

Propiedades mecánicas de nitruros metálicos depositados con UBM: tecnología eficiente y ambientalmente limpia

J.J. Olaya* y D.M. Marulanda

*Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica,
Universidad Nacional de Colombia.*

S.E. Rodil

*Instituto de Investigaciones en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México.*

B. Bhushan

*Nanotribology Laboratory for Information Storage and MEMS/NEMS,
Ohio State University.*

Recibido el 3 de marzo de 2009; aceptado el 10 de noviembre de 2009

El objetivo de esta investigación es estudiar la influencia de la configuración del campo magnético en un sistema de sputtering en las propiedades mecánicas de recubrimientos de CrN, TaN, TiN, NbN y ZrN. Se cuantificaron diferentes configuraciones del campo magnético a través del coeficiente de desbalanceo K_G , que es proporcional al punto de campo cero en el magnetrón. En este trabajo se depositaron películas con dos configuraciones del campo magnético, $K_G=1.3$ y 0.825 . El efecto más importante de la configuración del campo magnético se observó en la dureza de la película. Al depositar sobre acero AISI M2 y acero 304, mejoraron las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste al aumentar el parámetro de energía; los valores de dureza más altos se obtuvieron para las películas de TaN, NbN y ZrN. Otra consecuencia del cambio en el campo magnético fue la variación en los esfuerzos residuales de compresión. La variación más alta se presentó en las películas de TaN mientras que las películas de CrN presentaron la menor concentración de esfuerzos.

Descriptores: Sputtering con magnetrón desbalanceado; CrN; TaN; TiN; NbN; ZrN.

The aim of this research is to study the influence of the magnetic field configuration in a sputtering system on the mechanical properties of CrN, TaN, TiN, NbN and ZrN coatings. Different magnetic field configurations were quantified through the unbalance coefficient, K_G , which is proportional to the zero field point in the magnetron. In this work, films were deposited in two magnetic field configurations, $K_G=1.3$ and 0.825 . The most important effect of the magnetic field configuration was observed on film hardness. When depositing on AISI M2 and 304 steels, mechanical properties and wear resistance were increased when increasing energy parameter; higher hardness was obtained for TaN, NbN and ZrN films. Another consequence of the change in the magnetic field was compressive residual stress variation. Higher variation was presented on TaN films while CrN films presented lower stress concentration.

Keywords: UnBalanced Magnetron Sputtering; CrN; TaN; TiN; NbN; ZrN.

PACS: 45.55+d; 81.40.Pq; 62.20.Qp

1. Introducción

El término recubrimiento duro se refiere a un espectro de materiales con durezas mayores a 10 GPa. Especialmente han alcanzado un gran interés materiales en forma de nitruros y carburos metálicos, así como diamante y películas de cuasidiamante (Diamond Like Carbon - DLC) [1-3]. Esto se debe a su mayor dureza y a que son químicamente inertes de forma considerable. Los recubrimientos de nitruros metálicos de transición (NMT) hacen parte de la familia de los recubrimientos duros y son empleados ampliamente en la industria porque han demostrado su utilidad al depositarse sobre aceros para herramientas mejorando sus propiedades tribológicas y permitiéndoles ser competitivos con las nuevas exigencias del mercado. Además, estos recubrimientos presentan bajos coeficientes de fricción, elevada dureza, adecuada adherencia, resistencia a la abrasión y la corrosión y permiten dar tonalidades de colores brillantes y decorativos [1-6]. Por ello, tam-

bién son ampliamente usados en la industria de alimentos, metalmecánica, aeronáutica, electrónica, petroquímica y como biomateriales, entre otros.

Ahora bien, las películas de NMT policristalinas tienen una gran diversidad de características microestructurales en términos de la orientación preferencial, tamaño de grano, defectos en la red, composición de la fase y morfología superficial. De estos tópicos, el estudio del desarrollo de la orientación preferencial ha sido de gran interés debido a su relación directa con las propiedades mecánicas de las películas. La orientación preferencial describe la anisotropía de los recubrimientos policristalinos y se origina por la anisotropía de ciertas propiedades tales como la energía de superficie, el módulo elástico o la reactividad. Estas propiedades se encuentran determinadas por los planos cristalográficos, que a la vez dependen del proceso de formación de la película. Dependiendo de la forma de síntesis, el recubrimiento puede cambiar considerablemente la orientación preferencial, la

