

Estudio mediante difracción de rayos X de las tensiones residuales producidas durante el depósito de películas delgadas de TiN sobre sustratos metálicos

Study by X-ray diffraction of the residual stress produced during deposition of TiN thin films on metallic substrates

Mónica Monsalve¹, Esperanza López^{1}, Juan Meza², Fabio Vargas¹*

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad de Antioquia. Grupo GIPIMME, Calle 67 N.º 53-108, Oficina 18-138. Medellín, Colombia

²Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Grupo de Ciencia y Tecnología de los Materiales -CTM, Carrera 80 N.º 65-223, Medellín, Colombia

(Recibido el 27 de agosto de 2009. Aceptado el 12 de abril de 2010)

Resumen

En este trabajo se analizó la influencia que tiene el espesor de la película y el tipo de sustrato en el nivel y tipo de esfuerzos residuales generados en recubrimientos de TiN obtenidos por dos técnicas de deposición física en fase vapor: pulverización catódica con magnetrón e implantación iónica. Los sustratos utilizados fueron un acero inoxidable AISI 304 y un acero de herramientas AISI M2. Las tensiones residuales, las fases presentes y la orientación cristalográfica de las películas depositadas fueron obtenidas mediante análisis de difracción de rayos X por incidencia rasante.

Se encontró que los esfuerzos residuales fueron mayores en las películas depositadas por la técnica de pulverización catódica con magnetrón que en las depositadas por la técnica de implantación iónica. En ambos casos estos esfuerzos son de compresión y disminuyen en la medida que aumenta el espesor de la película. Esto se debe a la forma como se entrega la energía, la capa en crecimiento y el momentum de las partículas ionizadas, lo que influye directamente en la microestructura y aumento o disminución de los esfuerzos residuales. En cuanto al tipo de sustrato se obtuvieron esfuerzos mayores en las películas depositadas sobre el acero AISI 304 que en las depositadas sobre el acero AISI M2, lo cual se debe posiblemente a que este último acero tiene un menor coeficiente de expansión térmica.

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 4 + 219 85 40, correo electrónico: melopez@udea.edu.co (E. López)

----- *Palabras clave:* Tensiones residuales, difracción de rayos x, nitruro de titanio, películas delgadas

Abstract

The influence of film thickness and the substrate type on the level and type of residual stresses generated on TiN coatings are analyzed. Two different physical vapor deposition (PVD) techniques: Magnetron Sputtering and Ion Plating were applied. Two materials were used as substrate: stainless steel AISI 304 and AISI M2 tool steel. The study of the residual stresses, the present phases, the crystalline structure and the crystallographic texture of the deposited films was performed by X-ray diffraction analysis using the grazing method with a low incidence angle. The results show that the residuals stresses produced by both deposition techniques were of compression and that their level decreased by increasing the film thickness. Moreover, the residual stresses were higher in those coatings deposited by Magnetron sputtering than coatings produced by Ion Plating. The residuals stresses in the films deposited on the AISI 304 steel were greater than those produced in AISI M2 steel. This is due to the delivery energy mechanism to the layer growth and momentum of the ionized particles, which directly influence the microstructure and increase or decrease residual stresses. Regarding the substrate, residuals stresses were greater on the films produced on AISI 304 steel, than those deposited on the AISI M2 steel, which is possibly due to the lower coefficient of thermal expansion of M2 steel.

----- *Keywords:* Residual stresses, X-ray diffraction, titanium nitride, thin films

Introducción

En las dos décadas pasadas, los recubrimientos cerámicos han despertado un gran interés gracias a sus diversas propiedades. Estos recubrimientos surgen y evolucionan debido a la necesidad constante de modificar las propiedades superficiales de algunos materiales, como por ejemplo, aumentar la vida productiva de las herramientas, disminuir los tiempos de producción, costos y paros por mantenimiento [1]. Uno de los cerámicos avanzados que ha alcanzado mayor popularidad es el Nitruro de Titanio (TiN), que es ampliamente utilizado en herramientas de corte, porque confiere protección al desgaste, resistencia a la corrosión y al calor, buena adhesión y exhibe alta dureza.

Existe gran cantidad de técnicas para depositar recubrimientos duros entre ellas están los

procedimientos de deposición química en fase vapor (CVD), deposición física en fase vapor (PDV), proyección térmica, sol-gel entre otras [2- 4]. Las técnicas en fase de vapor, que son las más utilizadas para producir recubrimientos duros, se fundamentan en la evaporación de un material el cual se transporta hasta la superficie que se quiere recubrir para que éste reaccione o no con la superficie y/o gases presentes en el proceso.

