

Técnicas De Indentación Aplicadas Al Estudio De Propiedades Mecánicas De Recubrimientos Cerámicos De Nitruro De Titanio

*Disertación presentada por Juan Manuel Meza
Meza para obtener el título de Magíster en
Ingeniería de Materiales (Ms.C)*

Jurados:

Dr. Carlos Alberto Rincón. (CUAO)

Dr. Alejandro Toro B. (UNALMED)

Dr. Juan Manuel Vélez R. (Director)

Fecha de entrega: 2-02-04

Fecha de disertación: 24-04-04

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas
Escuela de ingeniería de materiales
Medellín 2004

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA
SEDE MEDELLÍN

2004

Portada:

Huella Vickers dejada por la aplicación de 250 mN. El material corresponde a una capa TiN depositada sobre acero M2 mediante Deposición Física de Vapor por Arco Asistida por Plasma. La imagen obtenida por microscopia de fuerza atómica muestra escalones de corte generados en la cara de la indentación.

*A mi hermano Jaime y a
Carla, ese pedacito de su
vida.*

AGRADECIMIENTOS

A mi orientador Dr. Juan Manuel Vélez Restrepo, por toda la confianza que me ha tenido.

A los grupos de Ciencia y Tecnología de Materiales *CTM* y de Tribología y Superficies *GTS* de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín por darme la oportunidad de trabajar en esta área de conocimiento.

Al profesor Dr. Alfonso Devia Cubillos y todo el equipo de Física del plasma *LAFIP* de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales por permitir el uso de sus equipos para la fabricación y caracterización de capas TiN. En especial a Diego Arias, Mauricio Arroyave y Juliette Arango, por su valiosa colaboración en diferentes técnicas de caracterización.

A los Laboratorios de Metalografía de la Universidad Nacional de Colombia-Medellín y de la Escuela Politécnica São Pablo Brasil (**EPUSP**), por permitir el uso de varios de sus equipos para la preparación y caracterización de probetas.

Al Dr Adonias Franco Jr. Ribeiro (**EPUSP**), con quien estoy en deuda por su invaluable ayuda en el análisis de datos de nanoindentación, como también por suministrar muestras tanto para el entendimiento de la técnica de nanoindentación, como para la calibración del equipo de nanoindentación.

Al Laboratorio de fenómenos de Superficies *LFS*, Escuela Politécnica de la Universidad São Pablo Brasil (**EPUSP**), por permitir el uso de varios de sus equipos para la caracterización de superficies y la colaboración incondicional durante mi estadía en esa Universidad.

Al profesor Dr Roberto Martins de Souza (**EPUSP**) por su valiosa orientación y comentarios en este trabajo.

A la empresa **BRASIMET** unidad de Santo Amaro, São Paulo-Brasil, por proveer capas *PVAPVD*. También por permitir el uso de su equipo *CALOTEST*. Particularmente a los ingenieros Paulo Venkovsky y Ronaldo Ruas.

Al ingeniero Eduardo Pérez por su colaboración en la obtención de perfiles de indentación.

Al ingeniero Fabio Suárez por sus valiosas discusiones sobre patrones de deformación y agrietamiento.

A la empresa **TRATAR S.A** (Medellín Colombia) por proveer los tratamientos térmicos de los aceros M2.

Al instituto Colombiano de ciencias **COLCIENCIAS** por patrocinar parcialmente este trabajo bajo contrato RC 596-2002 código 118-08-12746.

A la Universidad Nacional de Colombia por patrocinar parcialmente este trabajo bajo contrato: 2030100674 y brindarme la oportunidad de formarme como maestro en su programa: Maestría en ingeniería de Materiales y procesos.

A los Ingenieros Claudia Ossa, Carlos Álvarez, Jhon Álvarez, Eduardo Pérez, Jhon Alexander, Leonardo Villavón, Francisco Souza (QEPD), por su acogida y colaboración durante mi estadía en EPUSP.

A los compañeros de maestría Ingenieros: Samith Botero, Sergio Castro, Henry Colorado, Juan Camilo Restrepo, Miguel Ramirez.

A Jimmy Unfried, Ximena Gaviria, Oscar Vélez, Nathaly Vergara y Liliana Cano cuya amistad me ha dado muchas alegrías, a ellos muchas gracias.

Finalmente a mis padres quienes me dieron el regalo más precioso: La vida, y como si eso fuese poco me regalan todos los días amor. Para ellos no existen palabras de agradecimiento, por que sería avaro de mi parte.

Abstract

This work was concerned with the study of the mechanical response of Titanium Nitride (*TiN*) films during Rockwell and Vickers static indentations.

TiN films were deposited onto *M2* and *304L* steels through Arc-Plasma Assisted Physical Vapor Deposition (*PAPVD*) process. For this purpose two equipments were used: A commercial Balzers reactor and an experimental reactor. Specimens were subjected to static indentation with loads between 5 mN and 1500 N, applied in either a Fischer H100V nanoindenter or conventional hardness equipments with Vickers and Rockwell indenters. Indentations allowed obtaining the hardness and Young's modulus of films and substrate, and their variation with the relative indenter displacement (*RID*). The microstructure of these systems, film thickness and crack patterns were assessed by scanning electron microscopy (*SEM*), atomic force microscopy (*AFM*), X ray diffraction (*XDR*) and Calo-test.

In the case of coatings obtained in the experimental reactor, problems due to tip roundness, inhomogeneity in microstructure and films thickness avoided to measure hardness and elastic modulus of the films.

The Measured hardness values of *TiN* films deposited in the *Balzers* reactor were about 25 GPa and Elastic modulus of 400 GPa. The (*RID*) plots showed a variation of these properties and became an important tool to evaluate the performance of these systems. Besides, ($P-h^2$), ($P-h^{1.5}$) and ($P-h$) plots allowed to relate the crack patterns generated during tests to both the capacity of these systems to sustain loads and cracking. Also Rockwell C indentations allowed to measure the adherence of these films to substrate. The results showed that the *M2-TiN* systems performed better than the *304L-TiN* systems, while the behavior of the systems obtained in the experimental reactor was always worse.

