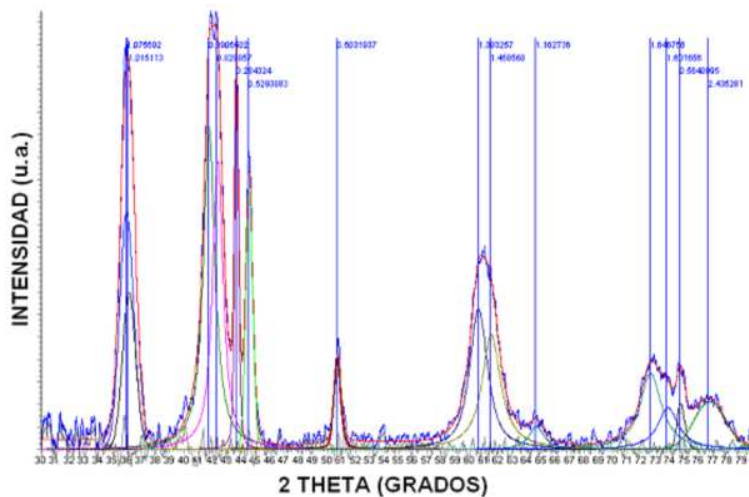


Figura 3.14: Deconvolución de la bicapa de TiN/TiC

Elemento	Enlace	Energía de enlace (eV)
Ti2p1/2	Ti-C-N	462.4
	Ti-C	460.5
Ti2p3/2	Ti-C	454.4
	Ti-C-N	456.3
C1s	Ti-C	282
	C-C	285
N1s	Ti-N	396.9
	C-N	398.7

Tabla 3.4: Energías de enlace obtenidas por XPS para los elementos presentes en la bicapa de TiN/TiC

El principio variacional (ecuación 3.5):

$$= \langle \psi_{nim}^0 | H_o - \lambda H | \psi_{nim}^0 \rangle \geq E_o \quad (3.5)$$

Donde: ψ_{nim}^1 es la primera corrección a las funciones de onda debido al Hamiltoniano perturbador, H , ψ_{nim}^0 son las funciones de onda del sistema sin perturbar, E_n^0 es la energía del sistema sin perturbar, E_n^1 es la corrección de la energía debido al Hamiltoniano perturbador H y ψ_{nim}^1 es cualquier función de onda que cumpla con las condiciones descritas por el espacio de Hilbert y aproximación adiabática (ecuación 3.6):

$$\rho(\bar{r}_i) = \langle \psi_{nim}^1 | \psi_{nim}^1 \rangle \quad (3.6)$$

Donde: $\rho(\bar{r}_i)$ es la densidad de probabilidad electrónica, por medio de la aproximación de Hartree Fock [45, 46] se itera la ecuación de Schrödinger por medio de funcionales de corto alcance (LDA-Local Density Approximation) y funcionales de largo alcance (GGA- General Gradient Approximation) (ecuaciones 3.7 y 3.8 respectivamente):

$$V(\rho)_{LDA} \int \int \rho(\bar{r}_1) (\Delta \bar{r}_{12}) \rho(\bar{r}_2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (3.7)$$

$$V(\rho)_{LDA} = \int \int \int f(\rho_\alpha(\bar{r}_1), \rho_\beta(\bar{r}_1), \nabla \rho_\alpha(\bar{r}_1), \nabla \rho_\beta(\bar{r}_1)) d_3 \bar{r} \quad (3.8)$$

Donde $\rho_\alpha(\bar{r}_1)$ es la densidad de probabilidad para electrones α y $\rho_\beta(\bar{r}_1)$ es la densidad de probabilidad de electrones β . Dichos funcionales son obtenidos de la base de datos STO-3G [47], resolviendo las ecuaciones de campo autoconsistente para encontrar: Energía Total, Energía de Repulsión Nuclear, Estabilidad Química, Distribuciones de cargas de Mulliken, Densidad Total electrónica y la Estequiometría del Sistema. El objetivo obtener información de la interacción entre los dos materiales y determinar: creación de enlaces y movilidad atómica o molecular.