TABLA I. Resumen de los nitruros metálicos y parámetros del plasma para los valores de K_G de 0.85 y 1.3 utilizando el sistema UBM. N_2/Ar es la razón de flujos, W es la potencia de descarga, P la presión, R es la tasa de depósito, J_i/J_a es la razón de iones a átomos, E_i es la energía de los iones y E_p es el parámetro de energía. Los parámetros del plasma corresponden a las mediciones en $r=0$ y $z=5$

Muestra	K_G	N_2/Ar	P (mTorr)	W (Wattios)	R (μ/min)	E_i (eV)	J_i/J_a	E_p (eV/átomo)
TiN-0V	1.3	1.8	7	265	0.0186	8.3	5.3	44.1
TiN-4V	0.85	1.8	7	265	0.0189	11.3	7.2	81
TaN-0V	1.3	0.14	9	130	0.0435	5.3	1.1	5.8
TaN-4V	0.85	0.14	9	130	0.0447	12.3	1.8	22.1
CrN-0V	1.3	1	4	170	0.0515	9.2	1.1	10.4
CrN-4V	0.85	1	4	170	0.0517	9.5	1.6	15.1
ZrN-0V	1.3	0.14	7	130	0.0212	9	2.6	24
ZrN-4V	0.85	0.14	7	130	0.0211	10.1	5.3	53.5
NbN-0V	1.3	0.14	7	200	0.05	10.4	1.67	17.5
NbN-4V	0.85	0.14	7	200	0.052	11.1	2.4	26.5

cual se puede reflejar en las propiedades mecánicas o en su apariencia superficial. Por ejemplo, la dureza en una película de TiN puede variar desde 1000 hasta 4000 Kg/mm² y de acuerdo a algunos investigadores su color indica la calidad del recubrimiento [1,2]. En general, las propiedades mecánicas dependen de la técnica de depósito y de los parámetros de optimización, incluido el sustrato y la temperatura utilizada [7], la energía de los iones E_i , la densidad de corriente iónica J_i , el flujo de nitrógeno, la razón de iones incidentes a átomos depositados J_i/J_a [8,9], el parámetro de energía E_p [10], las tasas de depósito [11], el espesor del recubrimiento [12] y la potencia de descarga [13]. Una de los objetivos de este trabajo es la identificación de la influencia de los parámetros relacionados a la configuración del campo magnético sobre el control de las propiedades mecánicas en NMT crecidos con el sistema de magnetron desbalanceado, UBM (Unbalanced Magnetron Sputtering).

El sistema UBM se basa en el refuerzo del campo magnético de los imanes permanentes externos con respecto al imán del centro del magnetron. Dado que el polo externo es mucho más fuerte que el polo interno, existen líneas del campo magnético que servirían de guías para los electrones y los iones hacia el sustrato. En este sistema, el grado de desbalance de las líneas del campo magnético se puede estimar cuantitativamente mediante el coeficiente de desbalance geométrico K_G , que determina el nivel de desbalance de un magnetron por medio de la siguiente relación [14]:

$$K_G = \frac{B_{z=0}}{2R}. \quad (1)$$

Donde R es el radio promedio de la zona erosionada y $B_{z=0}$, que se le conoce como el punto de campo cero en un magnetron, es la distancia donde la componente B_z toma el valor de cero, el cual es determinado midiendo desde la superficie del blanco y en el eje central del mismo. K_G está directamente relacionado con el punto de campo cero

del magnetron, es decir, el magnetron adquiere una configuración menos desbalanceada cuando mayor es el valor K_G .

Además de lo anteriormente descrito el sistema UBM ofrece las siguientes ventajas [15,16]:

- Es un proceso no tóxico y produce mínima contaminación ambiental
- Existe mejor control de las propiedades superficiales en cuanto a la profundidad y la composición del recubrimiento, mediante una combinación apropiada de las variables del proceso.
- Permite recubrimientos de alta pureza, uniformes y de gran adherencia en sustratos de gran área.
- Se pueden obtener películas de alta densidad a bajas temperaturas normalizadas.
- Aumenta la reactividad del plasma.

El objetivo de esta investigación es estudiar la influencia de la configuración del campo magnético de un sistema UBM sobre las propiedades mecánicas tales como dureza y el módulo elástico, de los siguientes nitruros metálicos: CrN TaN, TiN, NbN y ZrN.