It was also demonstrated that some proposed models for the evaluation of K_c and K_c^{INT} of films and interface respectively, are not suitable in the systems studied in this investigation. This is due to the difference between the crack patterns assumed in the models and those actually observed in the specimens.

Keywords

Mechanical properties, Ceramic films, Indentation, Nanoindentation, Hardness.

Resumen

Este trabajo trata con el estudio de la respuesta mecánica de Nitruro de Titanio (TiN) a situaciones de contacto estático con indentadores Vickers y Rockwell C

Se depositaron capas de TiN sobre aceros $M2$ y $304L$ a través del proceso de *Arco-PAPVD*. Para este propósito se utilizaron dos equipos: un reactor comercial de marca *Balzers* y uno experimental. Las probetas fueron sometidas a ensayos de indentación estática con cargas entre 5 mN y 1500 N, aplicadas por medio de un nanoindentador *Fisher H 100V* y equipos de indentación convencional equipados con indentadores *Vickers* y *Rockwell C*. Las indentaciones permitieron obtener la dureza y módulo de elasticidad de las capas y sustrato y su variación con el desplazamiento relativo del indentador (RID). La microestructura de estos sistemas, espesor de las capas, patrones de agrietamiento fueron obtenidos a través de microscopía electrónica de barrido (*MEB*), microscopía e fuerza atómica (*MFA*), difracción de rayos X (*DRX*) y ensayos Calo-test.

En el caso de los sistemas recubiertos en el reactor experimental, se tuvieron problemas con la medición de la dureza y módulo de elasticidad debido a la redondez de la punta del indentador y la heterogeneidad en la microestructura y espesor de las capas.

Los valores de dureza y módulo de elasticidad medidos en las capas depositadas en el reactor *Balzers*, fueron de aproximadamente 25 GPa y 400 GPa. Las curvas (RID) mostraron una variación de estas propiedades y mostraron ser una herramienta importante para el desempeño de estas capas. Además las curvas ($P-h^2$), ($P-h^{1.5}$) y ($P-h$) permitieron correlacionar los patrones de agrietamiento generados durante los ensayos, con la capacidad de estos sistemas para sostener cargas y la posibilidad de agrietamiento. Los ensayos de indentación Rockwell C permitieron medir la adherencia de las capas al sustrato. Todos estos resultados indican que los sistemas $M2-TiN$ se comportan mejor que los $304L-TiN$, y estos a su vez que los depositados en el reactor experimental.

También se demostró que algunos modelos estudiados para la medición de K_c , and K_c^{INT} de las capas e intercara respectivamente, no son adecuados para este propósito en los sistemas fabricados. Esto debido a la diferencia entre los patrones de agrietamiento en que los modelos se basan y los obtenidos.

Palabras Clave

Propiedades mecánicas, capas cerámicas, Indentación, Nanoindentación, Dureza.

Técnicas De Indentación Aplicadas Al Estudio De Propiedades Mecánicas De Recubrimientos Cerámicos De Nitruro De Titanio

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	ii
Abstract	iv
Resumen	v
TABLA DE CONTENIDO	vi
SÍMBOLOS UTILIZADOS	viii
1. INTRODUCCIÓN	1
<i>PRIMERA PARTE</i>	4
<i>Fundamentos de mecánica de contacto y nanoindentación</i>	4
2. MODELOS DE CONTACTO DE CUERPOS SÓLIDOS, SIGNIFICADO DE LA DUREZA.	5
2.1 Comportamiento elástico:	6
2.1.1 Contacto tipo Boussinesq	6
2.1.2 Contacto Hertziano	7
2.2 Flujo bidimensional lateral para materiales rígidos- ideales plásticos (teoría de las líneas de deslizamiento).....	9
2.3 Flujo radial para materiales elastoplásticos (teoría de la cavidad semi-esférica o modo de compresión)	11
2.4 Otros modelos de contacto elasto plástico	16
2.5 Algunos problemas durante los ensayos de indentación	18
2.5.1 Velocidad de aplicación de la carga	18
2.5.2 Recuperación elástica.....	19
2.5.3 Área de la indentación y efecto del tamaño de la indentación (ETI)"	19
Conclusión:	22
3. TÉCNICAS DE INDENTACIÓN	23
3.1 Generalidades	23
3.2 Modelo de Oliver y Pharr (<i>O&P</i>).....	27
3.2.1 Dilatación térmica (<i>TD</i>)	28
3.2.2 Profundidad Inicial (<i>h₀</i>)	28
3.2.3 Pendiente de la curva durante la descarga	29
3.2.4 Rigidez de la máquina (<i>S₀</i>) y Corrección de la geometría del indentador	29
3.3 Modelo de contacto elastoplástico para indentadores Vickers (Modelo de Loubet 1986)	31
3.4 Interpretación de las curvas carga contra profundidad (nanoindentación) con indentadores piramidales y patrones de agrietamiento en ensayos de indentación.	31
3.5 Algunos modelos para la medición de K_{IC} y K_{IC}^{INT} en sistemas capa sustrato.....	38
3.5.1 Medición de K_{IC}	38
3.5.2 Medición de la tenacidad a la fractura de la intercara K_{IC}^{INT}	39
3.5.3 Medición de la resistencia a la fractura de todo el sistema	41
Conclusión:	43
4. MÉTODOS EXPERIMENTALES	44
TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y DE PROPIEDADES MECÁNICAS	44
4.1 Obtención de los recubrimientos	44
4.1.1 Preparación de los sustratos:	44
4.1.2 Aplicación de la capa TiN.....	45
a) Reactor Comercial Balzers: evaporación <i>reactiva</i> por arco	45
b) Reactor de plasma de arco pulsado (proceso PAPVD reactivo)	46
4.2 Equipos utilizados en la caracterización de las capas y sustrato utilizados en este trabajo.	48
4.2.1 Morfología y espesor de los recubrimientos	48
4.2.2 Fases presentes.	49
4.2.3 Composición elemental	49
4.2.4 Propiedades mecánicas y módulo de elasticidad.....	49
<i>SEGUNDA PARTE</i>	50