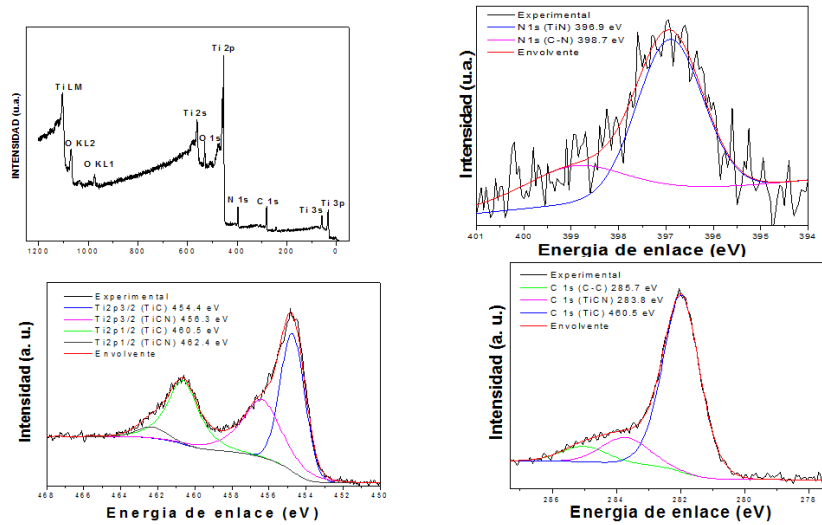


Figura 3.15: (a) Espectros angostos XPS para el Ti2p en la bicapa TiN/TiC. (b) Espectros angostos XPS para el C1s en la bicapa TiN/TiC. (c) Espectros angostos XPS para el N1s en la bicapa TiN/TiC

La figura 3.16a y 3.16b muestra el sistema simulado, con un radio atómico a una escala del 50 % y los resultados de la simulación, de igual manera con una escala del 50 % respectivamente; la figura 3.16a muestra el sistema, el cual consiste en una celda de TiN y TiC superpuestas, con el propósito de simular la intercara entre los materiales. La simulación en la figura 3.16 b muestra la formación de numerosos enlaces en la intercara TiN - TiC debido a la formación de esfuerzos internos como los observados en los patrones de difracción en la figura 3.12; estos esfuerzos se reflejan en el cambio de posición y ensanchamientos de los picos del patrón de difracción por la formación de TiN/TiC, como muestra los análisis de XPS y XRD. La densidad atómica en la intercara es alta, esto lleva a la formación y destrucción de enlaces con el propósito de estabilizar el sistema; también se aprecia acomodación atómica, que es una forma de liberar tensión. En la figura 3.16c, se observa el análisis poblacional de cargas de Mulliken. La organización atómica está de acuerdo a la electronegatividad, determinando el carácter cerámico de la configuración TiN/TiC. Se observa una acomodación atómica, lo cual indica que la interfase es estable. Además, se observa la formación de enlaces atribuida a tensiones internas y a que la simulación se realizó sobre una celda de TiN y de TiC presentando efecto borde, debido a las valencias de los átomos de titanio las cuales no están completas.

Como se puede ver de la figura 3.16d, la carga se distribuye de acuerdo a la electronegatividad, la densidad electrónica es continua a través de toda la superficie de la red, se observa en la esquinas una deficiencia de carga, lo que indica fenómenos de intercambio electrónico, esto debido al efecto borde, pero teniendo en cuenta el carácter cerámico del material es normal que la carga no se ubique en la superficie. La estequiometría del sistema es $C_{13}N_{13}Ti_{28(2)}$ y la energía de

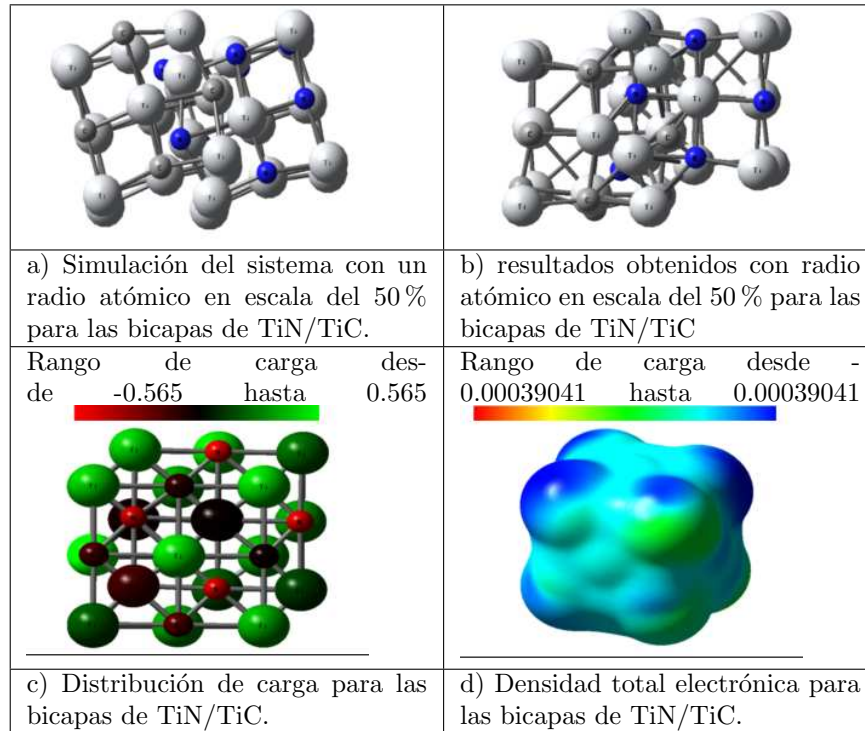


Figura 3.16: (a) Simulación del sistema con un radio atómico en escala del 50 % para las bicapas de TiN/TiC. (b) resultados obtenidos con radio atómico en escala del 50 % para las bicapas de TiN/TiC. (c) Distribución de carga para las bicapas de TiN/TiC. (d) Densidad total electrónica para las bicapas de TiN/TiC.

repulsión nuclear fue de: 43291.6130920955 Hartrees según lo entregado por el software.