2. Detalle experimental

Las películas de TiN, CrN, NbN, ZrN y TaN se depositaron con un sistema de sputtering con magnetron desbalanceado bajo dos configuraciones del campo magnético, $K_G= 1.3$ y 0.825. Se escogieron estos dos valores ya que en la caracterización previa del campo magnético y de las propiedades del plasma se observaron los mayores cambios. Las condiciones para cada depósito fueron optimizadas hasta obtener la fase cristalina FCC, con elevada dureza y bien adheridos sobre los sustratos. En la Tabla I se resume las condiciones de depósito y los parámetros del plasma.

Los recubrimientos fueron depositados simultáneamente en aceros inoxidable 304, aceros rápidos M2 y silicio (111). El silicio fue utilizado para determinar los esfuerzos residuales y la tenacidad de fractura del recubrimiento mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), el acero inoxidable se utilizó para hacer las mediciones con difracción de rayos X (DRX) y los aceros rápidos se usaron para las pruebas mecánicas. En todos los casos se depositó una película del metal transición del respectivo nitruro entre el sustrato y el recubrimiento para mejorar la adherencia. El tiempo de depósito fue ajustado para que el espesor fuera $\sim 1.8 \mu\text{m}$.

Los parámetros del plasma fueron medidos con sondas electrostáticas planas y cilíndricas. La temperatura electrónica T_e , la densidad del plasma n y el potencial del plasma V_p fueron determinados de la curva característica usando una sonda cilíndrica [17], mientras que la densidad de corriente iónica J_i fue medida con una sonda plana con un radio de 0.125 mm.

La identificación de las fases cristalinas y la orientación cristalina fue determinada con DRX usando un sistema Siemens D500 en el modo Bragg-Brentano con radiación de un monocromador $\text{CuK}\alpha$. La morfología superficial se determinó con un MEB marca Jeol JSM-5900LV. La microdureza fue determinada con un microdureómetro tipo tester MXTBO-UL con una carga de 0.025 N y para los ensayos de nanodureza se empleó un sistema Nanoindenter II con un indentador Berkovich aplicando una carga de 15 mN. Se calculó la razón H^3/E^2 (H es la dureza y E el módulo elástico), la cual se caracteriza por ser un buen indicador de la resistencia del recubrimiento a la deformación plástica [18]. J. Musil [19] demostró en sus estudios sobre recubrimientos tipo nanocompuestos que es preferible un valor no muy alto del módulo elástico debido a que se logra distribuir la carga en el material sobre una mayor área. Esto se justifica debido a que la resistencia a la deformación plástica de un material, P_y , y la tenacidad, G_c , están descritas en términos del módulo de Young, así [20]:

$$P_y = 0.78r^2 \frac{H^3}{E^2} \quad (2)$$

$$G_c = \sigma^2 \frac{\pi a_c}{E} \quad (3)$$

Donde r es la longitud media de contacto del indentador. En la Ec. (3), σ es el esfuerzo crítico para una fractura rápida y a_c es el tamaño de grieta crítica. Ambos parámetros (P_y y G_c) se incrementan cuando el módulo elástico es más pequeño.

Se determinó la tenacidad a la fractura, K_{IC} utilizando un método diferente a los convencionales en donde no es necesaria una geometría especial. Cuando se penetra una película delgada compuesta de un material cerámico frágil, los esfuerzos de tensión generan grietas radiales que se forman sobre los vértices de la huella de indentación. La longitud de estas grietas es proporcional a la medida de la tenacidad de fractura de un material cerámico [21]. Con base en la medición del

promedio de las grietas radiales, c , y la medición previa de la dureza y el módulo elástico, se determinó la tenacidad a la fractura, K_{IC} , utilizando la siguiente relación empírica [22]:

$$K_{IC} = \sigma \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (4)$$

Donde α es una constante empírica que depende de la geometría del indentador ($\alpha = 0.016$ para un indentador Vickers) y P es la carga de indentación. Ambos valores, E y H fueron tomados de los datos de nanoindentación. Para hacer estas mediciones se usaron sustratos de silicio y los recubrimientos fueron depositados con un espesor de 200 nm. En general, este método de medición directa es cualitativo y no para mediciones absolutas de valores de tenacidad a la fractura.