<i>RESULTADOS EXPERIMENTALES</i>	50
<i>Caracterización de recubrimientos TiN y medición de propiedades mecánicas por técnicas de indentación</i>	50
5. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL SUSTRATO Y LA CAPA.....	51
5.1 SUSTRATOS.....	51
5.1.1 Acero de herramienta M2.....	51
5.1.2 Acero Inoxidable.....	53
5.2 CAPAS.....	53
5.2.1 Reactor experimental	53
5.2.2 Reactor Balzers	58
6. MEDICIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS MEDIANTE TÉCNICAS DE INDENTACIÓN	62
6.1 Calibración del equipo de nanoindentación	62
6.1.1 Verificación de la función existente para el equipo	62
6.1.2 Determinación de la rigidez inversa (C_f) del equipo.....	66
6.1.3 Método de Oliver y Pharr para hallar la función de área.....	66
6.1.4 Método de calibración Lineal (ML)	67
6.2 Evaluación del comportamiento mecánico de los sistemas capa-sustrato	72
6.2.1 Recubrimientos comerciales	72
6.2.2 Recubrimientos LAFIP	103
7. SUMARIO	107
8. CONCLUSIONES	111
ANEXO A3 MODELOS DE CONTACTO ELÁSTICO PARA VARIOS INDENTADORES	112
ANEXO B3.....	115
MODELO DE CONTACTO ELASTOPLÁSTICO PARA INDENTADORES VICKERS (MODELO DE LOUBET ET AL)	115
Referencias.....	118

SÍMBOLOS UTILIZADOS

a	Radio interno de una semi-esfera hueca
Ac	Área de contacto.
Af	Área de la película que soporta carga aplicada por un indentador
As	Área del sustrato que soporta carga aplicada por un indentador
B	Variable que relaciona H y Y con propiedades como E y ν (modelo de Marsh)
b	Radio de la zona plástica (con geometría esférica o semiesférica), longitud menor de la indentación Knoop
c	Radio interno de una esfera hueca
C	Longitud de la grieta, Rigidez inversa de indentación. Constante de <i>Tabor</i> , que relaciona H y Y
C _f	Rigidez inversa del equipo instrumentado de indentación
C _s	Rigidez inversa de la muestra estudiada mediante instrumentación de indentación
C*	Longitud crítica de la grieta
C1, C2	Constantes (modelo de <i>Marsh</i>)
COLCIENCIAS Academia Colombiana de Ciencias	
d	Diagonal de la indentación Vickers. Diámetro externo de una esfera.
D	Curva P Vs h
DRX	Difracción de rayos X
E	Modulo de Young
E*	Modulo de Young reducido (se utiliza para tener en cuenta la deformación tanto de la muestra estudiada como del indentador durante un ensayo de indentación)
EPUSP	Escuela politecnica. Universidad de São Paulo
F	Fuerza
G	Rapidez al agrietamiento
GTS	Grupo de Tribología y Superficies (UNALMED)
h	Profundidad de penetración
h _e	Profundidad residual
h _c , h _p	Profundidad real de contacto
h _m	Profundidad máxima
h _r	Profundidad residual
H	Dureza de un material
H _f	Dureza de la capa
H _s	Dureza del sustrato
H _c	Dureza compuesta (sistema capa/sustrato)
H _v	Dureza Vickers de un material
K _c	Tenacidad a la fractura
K _{IC}	Tenacidad a la fractura en modo uno (tracción)
K _{IC} ^{INT}	Tenacidad a la fractura de la intercara capa-sustrato
IF	Fractura por indentación (indentation fracture)
L	Curva P Vs h ²
LAFIP	Laboratorio de Física del Plasma (UNALMAN)
LFS	Laboratorio de Física de superficies (EPUSP)
m	Constante relacionada con la curva de carga y-o descarga durante el proceso de indentación.
ML	Método de calibración lineal para hallar la función de área de un indentador
MO	Microscopía óptica
MEB	Microscopía electrónica de barrido

MEF	Método de Elementos Finitos
MFA	Microscopía de fuerza atómica
n	Exponente de endurecimiento de un material
P	Carga aplicada por el indentador, Esfuerzo principal (teoría de líneas de deslizamiento)
P_b	Presión hidrostática
P_c	Carga crítica a la que se producen las primeras grietas
P'	Presión aplicada a la cavidad esférica del modelo de Hill (1950)
P_m	Presión media de contacto
P_o	carga crítica para llevar a cavo la medición de K_{IC}^{INT} (modelo de Chiang et al)
Q	Esfuerzo principal (teoría de líneas de deslizamiento)
R	Radio de contacto
R_i	Radio de un indentador esférico
R_r	Radio de la impresión dejado después de la indentación
S	Rigidez de indentación
t	Espesor de la capa depositada sobre un sustrato
U_e	Energía elástica de deformación
U	Energía
U_p	Energía de deformación plástica
U_s	Energía de superficie
UNALMAN	Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales
UNALMED	Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín
USP	Universidad de São Paulo
U_T	Energía total
V	Volumen de la cavidad esférica
W	Trabajo
W_T	Trabajo total realizado por el instrumento de indentación durante el proceso de carga y descarga
W_e	Trabajo elástico realizado por el instrumento de indentación durante el proceso de carga y descarga
W_p	Trabajo plástico realizado por el instrumento de indentación durante el proceso de carga y descarga
X	Coordenada cartesiana
Y	Esfuerzo de fluencia, coordenada cartesiana
Z	Coordenada cartesiana, Variable que relaciona H y Y con propiedades como E y ν (modelo de Marsh)
α	Constante que relaciona la geometría de un indentador con la carga aplicada
β	Factor de corrección para indentadores no simétricos, también relación entre el espesor de la capa y la profundidad alcanzada por el indentador (t/h)
β_o	Eficiencia de la capa para sostener cargas.
B	Parámetro que mide fragilidad.
ξ	Constante asociada a la pendiente de descarga que permite el cálculo de h_c
δ	Desplazamiento
δ_v	Volumen de impresión Vickers
ϕ	Factor de constricción igual a $H/Y \cong 3$
γ_s	Energía de superficie