Un problema asociado a los recubrimientos es la presencia de esfuerzos residuales en su estructura, debido a deformaciones no compatibles del sustrato y la película una vez enfriada la estructura. Estos se generan por la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y la película, por la interacción de partículas ionizadas con el sustrato y/o entre sí y por los defectos cristalinos o transformaciones de fase producidas en el recubrimiento durante el enfriamiento [5, 6].

Las películas producidas por PVD tienen esfuerzos residuales que pueden ser de dos tipos: de tracción, los cuales pueden producir fractura y desprendimiento de la capa y, de compresión que en general mejoran algunas propiedades mecánicas, pero que cuando son excesivos pueden causar ampollamiento de la capa. Estos esfuerzos residuales afectan de manera directa propiedades mecánicas tan importantes en un recubrimiento como: la adhesión, la resistencia al desgaste, la resistencia a la fatiga y la dureza entre otras; lo que se verá reflejado en un cambio en el tiempo de vida útil del recubrimiento.

En este trabajo se determinarán los esfuerzos residuales en capas de TiN en función de la influencia del espesor de capa, tipo de sustrato y técnica de fabricación.

Parte experimental

Deposición de las películas de TiN

La deposición de las capas de TiN se realizó mediante dos técnicas de PVD, Pulverización Catódica con Magnetron e Implantación iónica.

Antes de hacer la deposición de las películas, los sustratos de acero AISI M2 y AISI 304 fueron sometidos a un proceso de pulido en lijas N.º 320, 400, 600, 1000 seguido de un pulido manual en disco giratorio con paños y la adición de pasta, con partículas de diamante de 6, 3, 1 μm , hasta alcanzar superficie espejo. Posterior a esto se sometieron a una limpieza química con combinación de detergentes, tricloroetileno acetona y alcohol isopropílico en baños de ultrasonido [7].

Técnica implantación iónica (Plateado iónico)

La deposición de las capas cerámicas de nitruro de titanio (TiN) en ambos sustratos se realizó en un reactor Balzers de evaporación reactiva por arco, perteneciente a la empresa Brasimet, unidad de Santo Amaro, en Sao Paulo, Brasil. Este reactor está constituido por varios blancos, los cuales son evaporados por un arco eléctrico que se produce en zonas muy pequeñas del sustrato, lo que

genera concentraciones de corriente muy altas con la consecuente generación de microgotas.

Los sustratos se colocaron en sistemas giratorios llamados árboles que están a un potencial negativo, que atrae los iones generando la extracción de átomos de la superficie del sustrato (sputtering en terminología anglosajona) durante todo el proceso [7]. Las condiciones de depósito se resumen en la tabla 1. Con estas condiciones se obtuvieron recubrimientos con espesores de aproximadamente 2 μm , medidos mediante microscopía electrónica de barrido.

Tabla 1 Parámetros usados para la deposición de las películas de TiN por Implantación Iónica

<i>Limpieza física</i>	<i>Pulverización catódica en Ar, 8×10^{-3} mbar,</i>
Temperatura del sustrato	450°C
Tiempo de deposición	100 min
Presión inicial (con entrada de N_2)	14×10^{-4} mbar
Presión durante la deposición	$8,3 \times 10^{-3}$ mbar
Corriente del arco (DCP)	100-180 A
Tensión aplicada al cátodo	-50 V

Técnica pulverización catódica con magnetron

El acero AISI M2 y el acero AISI 304 fueron recubiertos con las capas cerámicas de TiN usando un sistema de Pulverización Catódica con Magnetron que pertenece al Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad de Santa Catarina, Brasil. La cámara se llevó hasta un vacío de $6,3 \times 10^{-5}$ mbar. Para crear el plasma se utilizó una mezcla ultrapura de argón (99,999%) y nitrógeno (99,995%). Durante la descarga luminosa (*glow discharge*), tanto el blanco rectangular de titanio como el cátodo fueron refrigerados con agua. [8].

En la tabla 2 se muestran los parámetros usados en la deposición de las películas de TiN.