La resistencia al desgaste fue determinada con un sistema de cráter por bola. Las pruebas se realizaron con esfera de acero para herramientas al cromo (con un diámetro de 30 mm), la cual se hizo girar a 100 rpm por un tiempo de ensayo de 5 min. Se utilizó una solución abrasiva de diamante con tamaño de partículas de 1/4 de pulgada. Los resultados obtenidos para cada recubrimiento se presentaron en función del coeficiente de desgaste, es decir el volumen desgastado en mm^3 , por la longitud del ensayo (47 m) y la carga del ensayo (1 N).

3. Resultados y discusión

Los nitruros metálicos de transición que se fabricaron con la técnica UBM se caracterizaron por presentar la fase FCC del NaCl. En la configuración $K_G = 1.3$, predominó la orientación preferencial [200], mientras que en la configuración $K_G = 0.85$ los resultados son variables. Las películas de ZrN y TiN no se vieron afectadas y se obtuvo la misma orientación [200], mientras que en los recubrimientos de CrN, TaN y NbN la orientación cambió de manera total o parcial hacia la dirección [111].

En la Fig. 1a se presentan los resultados de microdureza para la serie de películas de NMT en las configuraciones de $K_G = 1.3$ y 0.85. La dureza más baja se obtiene en la película de TiN (para un $K_G = 1.3$) con 1625 $\text{HV}_{0.025}$, mientras que la dureza más alta se observó en la película de TaN (para un

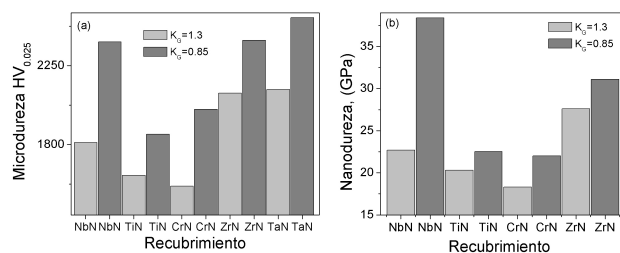


FIGURA 1. Resultados de dureza en las películas de NbN, TiN, ZrN, CrN y TaN en función del campo magnético en el centro del blanco a) medición de microdureza Vickers y b) mediciones con nanoindentador.

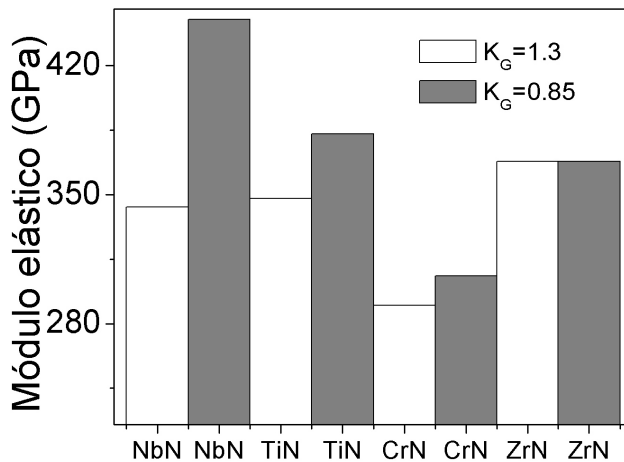


FIGURA 2. Mediciones del módulo elástico en las películas de ZrN, CrN y TiN para las configuraciones de $K_G = 0.85$ y 1.3.

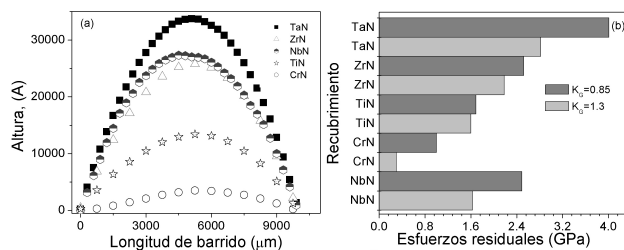


FIGURA 3. Esfuerzos residuales de los NMT en función de K_G . a) resultados de la deformación del NMT depositados a $K_G=0.85$ y sobre obleas Si (medidos con el perfilómetro) y b) esfuerzos residuales de compresión en los NMT calculados con la ecuación de Stoney.