γ_f	energía de fractura
η	Índice de endurecimiento
Γ	Energía necesaria para incrementar la longitud de una grieta en una unidad
μ	Coefficiente de fricción
ν	Modulo de Poisson
θ	Ángulo en coordenada polar
ρ	Coordenada polar que identifica la posición de la zona plástica, esfuerzo de corte (teoría de líneas de deslizamiento)
σ	Tensor de esfuerzos o esfuerzo aplicado
σ_c	Esfuerzo crítico de propagación de la grieta
σ_I	Esfuerzos internos
σ_{max}	Esfuerzos máximo aplicado
σ_{11}	Esfuerzos en la dirección radial
σ_{22}	Esfuerzos en la dirección circunferencial (hoop stress)
σ_{ep}	Esfuerzos elastoplásticos
σ_e	Esfuerzos elásticos
σ^r	Esfuerzos residuales
Ψ	Angulo medio del indentador Vickers (68°)
Φ	ángulo en donde la trayectoria de esfuerzos de corte no cambia (teoría de líneas de deslizamiento)

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos se caracterizan por su alta fragilidad (representada por el índice B (Quinn 1997), sin embargo son ampliamente usados en muchas aplicaciones de ingeniería mecánica debido a su alta dureza (H), estabilidad térmica y química (Munz 1999), principalmente para usos en los que ocurre desgaste de los componentes, el cual es derivado generalmente por la acción de cuerpos en contacto y con movimiento relativo.

Los materiales metálicos por otro lado ofrecen mayor tenacidad a la fractura principalmente debido a su mayor ductilidad respecto a los cerámicos. Sin embargo, no son estables térmicamente, lo que se traduce en facilidad de corrosión y fluencia en el tiempo (*creep*). Uno de los logros de la ingeniería de superficies para solucionar los problemas de desgaste por contacto, ha sido el aprovechar las propiedades de los cerámicos *en la superficie* que es donde se necesitan. Para esto se aplican recubrimientos cerámicos sobre substratos metálicos tenaces, con diferentes objetivos: alta resistencia al desgaste, baja fricción, aislamiento térmico, etc.,

Hay una amplia gama de procesos utilizados para la modificación de la superficie de los materiales, entre los cuales están los procesos de recubrimiento por plasma (*PAPVD*), que han sido utilizados en la aplicación de recubrimientos duros en herramientas, particularmente para el caso de herramientas de acero rápido que requieren procesos de recubrimiento por debajo de la temperatura de revenido ($\sim 550^{\circ}\text{C}$), a fin de evitar la pérdida de sus propiedades mecánicas (Rodrigo A. 2001a). La técnica *PAPVD* presenta ventajas con respecto a la *CVD* principalmente por que esta última produce esfuerzos residuales de tensión, mientras que los procesos *PVD* producen capas con esfuerzos residuales de compresión, lo que aumenta su tenacidad a la fractura y la adherencia de éstas, además debido a la condición de crecimiento fuera de equilibrio se obtienen tamaños de grano muy pequeños y tiene una gran cantidad de defectos puntuales, lo que aumenta su dureza. No obstante el *CVD* térmico continúa en uso al momento para herramientas de WC y DLC (Rodrigo A. 2002a).

Por muchos años, el TiN ha sido el material más utilizado para recubrimientos duros en herramientas, sin embargo con el tiempo surgieron nuevas alternativas con propiedades superiores, tales como el $TiCN$ y el $TiAlN$. La tecnología también ha evolucionado de recubrimientos monocapa a recubrimientos multicapa buscando mejorar la adherencia y resistencia al desgaste, resultado de una buena combinación de propiedades como la dureza, tenacidad a la fractura y módulo de elasticidad. Esta tecnología implica el uso de varias capas de materiales mutuamente solubles a fin de promover el desarrollo de intercaras altamente adherentes entre ellos y disminuir la diferencia de su módulo de elasticidad lo que evita distribuciones de esfuerzos abruptas. Entre los materiales más investigados están: TiN , TiB_2 y WC y materiales superduros tales como, carbón semejante a diamante (*DLC: "diamond like carbon"*), nitruro de boro cúbico (CBN), nitruro de carbono ($\beta\text{-}C_3N_4$) y nuevos nitruros, y dopajes con materiales metálicos como aluminio y cobre que permiten disminuir su módulo de elasticidad conservando altas durezas (Leyland 2000). Esto ha generado la necesidad de caracterizar todas estas propiedades y microestructuras en probetas de dimensiones micrométricas y no superiores a las 5 micras.

En los últimos años en Colombia se han estudiado recubrimientos cerámicos, los cuales pueden ser aplicados, entre otras, a través de la técnicas de rociado por llama, nitruración líquida, gaseosa y por plasma, etc., por ejemplo (Ossa 2001, Usuga 1994) recubrimientos tipo sol gel (Gaviria

2002) y recubrimientos PVD (Olaya J 2002). A conocimiento del autor pocos trabajos han realizado un estudio tribológico y de propiedades mecánicas que permita darle una aplicación confiable durante el servicio. Las razones por las que esta área del conocimiento no ha recibido mucho interés en Colombia se debe principalmente a:

Primero, los equipos y montajes necesarios para tal fin son complejos y en la mayoría de los casos muy costosos.