Tabla 2 Parámetros usados para el depósito de las películas de TiN por pulverización catódica con magnetrón

<i>Limpieza física</i>	<i>Pulverización catódica en Ar, 6,3x10⁻⁵ mbar</i>
Temperatura del sustrato	300°C
Tiempo de deposición	15, 30, 60 y 90 min
Presión inicial (con entrada de N ₂)	6,3x10 ⁻⁵ mbar
Presión durante la deposición	3-3,3 mTorr
Corriente del arco (DCP)	1 Amp
Tensión aplicada al cátodo	-600 V

Mediante esta técnica de pulverización catódica con magnetrón, se obtuvieron recubrimientos con espesores, de aproximadamente 0,5, 1, 2 y 3 μm en los dos tipos de sustratos, medidos mediante microscopía electrónica de barrido.

Análisis por difracción de Rayos X

Los esfuerzos residuales, tamaño de cristal, orientación cristalográfica y parámetro de red de las muestras fueron obtenidos por difracción de rayos X (DRX). Los ensayos de DRX se realizaron en un equipo marca Bruker AX 5 D8 Advance, utilizando radiación Cu Kα, λ=1,5406 Å, monocromador secundario de grafito, detector de centelleo YAP (Ce), apertura fija, geometría de haces paralelos y ángulo rasante. El generador fue operado a 40 kV y 30 mA. El paso de medida en el ángulo de barrido 2θ fue de 0,02° a un tiempo de 2 segundos por paso. El parámetro de red de la muestra de TiN libre de esfuerzos, a₀, se asumió en 4,244 Å, valor obtenido de la base de datos ICSD (Inorganic crystal structure database) [9]. El tamaño del cristal se determinó utilizando la ecuación de Scherrer [10]. Como las películas de TiN son policristalinas, se debe tener en cuenta los factores que contribuyen al ensanchamiento de los picos de difracción y adicionárselos a la ecuación de Scherrer. La relación entre el ensanchamiento de los picos con el tamaño del cristal y las microtensiones viene dada por la ecuación 1.

$$\beta^2 = \left(\frac{0,9\lambda}{D\cos\theta} \right)^2 + (4\varepsilon\tan\theta)^2 + \beta_0^2 \quad (1)$$

β es el ensanchamiento del pico medido por el FWHM (full width half maximum), λ es la longitud de onda de los rayos X, D es el tamaño promedio del cristal, ε es la microtensión, θ es el ángulo de Bragg y β₀ = 0,03514° es el ensanchamiento instrumental [10].

Cálculo de los esfuerzos residuales

Para calcular los esfuerzos residuales se utilizó la técnica de *precisión del parámetro de red*. En esta técnica se asume que el esfuerzo, σ, es isotrópico, que hay un estado biaxial de esfuerzos en el plano y que los dos esfuerzos principales son iguales. Los esfuerzos residuales se obtienen de la ecuación 2 [11, 12].

$$\sigma = \left(\frac{E}{2\nu} \right) \left(\frac{a_0 - a}{a_0} \right) \quad (2)$$

Donde E es el módulo de Young, ν es la relación de Poisson y a₀ y a son las medidas del parámetro de red de la muestra libre de esfuerzos y de la película con esfuerzos respectivamente. Los cálculos se realizaron utilizando los valores de E = 450 GPa, ν = 0,232, a₀ = 4,244 obtenidos en la literatura [13].

Esta relación se ha utilizado con éxito a pesar que no tiene en cuenta la anisotropía elástica del material ni la presencia de defectos de apilamiento [14].

Resultados y discusión

Las tablas 3 y 4 muestran los valores de tamaño de cristal, microtensiones y esfuerzos residuales obtenidos en las cuatro muestras de TiN depositadas sobre los aceros AISI 304 y AISI M2 mediante las técnicas de Pulverización Catódica con Magnetron e Implantación Iónica.

Tabla 3 Valores de esfuerzos residuales obtenidos en el sustrato AISI 304

Espesor (mm)	0,5*	1*	2*	2**
Tamaño de cristal (nm)	132,20	142,87	165,75	253,15
Microtensiones (GPa)	$9,6 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-3}$	$6,6 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$
Esfuerzos residuales (GPa)	-6,627	-6,398	-5,484	-3,199

* (PC): Pulverización Catódica con Magnetron

** (IO): Implantación Iónica

Tabla 4 Valores de esfuerzos Residuales obtenidos en el sustrato AISI M2

Espesor (mm)	1*	2*	3*	2**
Tamaño de cristal (nm)	132,20	146,16	165,72	253,15
Microtensiones (GPa)	0,011	$5,4 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-3}$
Esfuerzos residuales (GPa)	-5,713	-2,970	-2,742	-0,685

* (PC): Pulverización Catódica con Magnetron

** (IO): Implantación Iónica

Se puede apreciar que el valor de los esfuerzos residuales disminuye a medida que aumenta el espesor de la capa, mientras que el tamaño de cristal aumenta a medida que se incrementa el espesor de la película.