3.5. PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS

Los ensayos tribológicos se realizaron a las muestras de TiN, TiC y TiN/TiC depositadas a a 115°C. En la figura 3.17a se muestran los resultados de Ball on Disc para el substrato de acero AISI 304, y su profilometría antes y después del ensayo (figura 3.17b); se muestra que el coeficiente de fricción promedio de 0.93; coeficiente de fricción que a sido reportado por J. M. González y colaboradores [48]. En la figura 3.18 se muestran los coeficientes de fricción para los recubrimientos de TiN, TiC y TiN/TiC; para los recubrimientos en monocapa se observan que el primero que muestra falla es el TiC, lo cual se debe a la baja adherencia por su alta densidad, ya que no se promueve la interdifusión atómica entre substrato y recubrimiento; el valor de dicho coeficiente de fric-

ción promedio es de 0.3 antes de que ocurra la falla a 5 m de recorrido. Caso contrario ocurre con el TiN, mostrando un coeficiente de fricción promedio antes de la falla del recubrimiento a los 25 m de recorrido, de 0.45, mostrando que el tratamiento superficial del sustrato mejora el coeficiente de Fricción del sustrato.

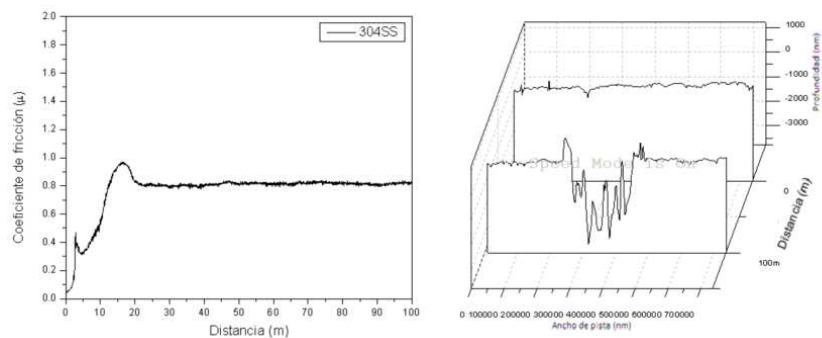


Figura 3.17: a) Ball on Disc sustrato 304SS. b) perfilometría antes y después del recorrido de 100 m

En el caso de la bicapa TiC/TiN, se muestra la sinergia existente entre la capa soporte del TiC, mostrando que existe mayor adherencia entre las capas TiN - TiC, que entre la capa TiC - sustrato. Se muestra una falla en el recubrimiento bicapa a los 45 m de recorrido, con un valor de COF de 0.32

En las imágenes estereoscópicas 10X y 50X (figura 3.19), se muestra el mecanismo de desgaste en el proceso Ball on Disc; se puede observar fatiga superficial en los primeros 15 m de recorrido gracias a la fuerza normal aplicada por el balón de alúmina sobre la superficie del recubrimiento de TiN entre los 20 y 25 m de proceso. Se observa remoción por arado, después de un proceso de limadura de asperezas, las cuales pueden actuar como tercer cuerpo dentro del par tribológico, originando mayores daños en el recubrimiento; a 25 m se observa la pérdida parcial del recubrimiento, produciendo un incremento en el coeficiente de fricción, hasta llegar al valor medido para el acero, corroborado en la figura 4 en la medida del COF para el acero.

La estereoscopia tomada a 60 m muestra abrasión por micro- agrietamiento, sufriendo delaminación; este micro-arado, se puede observar en la perfilometría después de un recorrido de 20 m. Para el recubrimiento de TiC, el cual falla después de 5 m de proceso, se promueve inicialmente un proceso de desgaste abrasivo - adhesivo, debido a la dureza del par tribológico, produciendo micro-partículas, endurecidas por deformación plástica tanto del TiC como de la alúmina generando erosión en la pista de desgaste; en este recorrido, se muestra delaminación del recubrimiento dejando al sustrato sin protección lo que hace que se eleve el coeficiente de fricción abruptamente (figura 3.20).