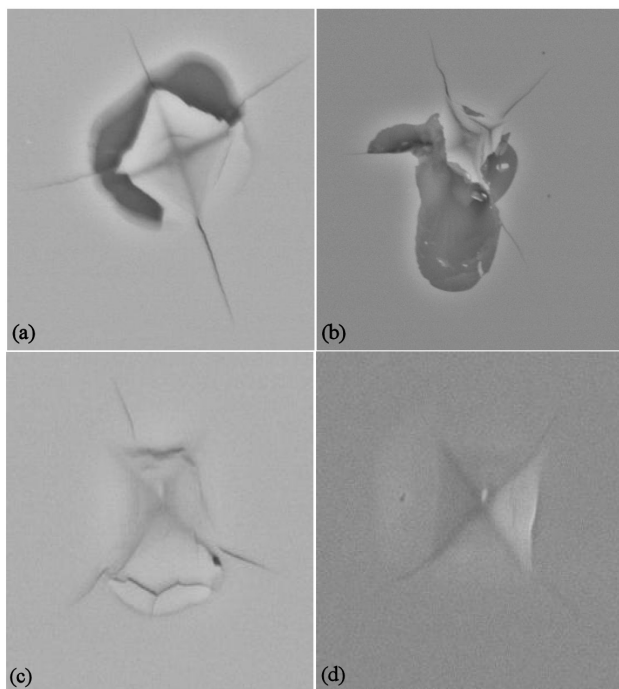


FIGURA 4. Grietas producidas por un indentador Vickers a) CrN b) TiN c) ZrN y d) NbN.

$K_G = 0.85$) sobre los 2500 HV_{0.025}. En la gran mayoría de los sistemas se observa un aumento de la microdureza con el incremento del bombardeo iónico, es decir, aumenta con el grado de desbalance.

Las mediciones de nanodureza se presentan en la Fig. 1b (las películas de TaN no fueron medidas con el nanoindentador). Los valores de dureza obtenidos con el ensayo de nanoindentación son mayores a los determinados con el microdurómetro. Esto se debe a que el valor de dureza en los ensayos de microindentación es una dureza compuesta que representa una dureza combinada del recubrimiento y el sustrato, mientras que las mediciones de nanodureza se realizan con cargas pequeñas (15 mN), asegurando la medida de la dureza del recubrimiento [23]. El aumento del valor de la dureza con el aumento del bombardeo iónico se puede explicar por el incremento de los esfuerzos residuales de compresión y la disminución del tamaño del grano. Cada uno de estos factores tiende a aumentar la resistencia a la deformación plástica de los materiales, de modo que de manera combinada se logra una mejora significativa en la dureza [24].

En la Fig. 2 se presentan las mediciones del módulo elástico para las películas de ZrN, CrN y TiN. El módulo elástico fue menor en las películas de CrN con 290 GPa ($K_G=1.3$) y el mayor valor se presenta en la película de TiN con 380 GPa ($K_G = 0.85$). Es interesante observar en las películas de TiN un cambio mayor del módulo elástico con el aumento del bombardeo iónico, mientras que en las películas de ZrN y CrN el cambio fue muy ligero. El aumento del módulo elástico en TiN podría ser consecuencia de los altos valores del parámetro de energía, que pueden inducir la compactación de los granos y reducir el contenido de microfisuras dentro de los límites de grano.

En la Fig. 3a se observa la curvatura del sustrato de silicio medida con el perfilómetro y puede verse que la deformación fue mayor para TaN, seguido por NbN y ZrN. Estas curvaturas son proporcionales a los esfuerzos residuales, ya que los espesores son muy similares entre las muestras. Un aumento muy pequeño en la altura de deformación se observó para el recubrimiento de TiN, mientras que para CrN la oblea de Si prácticamente no se deformó. Los resultados del cálculo de los esfuerzos residuales con la ecuación de Stoney [25] se presentan en la Fig. 3b. Puede observarse que los esfuerzos residuales aumentan con la masa atómica del metal que conforma el recubrimiento. Con una mayor masa atómica del metal de transición aumenta la transferencia de momento, como se puede observar en los cálculos realizados por P.B. Mirkarimi y Rizzo [26-29]. Sin embargo, este argumento debe ser confirmado con la investigación de otros nitruros metálicos y un estudio detallado del plasma con espectroscopía de emisión óptica y de masas.

La Fig. 4 muestra algunos ejemplos de las imágenes de MEB de la marca de indentación Vickers obtenidas con una carga de 0.025 N a una velocidad de 40 μm/seg sobre las películas de NMT en la configuración de $K_G = 0.85$.