Influencia del espesor de la capa

En los procesos de deposición en fase de vapor, los iones provienen de un plasma, los cuales son acelerados hacia el sustrato a recubrir. Durante el intenso bombardeo sobre la capa en crecimiento, parte de la energía cinética de las especies iónicas y electrónicas es transformada en energía calórica lo cual le introduce una energía, que es capaz de liberar calor y producir defectos de crecimiento, tales como dislocaciones, vacancias y

transformaciones de fase. Esta energía se acumula en el volumen de la capa, a medida que ésta crece, con lo que se incrementan los esfuerzos residuales. Sin embargo, una vez alcanzado un valor crítico de energía acumulada los esfuerzos residuales comienzan a disminuir [15]. Adicionalmente, a medida que la capa crece, el tamaño del cristal aumenta y por tanto, el área total de estos bordes disminuye, con lo que se tiene una cantidad menor de defectos en las fronteras de estos cristales y por tanto menores esfuerzos residuales. De igual forma, probablemente, estas sean las mismas razones por las que los esfuerzos intrínsecos disminuyen con el aumento en el espesor de la capa [16]. En las figuras 1 y 2 se puede verificar el aumento del tamaño de cristal con el aumento del espesor y la disminución de los esfuerzos residuales, resultado esperado según lo reportado en la literatura [17-20]. Por su parte las tablas 5 y 6 permiten verificar la disminución de los esfuerzos intrínsecos con el incremento del espesor.

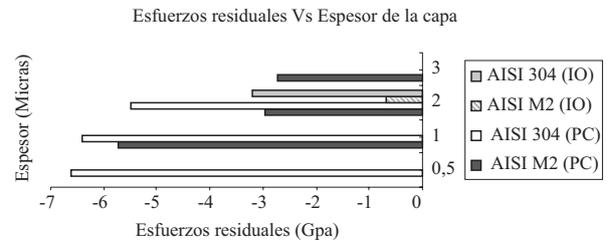


Figura 1 Variación de los esfuerzos residuales con el espesor de la capa

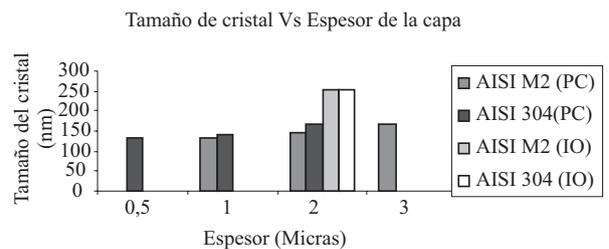


Figura 2 Variación del tamaño de cristal con el espesor de la capa

Influencia del tipo de sustrato

Comparando las mediciones de los esfuerzos residuales de las capas de TiN depositadas sobre

los aceros AISI 304 y AISI M2 se encontró que dichos esfuerzos son mayores en el AISI 304 que en el AISI M2 (tablas 3 y 4) lo cual probablemente se debe a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica de ambos sustratos.

Según el momento de su generación, los esfuerzos residuales pueden ser divididos en tres partes principales [13]: Desacomodos entre la película nucleada y el sustrato, σ_{ep} , (Heteroepitaxia), crecimiento de la película, σ_g , (esfuerzos intrínsecos) y procesos de enfriamiento después de la deposición del recubrimiento, σ_c .

Por consiguiente, el esfuerzo obtenido en la película después de su elaboración puede ser calculado mediante la ecuación 3:

$$\sigma = \sigma_{ep} + \sigma_g + \sigma_c \quad (3)$$

En general se asume que σ_{ep} es despreciable o será relajado por los desajustes generados por las dislocaciones de la red, dado que el material del sustrato contribuye a los esfuerzos totales en el recubrimiento a través del componente del esfuerzo térmico [21]. Este componente se expresa mediante la ecuación 4.

$$\sigma_{c,h}(T) = \frac{E_L}{1-\nu_L} (\alpha_L - \alpha_S) \times (T_d - T) \quad (4)$$

Donde T_d es la temperatura de deposición, T temperatura a la que se realizó la medición, E_L es el módulo de Young de la capa, ν_L es la relación de Poisson de la capa, α_L y α_S son los coeficientes de expansión térmica de la película y el sustrato respectivamente (AISI 304 $\alpha_S = 17,8 \times 10^{-6} K^{-1}$, AISI M2 $\alpha_S = 11,2 \times 10^{-6} K^{-1}$). Esta ecuación es válida para capas depositadas sobre un sustrato grueso, el cual es el caso para los recubrimientos obtenidos en este trabajo.