Segundo, no existe una técnica estandarizada para la medición de las propiedades de tenacidad y adherencia, particularmente debido a la complejidad del fenómeno y la imposibilidad de un modelamiento matemático estricto, así como de una reproducibilidad de los resultados debido a la gran cantidad de variables involucradas en los diferentes ensayos.

Sin embargo las diferentes técnicas de indentación que han sido empleadas desde finales del siglo XIX (Tabor 1951) son hoy en día una de las más prometedoras para la evaluación del desempeño de estos materiales (Diao 1994, Pharr 1998, Kim 2003), básicamente debido a que son más susceptibles de modelar y producen patrones menos complejos que por ejemplo en el caso de esclerometría.

Para entender el comportamiento de las multicapas es preciso entender primero las monocapas, razón por la cual en esta tesis se estudiaron las propiedades mecánicas de dureza H , módulo de elasticidad E , tenacidad a la fractura de la intercara sustrato/capa K_{IC}^{INT} (como una medida de la adherencia) y tenacidad a la fractura de la capa K_{IC} , de monocapas de Nitruro de Titanio (TiN) aplicadas sobre aceros de herramienta $M2$ e Inoxidable $304L$ obtenidas por la técnica de deposición física de vapor asistida por plasma ($PAPVD$), para lo cual se utilizaron técnicas de indentación (nanoindentación, microindentación y macroindentación), particularmente se hizo un estudio de los distintos patrones de agrietamiento que sufren estas capas y se emplearon algunos modelos existentes para la evaluación de estas propiedades. Para lograr esto también fue necesario caracterizar el comportamiento mecánico del sustrato y conocer la microestructura, composición y morfología de la capa y sustrato lo que se hizo a través de microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) y microscopía de fuerza atómica (MFA).

Con esta tesis se espera contribuir al entendimiento del comportamiento mecánico y tribológico de los sistemas capa-sustrato y además hacer un diagnóstico de los materiales fabricados en el laboratorio de Física del Plasma $LAFIP$ de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, que permitan a futuro, mejorar los productos obtenidos y su uso en diversas aplicaciones industriales.

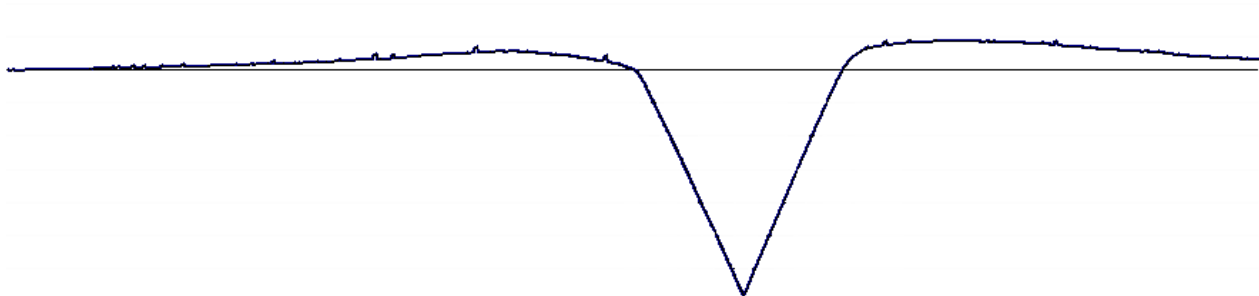
El contenido de esta tesis consta de dos partes:

En la primera parte se hace todo el desarrollo teórico: En el capítulo 2 se estudia el concepto de dureza y los principales modelos de contacto de cuerpos sólidos, lo que sirve de base para el capítulo 3 en el que se desarrolla la teoría involucrada en la técnica de nanoindentación, concentrándose principalmente en la interpretación de los resultados. También se estudian los modelos existentes para la medición de la adherencia K_{IC}^{INT} y la tenacidad a la fractura de los recubrimientos, K_{IC} . Finalmente en el capítulo 4 se muestran los métodos y materiales empleados, que comprenden los procesos de deposición $PAPVD$ y las técnicas que se utilizaron en la caracterización microestructural y de propiedades mecánicas.

En la segunda parte se muestran los resultados: El capítulo 5 se enfoca en la caracterización microestructural de los sustratos y las capas, el capítulo 6 está dedicado a la calibración del equipo de nanoindentación y a los resultados obtenidos mediante las técnicas de indentación así como también a su discusión, en el capítulo 7 se hace una discusión general de los resultados para finalmente en el capítulo 8 concluir sobre los aspectos más relevantes de este trabajo.

PRIMERA PARTE

Fundamentos de mecánica de contacto y naniondentación



2. MODELOS DE CONTACTO DE CUERPOS SÓLIDOS, SIGNIFICADO DE LA DUREZA.

En este capítulo muestran algunos modelos de contacto de cuerpo sólidos basados en las teorías de la elasticidad y plasticidad, mediante las cuales se discute el concepto de dureza y los principales problemas que ocurren durante la aplicación de carga e interpretación de los datos.

La dureza (H) ha sido definida como una propiedad de los sólidos, que permite conocer la capacidad de estos para oponer resistencia a ser deformados permanentemente.

Esta propiedad de los materiales ha sido evaluada mediante diversos ensayos, los más utilizados son el *Brinell*, *Rockwell*, *Meyer*, *Berkovich*, *Vickers* y *Knoop* (Tabor 1948, 1951, 1970), siendo estos tres últimos los más empleados por la comunidad ceramista (Quinn 1999). Otros ensayos existentes son el de rayado y la aplicación dinámica de carga (Tabor 1951, McColm 1990).