Se observa delaminación y agrietamiento sobre los vértices de la marca de indentación en los recubrimientos de TiN

y CrN. En los recubrimientos de ZrN se observan grietas radiales en los vértices de la indentación y un apilamiento de grietas en la huella del indentador, mientras que en el recubrimiento de NbN únicamente se formaron pequeñas grietas sobre los vértices del indentador. La tenacidad a la fractura o resistencia a la propagación de grietas del recubrimiento, K_{IC} , se estimó de la distribución y longitud de estas grietas. La Fig. 5a resume los resultados de tenacidad de fractura K_{IC} para las películas de NMT (no se presentan para TaN). Puede observarse que la tenacidad de fractura para las películas depositadas con $K_G=0.85$ presentan los valores más altos, a excepción de las películas de CrN. Además los valores más elevados se presentan en las películas con mayor dureza, es decir, en las películas de NbN y ZrN.

En la Fig. 5b se presentan los resultados de la relación H^3/E^2 , la cual es directamente proporcional a la resistencia a la deformación plástica P_y ($P_y \propto H^3/E^2$). Los valores de H^3/E^2 varían en el rango de 0.04 hasta 0.25 GPa como resultado del tipo de recubrimiento y la configuración del campo magnético. La mayor resistencia a la deformación plástica se presenta en NbN depositado con $K_G = 0.85$, y la menor resistencia se obtuvo para los recubrimientos de CrN y TiN. En general, los valores más elevados se muestran en los recubrimientos con mayor tenacidad de fractura. Esto quiere decir que la tenacidad de fractura es favorecida en este tipo de sistemas que no se dejen deformar con facilidad (alta dureza).

Los resultados de la resistencia a la micro-abrasión se presentan en la Fig. 6. Note que a excepción de los recubrimientos de CrN, todos los sistemas proporcionan mayor resistencia al desgaste micro-abrasivo comparado con el sustrato de acero AISI M2. La resistencia al desgaste en películas delgadas depende de muchos parámetros, principalmente de la adherencia, dureza, tamaño de grano, esfuerzos residuales, espesor, orientación preferencial, y de las propiedades de deformación elásticas y plásticas del sustrato [30-33]. En los resultados de este trabajo se observa que la menor tasa de desgaste se obtiene para los recubrimientos con mayor dureza. Por ejemplo los mejores resultados se obtienen para las películas de NbN y TaN, los cuales mejoraron la resistencia al desgaste micro-abrasivo en un factor mayor a 3 con respecto al sustrato. También es importante observar en esta serie de recubrimientos, el aumento de la resistencia al desgaste en las películas de TiN ($K_G = 0.85$) que podría ser explicado por el aumento de su módulo elástico, tal como se observa en la Fig. 2. Para los sistemas ZrN, TiN y NbN se observa una tendencia al aumentar la resistencia al desgaste con el incremento del bombardeo iónico ($K_G = 0.85$). Esta tendencia se invirtió en las películas de TaN, es decir, a mayor bombardeo iónico aumentó el área desgastada. Esto puede ser explicado por el hecho que esta película tiene un elevado valor de esfuerzos residuales (ver Fig. 3), lo cual genera una reducción considerable en la adherencia del recubrimiento al sustrato.

Por otro lado, es bien sabido que la resistencia al desgaste depende en gran medida de la rugosidad superficial [34], siendo menor para superficies pulidas. Este efecto no fue observado en este trabajo ya que los recubrimientos con mayor

rugosidad son los recubrimientos depositados con bombardeo iónico más alto (ver Fig. 6b), y no corresponden a aquellos con menor tasa de desgaste. En este trabajo el mejoramiento de la resistencia al desgaste se obtuvo principalmente en los recubrimientos con mayor dureza, modulo elástico y esfuerzos residuales.

En la Fig. 7 se muestra el mecanismo de rayado o surcos (en inglés grooving) de dos cuerpos. Generalmente este mecanismo se presenta a cargas de ensayo altas y bajas concentraciones de la solución abrasiva [35,36]. Este proceso ocurre cuando cierta proporción de las partículas abrasivas son incrustadas sobre la superficie de la esfera y actúan como indentadores fijos produciendo una serie de ralladuras finas, paralelas y de apariencia brillante.