Como se puede observar en las tablas 5 y 6 los valores de los esfuerzos térmicos son menores en el acero AISI M2 que en el acero AISI 304. Esto contribuye a que los esfuerzos residuales en el recubrimiento sean menores para las capas depositadas sobre el acero AISI M2.

Tabla 5 Esfuerzos totales, intrínsecos y térmicos obtenidos en las capas de TiN depositadas sobre acero AISI 304

Espesor (μm)	0,5'	1'	2	2''
Esfuerzo Total (GPa)	-6,627	-6,398	-5,484	-3,199
Esfuerzo Intrínseco (GPa)	-5,283	-5,054	-4,14	-1,107
Esfuerzo Térmico (GPa)	-1,344	-1,344	-1,344	-1,344

* (PC): Pulverización Catódica con Magnetron

** (IO): Implantación Iónica

Tabla 6 Esfuerzos totales, intrínsecos y térmicos obtenidos en las capas de TiN depositadas sobre acero AISI M2

Espesor (μm)	1'	2'	3'	2''
Esfuerzo Total (GPa)	-5,713	-2,970	-2,742	-0,685
Esfuerzo Intrínseco (GPa)	-5,423	-2,68	-2,452	-0,237
Esfuerzo Térmico (GPa)	-0,290	-0,290	-0,290	-0,448

* (PC): Pulverización Catódica con Magnetron

** (IO): Implantación Iónica

En el caso de las películas depositadas por pulverización catódica con magnetron, los esfuerzos intrínsecos son mayores que los esfuerzos térmicos como consecuencia de la relativa baja temperatura de deposición. Por otra parte, para el caso de las películas depositadas por implantación iónica los esfuerzos térmicos son mayores que los esfuerzos intrínsecos debido a la mayor temperatura a la que se realizó el proceso de depósito. Las altas temperaturas, como se explicará en la sección 3.3, ayudan a relajar los esfuerzos intrínsecos. Entonces, para el proceso de implantación iónica, los esfuerzos totales generados en la película se deben principalmente a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica del sustrato y la película [17].

Influencia de la técnica de depósito

Una de las variables clave que controla la microestructura final de la capa, es la forma como se transfiere la energía y el momentum de los iones al recubrimiento [22], al mismo tiempo que la temperatura a cual se lleva a cabo el proceso. En los procesos de pulverización catódica por magnetrón hay una transferencia de momentum, lo cual implica que hay una baja movilidad de los átomos superficiales y por tanto bajas temperaturas producto de esta transferencia de momentum. Sumado a la baja temperatura del proceso (300°C para pulverización catódica con magnetron, y 450°C para Implantación iónica), los defectos generados, se mantienen en la estructura, ya que no hay la suficiente movilidad de los átomos requerida para restaurar el orden de la red cristalina y por lo tanto se obtienen esfuerzos residuales mayores que en los procesos en los cuales la temperatura es alta. Este es el caso del proceso de implantación iónica, en el cual hay alta transferencia de energía, que se suma a la temperatura alta del proceso, se genera una alta movilidad de los átomos hacia sitios de menor energía y mayor crecimiento de los cristales de TiN; con esto se obtienen menores niveles de esfuerzos residuales [23]. En estas condiciones el recubrimiento, en general, se desarrolla con una mayor perfección estructural (salvo por la presencia de microgotas) y con una mayor densidad y tiene, por tanto, mejores propiedades mecánicas que un recubrimiento similar producido a menores temperaturas [24]. La relajación de esfuerzos está acompañada de la disminución en el ancho del pico de difracción debido a la disminución de las imperfecciones cristalinas [23], lo cual se puede observar en los difractogramas mostrados en las figuras 3 y 4.