Los ensayos de dureza estática se fundamentan en la aplicación de una carga controlada (P) sobre un material, a través de un cuerpo rígido (Indentador) que tiene una geometría determinada como se muestra en la figura 2. 1.

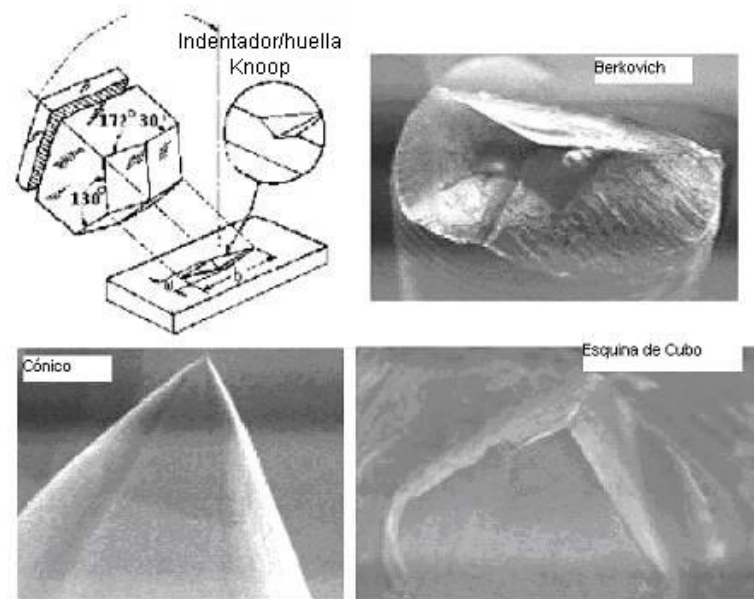


figura 2. 1 Geometrías de los diferentes tipos de indentadores comúnmente utilizados en indentación

Matemáticamente la dureza se evalúa según la ecuación (2.1), que relaciona la carga aplicada P con el área de contacto o el área proyectada dejada por la huella.

$$H = \alpha \frac{P}{d^2} \quad \text{Ecuación (2.1)}$$

en donde d es la longitud característica de la huella dejada por la indentación, α un factor de geometría del indentador.

Para la indentación *Vickers*, *Berkovich*, *Rockwell* y *Brinell* α está relacionada con la superficie real de contacto y para la indentación *Knoop* la superficie proyectada de contacto. Sin embargo,

hoy en día existe la tendencia al uso del área proyectada, debido a que tiene el significado físico de la presión media de contacto.

Se han desarrollado distintos modelos que tratan de relacionar la carga aplicada con algunas propiedades del material como: dureza, módulo de elasticidad, tenacidad a la fractura, rapidez de desgaste, módulo de Poisson y geometría del indentador (Hill 1947, Tabor 1951, Marsh 1964, Hirst 1969, Jhonson 1970, Perrot 1977, Chiang 1982, Evans 1976). Sin embargo, las variables involucradas en este fenómeno son difíciles de incorporar en los modelos (Tabor 1951); como alternativa en la actualidad se utiliza el modelamiento con elementos finitos para este propósito (King 1987, Hay J. C. 1999, Lawn B. 1998). Antes de pasar a detallar estos modelos recordaremos los tres tipos de modelos de comportamiento de sólidos ante la aplicación de carga, en los que se ha hecho más énfasis en su estudio, principalmente por su facilidad o por la utilidad que estos tienen (ver figura 2. 2):

Comportamiento elástico: el material se deforma bajo la aplicación de la carga y cuando esta cesa él recupera su geometría inicial (la deformación no es permanente)

Comportamiento rígido plástico: bajo la aplicación de carga el material no sufre deformación alguna hasta que alcanza su punto de fluencia, para continuar así sin sufrir endurecimiento por deformación.

Comportamiento elastoplástico: el material se deforma inicialmente de manera elástica hasta alcanzar el punto de fluencia, para continuar así sin sufrir endurecimiento por deformación.

Comportamiento real: El material se deforma inicialmente de manera elástica, cuando alcanza el punto de fluencia continua endureciéndose por deformación



figura 2. 2 Gráficos de esfuerzo verdadero contra deformación para distintos modelos de comportamiento en materiales sólidos. a) rígidos plásticos, b) elastoplásticos c) reales

2.1 Comportamiento elástico:

2.1.1 Contacto tipo Boussinesq

La primera aproximación a este problema fue desarrollada por Boussinesq. Su modelo consiste en un cuerpo plano y otro con forma de punta y asume que lejos de la zona deformada plásticamente los esfuerzos son completamente elásticos, denominados de Boussinesq (ver Jonson 1985, Timoshenko 1968, Lawn 1975):

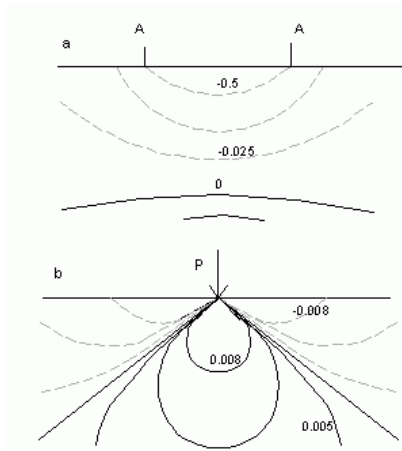


figura 2. 3 Contornos de esfuerzos principales σ_{22} . a) graficados para $\nu=0.33$ en contacto Hertziano (ver sección 2.1.2), A-A zona de contacto de longitud $2a$. b) graficados para $\nu=0.25$ en contacto de Boussinesq. Las líneas punteadas denotan esfuerzos de compresión y las continuas de tracción. Los esfuerzos están normalizados por P_m que es la presión media de contacto (tomada de Lawn, B, Fuller, E. 1975 b fig 6)

Así, la distribución de esfuerzos del tipo Boussinesq que se muestra en la figura 2. 3 tiene la siguiente forma:

$$\sigma_{ij} = (P / \pi \rho^2) [f_{ij}(\phi)] \tag{Ecuación (2.2)}$$

En la que P es la carga aplicada, ρ la distancia desde el punto en donde se aplica la carga hasta el punto en donde se evalúan los esfuerzos, y f es una función del módulo de Poisson y de la posición donde se evalúan los esfuerzos.