En la figura 3.21 se muestran los resultados para la bicapa de TiC/TiN; la perfilometría muestra en los primeros 20 m de recorrido un pulimiento de asperezas,

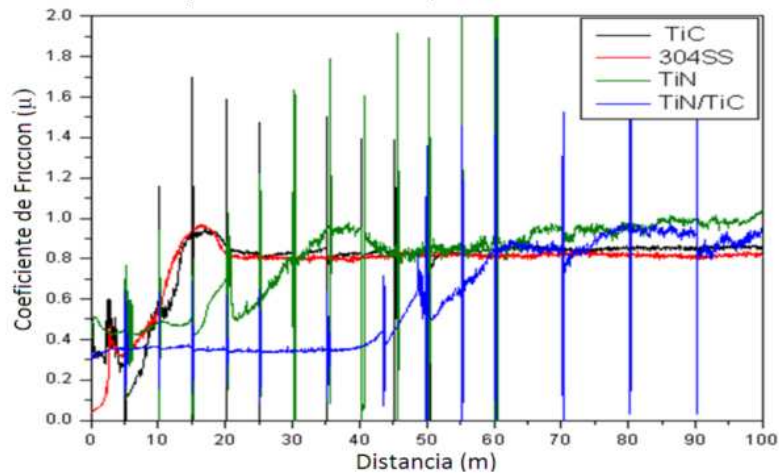


Figura 3.18: Coeficientes de fricción de los recubrimientos TiN, TiC y TiC/TiN y substrato 304SS

donde algunas de ellas por esfuerzo cortante producen erosión y arado sobre la superficie del recubrimiento, hecho que se muestra en la estereoscopia tomada después de este recorrido; durante el proceso Ball on Disc, el recubrimiento se mantiene bajo el mismo proceso de arado durante los 55 m de recorrido antes de que exista falla inmediata de la capa delgada.

En la figura 3.22 se muestra el porcentaje de desgaste para las superficies de: 304SS, TiN, TiC y TiC/TiN, usando los parámetros tomados de la profilometría y el Tribotest, utilizando la ecuación convencional de desgaste [49]:

$$k = \frac{V}{Lw} \quad (3.9)$$

Donde: V es el volumen desgastado medido por el Perfilómetro, L , distancia de recorrido en el proceso Ball on Disc y w es la carga de 1N aplicada en el proceso de desgaste.

Como era de esperarse, el recubrimiento de TiC/TiN es el más estable, gracias a la alta compatibilidad de sus celdas cristalinas de carácter FCC, lo que lleva a una mejor adherencia, soportando mejores procesos tribológicos, evitando la degradación rápida del substrato a la cual se le aplica el tratamiento superficial. Los recubrimientos TiN y Ti C, presentan mayor desgaste que la bicapa. Se puede confirmar con este resultado lo expresado sobre la figura 5, mostrando un proceso de desgaste abrasivo - adhesivo; para el TiN se observa un decaimiento en el desgaste, hasta el punto de falla de la capa delgada.

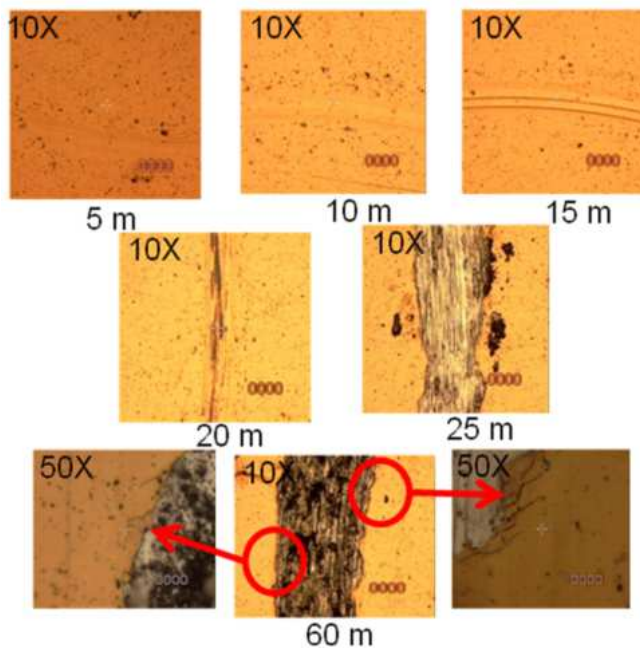
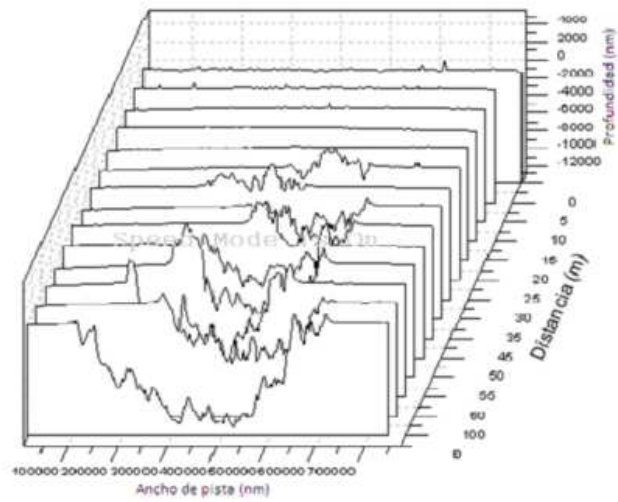