Frecuentemente se desarrolla una orientación cristalográfica preferencial o textura en las películas depositadas. Esta textura puede llevar a una película con propiedades no isotrópicas y de hecho las energías de los planos preferenciales, conducen a mayor o menores factores de empaquetamiento y por tanto a mayores o menores deformaciones de la red y por ende modifican los esfuerzos residuales. En este trabajo, el coeficiente

de orientación cristalográfica, $CO_{(hkl)}$, se calculó como el cociente entre la intensidad normalizada del plano considerado, $In_{(hkl)}$, y la intensidad normalizada promedio, ecuación 5 [25, 26].

$$CO_{(hkl)} = \frac{I_{n(hkl)}}{\frac{1}{m} \sum I_{n(hkl)}} \quad (5)$$

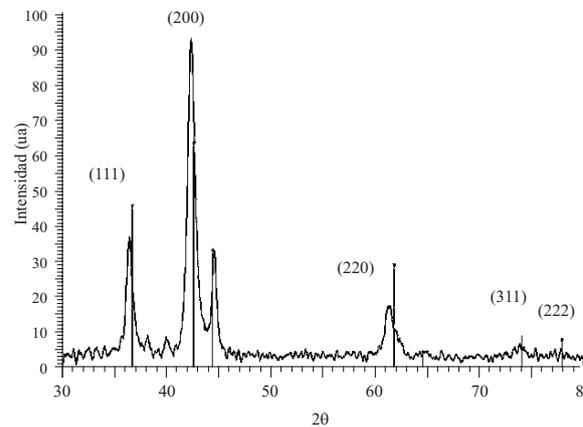


Figura 3 Patrón de difracción muestra AISI M2 – 2 μm de espesor, depositadas por Pulverización catódica con Magnetrón

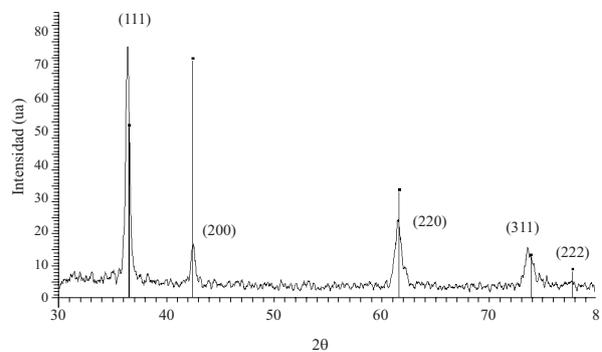


Figura 4 Patrón de difracción muestra AISI M2 - 2 μm de espesor, depositadas por Implantación iónica

En las figuras 3 a 6 se observa que en las películas fabricadas por pulverización catódica con magnetrón el plano de orientación cristalográfica preferencial es el (200) el cual posee una menor energía superficial [27]. Por otra parte el plano

(111) es el de crecimiento preferencial para las películas producidas por implantación iónica, el cual posee una menor energía de deformación. Esta orientación cristalográfica favorece la disminución de las tensiones residuales. Así mismo, se favorece la formación de dominios de mayor tamaño aumentando el tamaño de cristal promedio [28] con lo cual se obtiene una relajación de esfuerzos residuales a niveles de temperatura o esfuerzos aplicados menores.

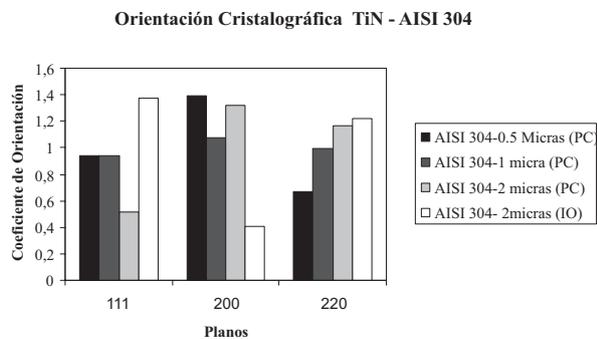


Figura 5 Orientación cristalográfica de las películas delgadas de TiN depositadas sobre acero AISI 304

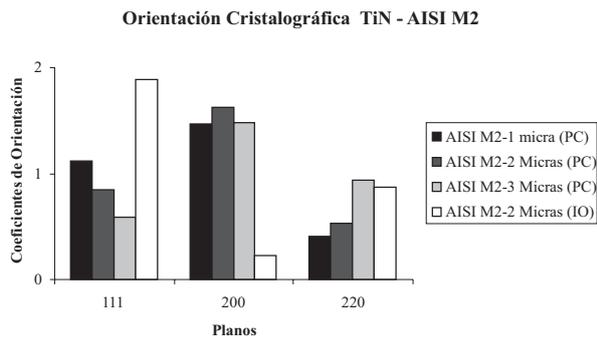


Figura 6 Orientación cristalográfica de las películas delgadas de TiN depositadas sobre acero AISI M2