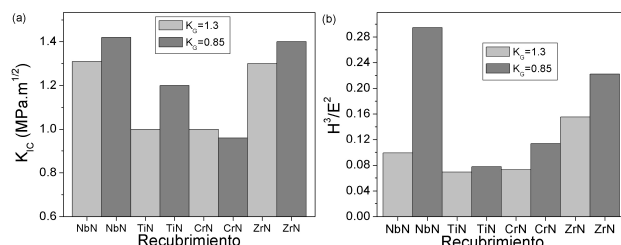


FIGURA 5. a) Tenacidad de fractura de los NMT y b) relación H^3/E^2 para $K_G = 1.3$ y 0.85 .

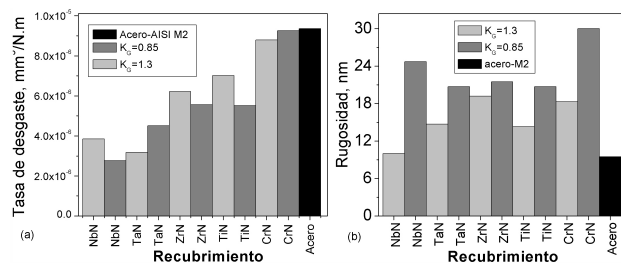


FIGURA 6. a) Volumen de desgaste para los diferentes NMT y b) Rugosidad superficial de los NMT en función de K_G .

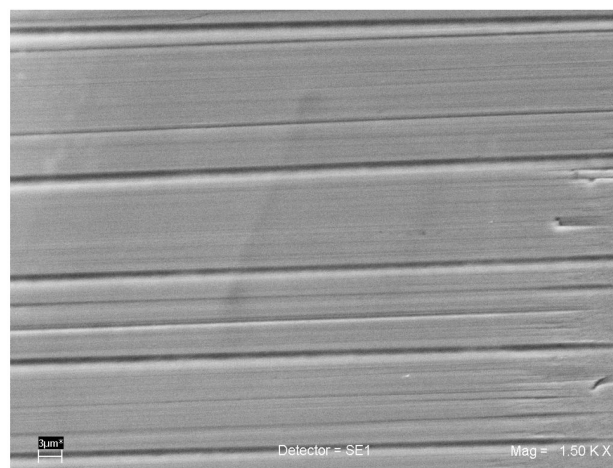


FIGURA 7. Ejemplos de morfología de la superficie desgastada en los nitruros producidos con micro abrasión en un recubrimiento de ZrN. Mecanismo de desgaste tipo ranuras.

4. Conclusiones

En este trabajo se lograron producir con éxito recubrimientos duros de CrN, TiN, NbN, ZrN y TaN utilizando el sistema UBM y se demostró que la configuración del campo magnético influye en las propiedades mecánicas de las películas. A continuación se presentan las conclusiones que se alcanzaron en esta investigación.

Los esfuerzos de compresión aumentaron como consecuencia del incremento del bombardeo iónico. Se observó que los resultados se separan de acuerdo al valor de la masa atómica del metal de transición que forma el nitruro. Por ejemplo, los recubrimientos de mayor masa atómica, como el ZrN, NbN y TaN, presentaron la mayor concentración de esfuerzos de compresión que posiblemente se explica por el mayor intercambio de momento en el crecimiento de la película, mientras que las películas de CrN y TiN, que tienen los metales de transición más ligeros, presentaron una menor concentración de esfuerzos residuales o defectos que deforman la red.

La dureza en los recubrimientos incrementó con el aumento del bombardeo iónico y coincide con el aumento de los esfuerzos residuales en la película. Es decir, con el aumento del bombardeo iónico en la superficie de crecimiento se consigue aumentar las tasas de formación de defectos los cuales deforman la estructura y en consecuencia aumen-

tan la dureza. El mayor incremento de dureza se presenta en los nitruros que tienen el valor más alto de masa atómica (NbN y ZrN), mientras que se observó un incremento pequeño de dureza en las películas más ligeras (TiN y CrN).

La mayor resistencia al desgaste micro-abrasivo se relaciona con las películas que tienen valores más altos de esfuerzos residuales y dureza (TaN y NbN). Para cada recubrimiento hay un aumento de la resistencia al desgaste con el incremento del bombardeo iónico, a excepción de las películas de TaN donde se invierte esta tendencia. Esto es posiblemente debido a una reducción de adherencia en la película de TaN ocasionada por el alto valor de los esfuerzos residuales. Las tendencias de dureza, esfuerzos residuales y tasa de desgaste, se agrupan con rangos diferentes en sus mediciones y/o con incrementos diferentes, lo cual indica que las variaciones en las propiedades de las películas son muy diferentes para cada grupo del metal de transición que forma el nitruro. Sin embargo, es necesario hacer estudios complementarios con otros nitruros metálicos para reforzar este resultado.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte económico de Colciencias en el proyecto CT-206-2006 y DGAPA-UNAM a través de los proyectos IN100203 y IN100701.