Figura 3.19: Perfilometría y estereoscopia 10 y 50 X después del recorrido de 100 m para el recubrimiento de TiN

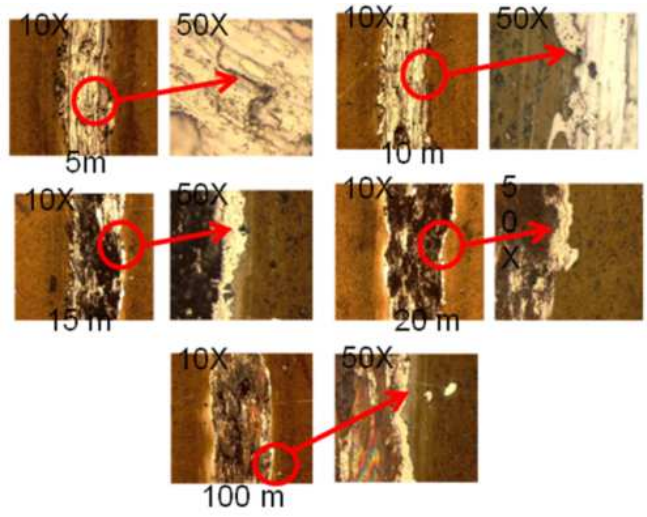
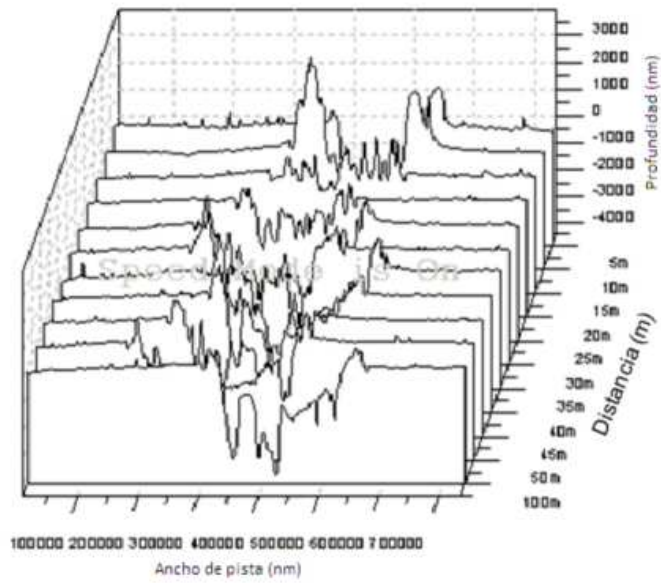


Figura 3.20: Perfilometría y estereoscopia 10 y 50 X después del recorrido de 100 m para el recubrimiento de TiC

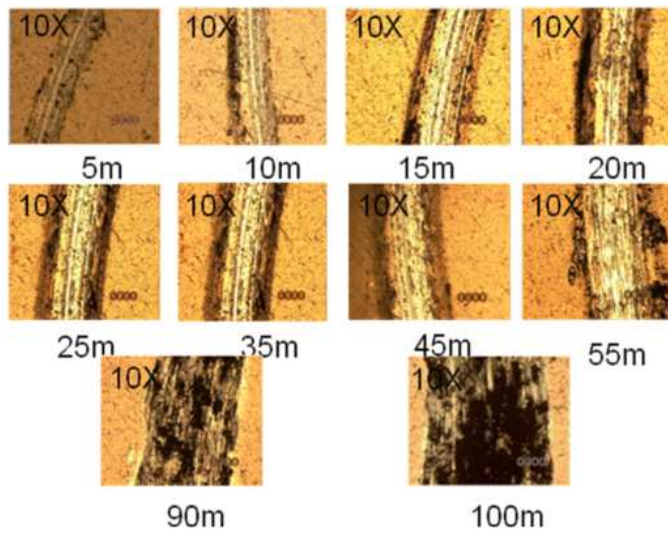
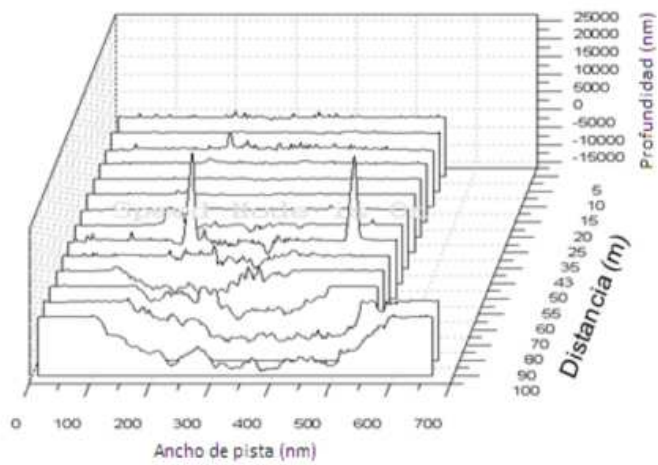