2.1.2 Contacto Hertziano

Se llama así al contacto elástico entre dos superficies esféricas, en el caso extremo una de ellas puede tener un radio de curvatura infinito, por lo que el contacto sería entre una superficie esférica y otra plana. En la figura 2. 4 se muestra un contacto elástico entre una esfera de radio R_i y una cavidad esférica de radio R_r .

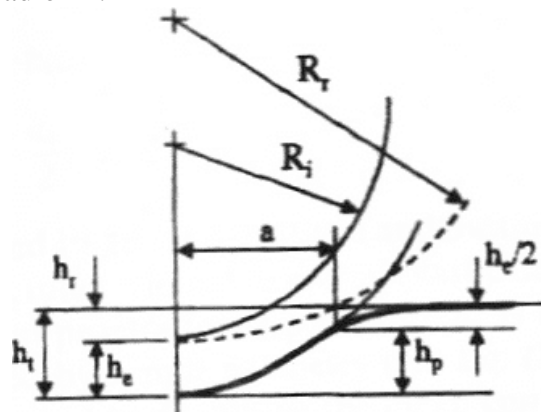


figura 2. 4. Geometría del contacto elástico entre una cavidad de radio R_r y una esfera o indentador de radio R_i , h_t representa la distancia que se ha movido el indentador a partir del plano de referencia debido a la aplicación de la carga P , h_e es la distancia real que ha penetrado el indentador de manera elástica, h_p es la altura a la que el indentador pierde contacto con la cavidad. a es el radio de contacto.

Utilizando las ecuaciones de equilibrio y compatibilidad, condiciones de frontera, y suponiendo una distribución de esfuerzos elíptica en la zona de contacto en la esfera se puede encontrar el radio de contacto en función de la carga aplicada.

$$a = \left(\frac{3PR}{4E^*} \right)^{1/3} = (Rh_e)^{0.5} \quad \text{Ecuación (2.3)}$$

Para la que se ha definido el modulo de rigidez reducido E^* como:

$$E^* = \frac{E_1}{1 - \nu_1^2} + \frac{E_2}{1 - \nu_2^2} \quad \text{Ecuación (2.4)}$$

En la que los índices 1 y 2 hacen referencia al indentador y a la muestra respectivamente, este modulo reducido permite tener en cuenta la deformación del indentador. También se ha definido el radio compuesto R como

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_r} \quad \text{Ecuación (2.6)}$$

El área de contacto real A_c es:

$$A_c = \pi R h_e \quad \text{Ecuación (2.7)}$$

La carga P se puede expresar como:

$$P = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} h_e^{3/2} \quad \text{Ecuación (2.8)}$$

De donde se puede calcular la presión de contacto P' :

$$P' = \frac{P}{A_c} = \frac{4}{3} \frac{E^*}{\pi} \left(\frac{h_e}{R} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación (2.9)}$$

El campo de esfuerzos generado es llamado Hertziano, y es en coordenadas cilíndricas de la forma mostrada en la figura 2. 5 y descrito por la ecuación (2.8)

$$\frac{\sigma_{ij}}{P_o} = \left[g_{ij} \left(\frac{\rho}{a}, \frac{z}{a} \right) \right]_v \quad \text{Ecuación (2.10)}$$

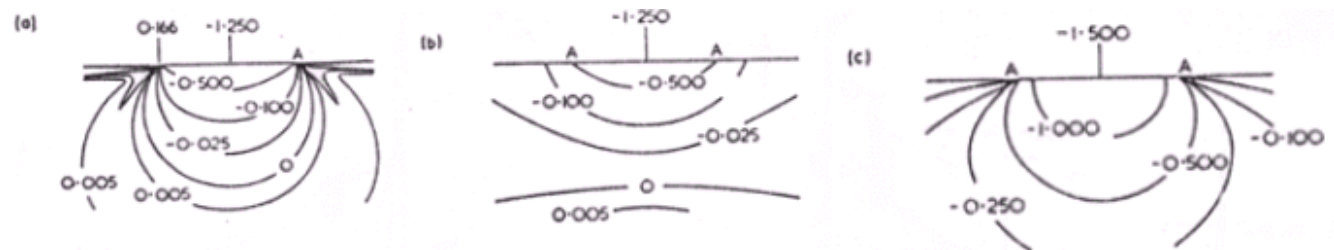


figura 2. 5 Contornos de esfuerzos principales en el plano de contacto a) σ_{11} b) σ_{22} c) σ_{33} . Las esfuerzos están normalizados por P_m que es la presión media de contacto.

La importancia de estos dos modelos está en que cualquier situación de contacto tendrá algunas características propias de ambos, siendo la situación más severa la de contacto de Bousinesq, contraria a la de Hertz en la cual los esfuerzos son más bajos (Lawn 1975). Esto permite hacer aproximaciones de la distribución de esfuerzos de situaciones reales de contacto.

Las modificaciones a estos modelos buscan tener en cuenta la presencia de una zona deformada irreversiblemente que ocurre en el contacto elastoplástico, en la cual los esfuerzos son de carácter cortante e hidrostático con pequeñas componentes de tensión, lo cual produce un desajuste con la zona elástica, generando esfuerzos residuales.

2.2 Flujo bidimensional lateral para materiales rígidos- ideales plásticos (teoría de las líneas de deslizamiento)

Aplicando la teoría de las líneas de deslizamiento se pueden predecir las regiones en la zona deformada plásticamente en las que los esfuerzos de corte κ son constantes, a estas se les denomina líneas de corte. Para poder encontrarlas se deben tener en cuenta las velocidades de flujo, condiciones de frontera, criterios de fluencia y suponer que el material indentado es rígido-idealmente plástico y que no hay fricción.