-
- *. Corresponding author: Tel.: +57+1+3165000 ext. 11215, e-mail: jjolaya@unal.edu.co
- J.E. Sundgren, *Thin Solid Films* **128** (1985) 21.
 - M.K. Hibbs, B. Johansson, J.E. Sundgren y U. Helmersson, *Thin Solid Films* **122** (1984) 115.
 - L. Hultman, H. Hentzell, J. Sundgren, B. Johansson y U. Helmersson, *Thin Solid Films* **124** (1985) 170.
 - S. Barnett y A. Modan, *Scripta Materialia* **50** (2004) 739.
 - S.K.R. Patil, N.S. Mangale y S. Marsillac, *Thin Solid Films* **517** (2008) 824.
 - N.P.T. Polcar y A. Cavaleiro, *Wear* **265** (2008) 319.
 - L. Combadiere y J. Machet, *Surf. Coat. Technol.* **88** (1996) 17.
 - Y. Kajikawa, S. Noda y H. Komiyama, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** (2003) 1943.
 - I. Petrov, P. Barna, L. Hultman y J. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** (2003) 117.
 - J. Musil y S. Kadlec, *Vacuum* **40** (1990) 435.
 - R. Banerjee, R. Chandra y Payyub, *Thin Solid Films* **405** (2002) 64.
 - U. Oh, J.H. Je y J. Lee, *J. Mater. Research* **13** (1998) 1225.
 - H. Je, D.Y. Noh, H. Kim y K. Liang, *J. Mater. Research* **81** (1997) 6126.
 - I. Svadkovski, D. Golosov y S. Zavatskiy, *J. Mater. Research* **68** (2003) 283.
 - J. Olaya, W. Wei, S. Rodil, S. Muhl y B. Bhushan, *Vacuum* **612** (2007) 610.
 - J. Olaya, S. Rodil y S. Muhl, *Thin Solid Films* **516** (2008) 8319.
 - E. Camps, R. Ondarza y G. Anguiano, *Rev. Méx. de Fís.* **38** (1992) 825.
 - T. Tsui *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **383** (1995) 447.
 - J. Musil, *Surf. Coat. Technol.* **125** (2000) 322.
 - G. Pharr, *Mater. Sci. Eng. A* **253** (1998) 151.
 - D.R. Askeland, *Ciencia e Ingeniera de los Materiales*.
 - B.R. Lawn, A.G. Evans y D.B. Marshall, *J. Am. Ceram.* **63** (1980) 574.
 - R.F. Bunshah, *Handbook of Hard Coatings, Deposition Technologies, Properties and Applications*.
 - Z.W. Jun Zhou y Z. Liu, *Journal of University of Science and Technology Beijing* **15** (2008) 775.
 - G.G. Stoney, *Proc. Roy. Soc. London A* **82** (1909) 172.
 - P.B. Mirkarimi *et al.*, *J. Mater. Res.* **11** (1994) 2925.
 - A. Rizzo, M.A. Tagliente, L. Caneve y S. Scaglione, *Thin Solid Films* **368** (2000) 8.
 - M. Alvisi, S. Scaglione, S. Martelli, A. Rizzo y L. Vasanelli, *Thin Solid Films* **354** (1999) 19.
 - A. Rizzo, M. Alvisi, F. Sarto y S. Scaglione, *Thin Solid Films* (2001) 215.

30. A. Rodrigo, P. Perillo y H. Ichimura, *Surf. Coat. Technol.* **124** (2000) 87.
31. M. Scholl, *Wear* **203** (1997) 57.
32. J.C.A. Batista, C. Godoy y A. Matthews, *Tribology International* **35** (2002) 363.
33. J. Batista, M. Joseph, C. Godoy y A. Matthews, *Wear* **249** (2002) 971.
34. J. Richter, *Wear* **257** (2004) 304.
35. M. Gee *et al.*, *Wear* **255** (2003) 1.
36. R. Trezona, D. Allsopp y I. Hutchings, *Wear* **225** (1999) 205.