Figura 3.21: Perfilometría y estereoscopia 10 X después del recorrido de 100 m para el recubrimiento de TiC/TiN

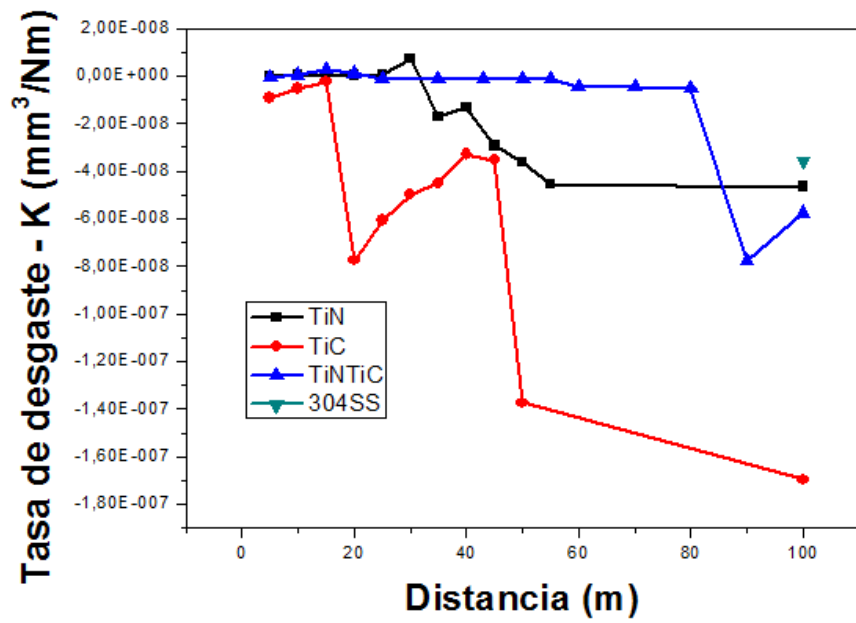


Figura 3.22: Porcentaje de desgaste de los recubrimientos de TiN, TiC y TiC/TiN y del acero 304SS

Bibliografía

- [1] Base de datos ICSD, Tarjeta 064904.
- [2] Y.H. Cheng, B.K Tay, S.P.Lau. Influence of deposition temperature on the structure and internal stress of TiN films deposited by filtered cathodic vacuum arc. *J. Vac. Sci. Technol. A* 20(4), Jul/Aug 2002.
- [3] Robert K. Waits. Thin films deposition and patterning, AVS monograph series pag 97-10.
- [4] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene. Microstructural Evolution During Film Growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* – September 2003 – Volume 21, Issue 5, pp. S117-S128.
- [5] M.M.M. Bilek, D.R. Mckenzie. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006).
- [6] Adolfo Rodrigo. Efecto de las Variables de Procesos Reactivos de Deposición por Plasma sobre las Propiedades de Recubrimientos Duros. Sexto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. Buenos Aires Argentina. Agosto de 2003.
- [7] D.E. Wolfe, J. Sigh y K. Narasimhan, *Surf. Coat. Technol.* 160 (2002), 206-218
- [8] Vicente Javier Benavides Palacios. Síntesis y Caracterización de Sistemas en Monocapas y Bicapas de TiN/TiC Utilizando Plasmas Producidos Por Arco Pulsado. Universidad Nacional De Colombia Sede Manizales. 2008
- [9] P. Kudlacek, J. Vlcek, J. Houska, J. Han, M. Jung, Y. Kim. *Vacuum.* 81 (2007) 1109-1113
- [10] L. Combadiere, J.Machet. *Surface and Coatings Technology.*88 (1996) 17-27.
- [11] Oh U., Je J., Lee J.,*J.Mater. Res.*, 13-5 (1998), 1225-1229.
- [12] Pelleg I, Zevm, Lungo S. *Thin Solid Films.* 197 (1991) 117
- [13] I. Iordanova, P.J. Kelly, R. Mirchev, V. Antonov. *Vacuum* 81 (2007) 830-842.