Conclusiones

- Los esfuerzos residuales compresivos disminuyen al aumentar el espesor de la capa.
- Se corroboró que los esfuerzos intrínsecos, σ_g , disminuyeron al aumentar el tamaño de cristal.
- Se verificó que la técnica de Implantación Iónica produce esfuerzos residuales menores

que la técnica de Pulverización Catódica con Magnetron

- En los recubrimientos depositados por Pulverización Catódica con Magnetron la orientación cristalográfica desarrollada fue en el plano (200), este plano es el que posee menor energía. La presencia de tensiones residuales compresivas altas no es atribuida, principalmente a tensiones de origen térmico, ya que la temperatura del sustrato (300 °C) es relativamente baja, sino debido a los esfuerzos intrínsecos generados por el crecimiento del recubrimiento que produce la expansión de la red de TiN.
- El tipo de sustrato afecta de manera considerable el valor de los esfuerzos residuales por las diferencias en los coeficientes de expansión térmica y la microestructura del sustrato. Se encontró que en las películas depositadas sobre el acero AISI 304 ($\alpha_s = 17,8 \times 10^{-6} K^{-1}$) los esfuerzos residuales son mayores que en el acero AISI M2 ($\alpha_s = 11,2 \times 10^{-6} K^{-1}$), esto se debe a que el coeficiente de expansión térmica es mayor para este acero.

Agradecimientos

A la Universidad de Antioquia y a la Universidad Pontificia Bolivariana por la financiación del proyecto de investigación CODI mediana cuantía, MDC06-1-02. J.M. agradece al Dr. Fontana de la Universidad de Santa Catarina por permitir el uso de su equipo de magnetron Sputtering y al Dr. Venkovsky P de Brasimet Unidad de Santo Amaro-SP, por permitir el uso de su reactor ion plating. J. M. agradece a la Universidad Nacional por el tiempo empleado en las correcciones de este artículo.

Referencias

1. C. Mendibide, P. Steyer, C. Esnouf, P. Goudeau, D. Thiaudière, M. Gailhanou, J. Fontaine. "X- ray diffraction analysis of the residual stress state in PVD TiN/CrN multilayer coatings deposited on tool steel". *Surface and coatings technology*. Vol 200. 2005. pp. 165-169.

2. F. Álvarez. "Procesamiento de materiales por plasma. Técnicas de recubrimientos por plasma CVD". *CNEA Tercer curso latinoamericano*. Buenos Aires. 2000. pp. 81-103.
3. L. Pawlowski. *The science and engineering of thermal spray coatings*. Ed. John. Wiley and Sons Ltda. West Sussex. Londres. 1995. pp. 28-50.
4. H. Dislich. "Thin films from the Sol-Gel process". *Sol gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes*. L. Klein (editor). Ed. Noyes Publications. New York. (USA). 1998. pp. 50-76.
5. R. F. Bunshah, L. Hultman, J. Sundgren. "Handbook of hard coating. Deposition Technologies, properties and applications." *Structure/Property Relationships for hard Coatings*. Ed. Noyes Publications. New York (USA). 2001. pp. 211-223.
6. R. Wiedemann, H. Oettel. "Residual stress in PVD hard coatings". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 76-77. 1995. pp. 265-273.
7. J. M. Meza. "Técnicas de indentación aplicadas al estudio de propiedades mecánicas de recubrimientos de nitruro de titanio". *Tesis de Maestría*. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín. Escuela de Ingeniería de Materiales. 2004. pp. 44-45.
8. C. V. Franco, L. C. Fontana, D. Bechi, A. E. Martinelli, J. L. R. Muzart. "An Electrochemical Study on Magnetron Sputtered Ti and Tin Coated steel". *Corrosion Science*. Vol. 40. 1998. pp. 103-112.
9. ICSD (Inorganic crystal structure database). FIZ. Karlsruhe. 2007.
10. V. Benavides. *Crecimiento y caracterización de bicapas TiN/TiC por la técnica PAPVD por arco pulsado*. Trabajo de grado. Ingeniería Física. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. 2005. pp. 82- 122.
11. R. C. Sun, T. C. Tisone, P. D. Cruzan. "Internal stresses and resistivity of low voltaje sputtered tungsten films". *J. Appl. Phys*. Vol. 44. 1975. pp. 1009-1016.
12. R. C. Sun, T. C. Tisone, P. D. Cruzan. "The origin of Internal stresses in low voltaje sputtered tungsten films". *J. Appl. Phys*. Vol. 46. 1975. pp. 112-117.
13. E. Zoestberg, J. M Carvalho. "Stress state of TiN/TiAlN PVD multilayers". *Surface Engineering*. Vol. 17. 2001. pp. 29-34.
14. R. K. Nandi, S. P Gupta. "Residual stress measurement in hexagonal zinc films from x-ray peak shift análisis". *J. Phys D: Appl. Phys*. Vol. 10. 1977. pp. 1479-1485.
15. J. H. Huang, F. Y. Ouyang, G. P. Yu. "Effect of film thickness and Ti interlayer on the structure and properties of nanocrystalline TiN thin films on AISI D2 steel". *Surface & Coatings Technology*. Vol. 201. 2007. pp. 7043-7053.
16. S. Sen, S. K. Halder, S. P. Sen Gupta. "An X-ray line shift análisis in vacuum-evaporated silver films". *J. Appl Phys*. Vol. 6. 1973. pp. 1978- 1985.
17. F. Kunc, J. Musil, P. H. Mayrhofer, C. Mitterer. "Low-stress superhard Ti-B films prepared by magnetron sputtering". *Surface and coatings Technology*. Vol. 174-175. 2003. pp. 744-753.
18. O. Ceh, L. García González, J. Morales Hernández, F. J Espinosa Beltrán, A. I. Oliva. "Estudio de esfuerzos intrínsecos y dureza de recubrimientos de TiN/c-Si fabricados por la técnica de evaporación por arco eléctrico". *Superficies y Vacío*. Vol. 14. 2002. pp. 15-20.
19. H. Savaloni, A. Taherizadeh, A. Zendeenam. "Residual stress and structural characteristics in Ti and Cu sputtered films on glass substrates at different substrate temperatures and film thickness". *Physica B*. Vol. 349. 2004. pp. 44-55.
20. S. G. Malhotra, Z. U. Rek, S. M. Yalisove, J. C. Bilello. "Analysis of thin film stress measurement techniques". *Thin Solid Films*. Vol. 301. 1997. pp. 45-54.
21. M. Bielawski. "Residual stress control in TiN/Si coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering". *Surface & Coatings Technology*. Vol. 200. 2006. pp. 3987-3995.
22. J. H. Hsieh, C. Li, W. Wu, R. F. Hochman. "Effects of energetic particle bombardment on residual stress, microstrain and grain size of plasma-assisted PVD Cr thin films". *Thin Solid Films*. Vol. 424. 2003. pp. 103-106.
23. L. Hultman. "Thermal stability of nitride thin Films". *Vacuum*. Vol. 57. 2000. pp. 1-30.
24. A. Rodrigo. *Efecto de las variables de procesos reactivos de deposición por plasma sobre las propiedades de recubrimientos duro*". Tercer curso latinoamericano. Procesamiento de materiales por plasma. CNEA. JICA. Buenos Aires. 2000. pp. 141-162.
25. C. V. Franco, L. C. Fontana, D. Bechi, A. E. Martinelli, J. L. R. Muzart. "An electrochemical study on magnetron sputtered Ti and TiN coated steel". *Corrosion Science*. Vol 40. 1998. pp. 103-112.
26. J. D. Culcasi, C. I. Elsner, A. R. Di Sarli. "Efecto del tamaño de cristales de cinc sobre la deformación y el comportamiento electroquímico de aceros

- galvanizados”. *17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Foz do Iguaçu. PR. Brasil. 2006. pp. 5276-5287.
27. E. Zoestbergen. *X-ray analysis of protective coatings*. Tesis Ph.D. Groningen: Rijksuniversiteit Groningen. 2000. pp. 17-18, 38-44.
28. J. E. Alfonso, F. Pacheco, C. Moreno, R. Garzón, J. Torres. “Recubrimientos De TiN realizados mediante magnetron”. *Revista Colombiana de Física*. Vol. 35. 2003. pp. 47-51.