- [14] Introduction to Materials Science for Engineers, Prentice Hall, 6 edition (2004).
- [15] K. Yolota, K. Nakamura, T. Kasuya, S. Tamra, T. Sugimoto, K. Akamatsu, K. Nakao, F. Miyashita. Surf. Coat. Technol. 158-159(2002) 609-693.
- [16] D. Balzar, N. Audebrand, M. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J.I. Langford, A. Le Bail, D. Louër, O. Masson, C.N. McCowan, N.C. Popa, P.W. Stephens, B. Toby Journal of Applied Crystallography 37 (2004) 911-924.
- [17] B. D Culliti., Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley, Reading, MA, 1956.
- [18] Ju.F. Huravlev - M.V. Kuznetsov - V.A. Gubanov. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol 38, 169-176, 1992.
- [19] B.F. Lowenberg - B.W. Callen - J.E. Davies - R.N.S. Sodhi - S. Lugowski. Journal of Biomedical Materials Research, Vol 29, 279-290, 1995.
- [20] Emmanuel C. Onyiriuka. Applied Spectroscopy, Vol 47, N°1, Aug 1993.
- [21] B.F. Dzhurinskii - D. Gati - N.P. Sergushin - V.I. Nefedov - Ya. V. Salyn. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol 20, 2307-2314, 1975.
- [22] Ch. Cardinaud - G. Lemperiere - M.C. Peignon - P.Y. Jouan. Applied Surface Science, Vol 68, 595-603, 1993.
- [23] XRD Database ICSD: 022259.
- [24] Huo W, Kim Y. IEEE Transactions on Plasma Science. 27-5(1999) 1225-1240.
- [25] Hugh O. Pierson. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Properties, Characteristics, processing and Applications. Noyes Publications
- [26] H. Oettel, R. Wiedemann. Surface and Coatings Technology 76-77 (1995)
- [27] D. Briggs - M.P. Seah. John Willey & Sons. Vol. 1, second edition 1993.
- [28] K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman, C. Nordling. J. phys. Chem. Solids, 30 (1969) 1835-1847.
- [29] A. Casagrande - A. Glisenti - E. Lanzoni - E. Tondello - L. Mirengi - M. Casarin - R. Bertoncetto Surface And Interface Analysis, Vol 18, 525-531, Jan 1992.
- [30] A.E. Miller - C. Ernsberger - D. Banks - J. Nickerson - T. Smith. J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 4, N°6, 2784-2788, Dec 1986.
- [31] A. Fahlman - C. Nordling - G. Johansson - K. Hamrin. J. Phys. Chem. Solids, Vol 30, 1835-1847, 1969.

- [32] G. Hollinger - G. Marest - H. Jaffrezic - J. Tousset - N. Moncoffre. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B7/8, 177-183, 1985.
- [33] B.F. Dzhurinskii - D. Gati - N.P. Sergushin - V.I. Nefedov - Yasalyn. V. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol 20, 2307-2314, 1975.
- [34] V. Benavides, E. Restrepo, A. Devia. *physica status solidi (c)*. Volume 2, Issue 10, Pages 3770-3773.
- [35] D.-J. Kim, Y.-R. Cho, M.-J. Lee, J.-M. Hong, Y.-K. Kim, K.-H. Lee. Properties of TiN-TiC multilayer coatings using plasma-assisted chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999) 906-910.
- [36] Gosele, U. Diffusion-Induced Defects in Silicon, *Encyclopedia of advanced materials*, R.J.B.D, M.C. Flemings and S. Mahajan, Eds., Pergamon Press, (629-6335)1994].
- [37] SOTO G. AES, EELS and XPS characterization of Ti(C,N,O) films prepared by PLD using a Ti target in N₂, CH₄, O₂ and CO as reactive gas. *Applied Surface Science* 233 (2004) 115-122.
- [38] Ding X., Tay B.K., Tan H.S., Lau S.P., Cheung W.Y., Wong S.P. *Surface and coatings technology* 138 (2001) 301-306.
- [39] Pierson H. O.. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Properties, Characteristics, processing and Applications*. Noyes Publications 2000].
- [40] Briggs D., Seah M.P.. John Wiley & Sons. Vol. 1, Second Edition 1993.
- [41] Copra D.R., Smith G. C., Kunar S.J. *Vac. Sci. Technol. B*, Vol 10, N°3, 1218-1220, May/June 1992.
- [42] Fahlman A., Nordling C., Johansson G., Hamrin K. *J. Phys. Chem. Solids*, Vol 30, 1835-1847, 1969
- [43] Moravec T.J., Orent T.W.. *J. Vac. Sci. Technol.* Vol 18, N°2, 226-228, Mar 1981.
- [44] Gaussian 98, Revision A.11.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.

- [45] So Hirata, Suehiro Iwata. "Analytical second derivatives in ab initio Hartree-Fock crystal orbital theory of polymers" *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Volume 451, Issues 1-2, 28 September 1998, Pages 121-134.
- [46] D. C. McKean, H. G. M. Edwards, I. R. Lewis, V. S. Mastryukov, James E. Boggs, M. K. Leong. "Infrared and Raman spectra of 1,1-dibromodisilanes and STO-3G* calculations". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 52, Issue 2, February 1996, Pages 199-205.
- [47] David-Griffiths. *Introduction Quantum-Mechanics*.
- [48] J. M. González, A. Neira, A. Ruden, F. Sequeda, A. Devia. "Influence of Substrate Temperature on Structure and Tribological Properties of TiAlN". *Rev. 51 Society of Vacuum Coatings* 2008 (666 - 672). ISSN 0737-5921.
- [49] D.M. Devia, J. Restrepo, A. Ruden, J.M. González, F. Sequeda and P.J. Arango. "The Tribological Characteristics of TiN, TiC, TiC/TiN Films Prepared by Reactive Pulsed Arc Evaporation Technique". *Society of Vacuum Coaters*. ISSN 0737-5921. (2009) 32-36

CONCLUSIONES

- Se han producido recubrimientos de TiN (Nitruro de Titanio) y TiC (Carburo de Titanio) con grupo espacial fm-3m correspondiente a las fases FCC de los compuestos sintetizados.
- Para el rango de temperaturas entre 85, 100 y 115°C, la mayor densidad cristalográfica se presenta para la temperatura de 115°C, el aumento de la temperatura del sustrato mejora la nucleación y la difusión de las especies activadas debido al mayor gradiente de difusión atómica, disminuyendo las fronteras de grano e incrementando la cristalinidad del recubrimiento
- El ensanchamiento de los picos para las películas de TiN es menor que el ensanchamiento de los picos para las películas de TiC, debido a que el TiN presenta una menor microdeformación y también a la posible inclusión de carbón amorfo en la red
- De la simulación de la bicapa se puede concluir que se han creado números enlaces en la interfase entre los dos materiales, lo cual se confirma con los patrones de XRD. Es posible apreciar la acomodación atómica, la carga se distribuye de acuerdo a la electronegatividad, la densidad electrónica es continua a través de toda la superficie, es posible observar fenómenos de intercambio electrónico, esto debido al efecto borde,
- Se forman enlaces entre los elementos en la intercara, lo cual conduce a la formación del compuesto TiCN, el cual es eléctricamente neutro y energéticamente estable. Este fenómeno se observó por medio de DFT analizando la población de cargas de Mulliken y la densidad total de electrones. En la simulación se encontró las anomalías en las esquinas de las estructuras debidas al efecto borde, idealidad en la simulación y a la no inclusión de esfuerzos internos intrínsecos al proceso de crecimiento.
- Los recubrimientos de TiN/TiC mostraron menor coeficiente de fricción y mejores propiedades tribológicas que las monocapas, debido a la sinergia presente entre los compuestos de la bicapa, además la formación de TiCN en la interfase mejoro la adhesión.
- Se observó un incremento hasta de 800% en la vida útil de la bicapa en comparación de la monocapa de TiC y 200% con respecto a la monocapa de TiN

ANEXO 1

Propiedades del Acero Inoxidable AISI 304

Los aceros inoxidable son aleaciones de hierro con un mínimo de un 10,5 % de cromo. Sus características se obtienen mediante la formación de una película adherente e invisible de óxido de cromo. La aleación 304 es un acero inoxidable austenítico de uso general con una estructura cúbica de caras centradas. Es esencialmente no magnético en estado recocido y sólo puede endurecerse en frío. Su bajo contenido en carbono con respecto a la aleación 302 otorga una mejor resistencia a la corrosión en estructuras soldadas.

Propiedades Eléctricas

Resistividad Eléctrica (μOhmcm)	70-72
--	-------

Propiedades Físicas

Densidad (g cm^{-3})	7,93
Punto de Fusión (C)	1400-1455

Propiedades Mecánicas

Alargamiento (%)	<60
Dureza Brinell	160-190
Impacto Izod (J m^{-1})	20-136
Módulo de Elasticidad (GPa)	190-210
Resistencia a la Tracción (MPa)	460-1100

Propiedades Térmicas

Coefficiente de Expansión Térmica @20-100C ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	18,0
Conductividad Térmica a 23C ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	16,3

http://www.goodfellow.com/S/Acero_Inoxidable_-_AISI_304.HTML

PUBLICACIONES

1. V J Benavides, C D Salazar, M E Espitia, D M Devia and A Devia. "Study of TiC/a-C thin films growth by cathodic arc discharge varying the substrate temperature". Physica Scripta. ISSN: 0031-8949. Vol 1 fasc.1 (2008) p.1 - 3
2. D.M. Devia, J. Restrepo, A. Ruden, J.M. González, F. Sequeda and P.J. Arango. "The Tribological Characteristics of TiN, TiC, TiC/TiN Films Prepared by Reactive Pulsed Arc Evaporation Technique". Society of Vacuum Coaters. ISSN 0737-5921. (2009) 32-36
3. Alexander Ruden Muñoz, Juan Manuel Gonzalez Carmona, Diana Marcela Devia Narvaez. "Simulacion Computacional de celdas Cristalinas de los Sistemas en Películas Delgadas Cr, n-BN, h-BN y TiN/TiC". El Hombre y la Maquina N°34. Enero-Junio 2010