Esta teoría ha sido aplicada a varios indentadores rígidos: en forma de cuña (Hill 1947), plano (Tabor 1951), y simétricamente axiales. El desplazamiento lateral del material produce un reborde al lado del indentador (figura 2. 6), debido a que la matriz rígida restringe el flujo del material.

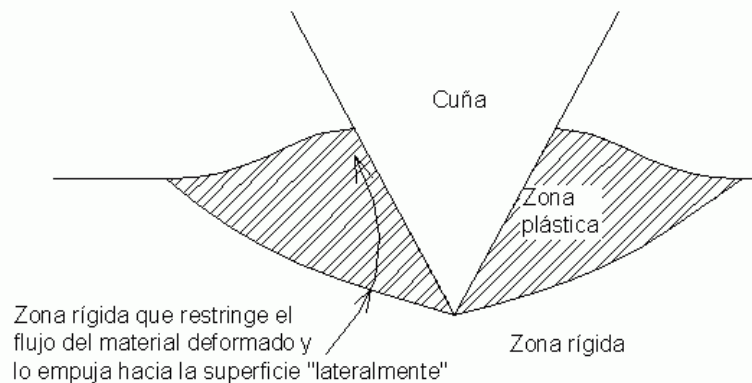


figura 2. 6 Flujo bidimensional lateral para materiales ideales rígidos plásticos

Los valores de propiedades predichos por medio de la teoría de las líneas de deslizamiento varían según el tipo de indentador; para ilustrar un poco esta teoría se estudia el caso de deformación plana de un elemento sometido a esfuerzos principales P y Q como se muestra en la figura 2. 7.

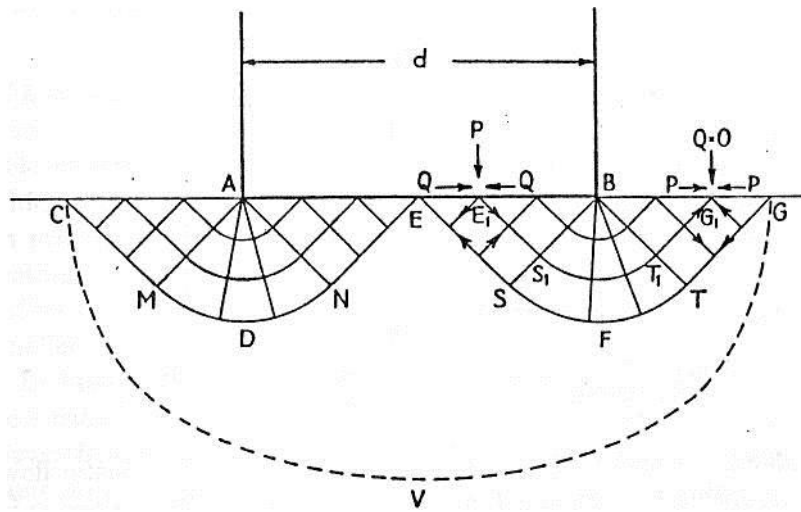


figura 2. 7 Patrón de líneas de flujo en un material idealmente plástico deformado por un indentador plano.

Según el criterio de fluencia de Tresca:

$$2\kappa = Y \quad \text{Ecuación (2.11)}$$

y como P y Q son esfuerzos principales:

$$P - Q = 2\kappa \quad \text{Ecuación (2.12)}$$

De manera general se encuentra que en la zona deformada plásticamente los esfuerzos se pueden descomponer en una componente hidrostática ρ y una de corte κ , esta última es la que produce el flujo. Estas componentes están relacionadas con los esfuerzos principales de la siguiente manera:

$$P = \rho + \kappa \quad \text{Ecuación (2.13)}$$

$$Q = \rho - \kappa$$

Las trayectorias de los esfuerzos de corte son perpendiculares entre sí. A lo largo de una trayectoria en la que no cambie su ángulo (Φ) el valor de κ es constante, mientras que cuando esta cambia su valor se puede expresar como:

$$\rho + 2\kappa\Phi = \kappa \quad \text{Ecuación (2.14)}$$

En el caso de un indentador plano prismático mediante el cual se deforma una superficie se encuentra que la presión P es uniforme en la zona de contacto y su valor según la ecuación (2.12) es:

$$P = 2\kappa\left(1 + \frac{\pi}{2}\right) \quad \text{Ecuación (2.15)}$$

Aplicando el criterio de tresca se obtiene

$$P = 2.6Y \quad \text{Ecuación (2.16)}$$

De manera general, para todo tipo de indentador utilizado, en el caso de alcanzar flujo plástico se encuentra que:

$$P/Y=C \text{ o lo que es lo mismo } H=CY$$

Ecuación (2.17)

Como es de suponerse este modelo funciona bien en algunos casos particularmente en materiales con bajo punto de fluencia y alto modulo de elasticidad ($E/Y > 100$). Este el llamado régimen de *Tabor*, en el que para el caso de materiales metálicos C es aproximadamente 3, para cerámicas es 2.6 y en monocristales es de un orden de magnitud superior (Meza J. M. 2001, Bolshakov A 1998).

Es importante anotar que si la carga aplicada sobre la superficie excede el límite de elasticidad del material, necesariamente se genera una superficie nueva, para lo cual existen los mecanismos de corte o estiramiento. Asociado a esto se encuentra uno de los problemas de la *teoría de líneas de deslizamiento*, la cual supone la presencia del mecanismo de corte; sin embargo, la superficie generada es pequeña comparada con la predicha por este mecanismo.

Por otro lado los efectos de la fricción no han podido ser modelados estrictamente. Aunque las aproximaciones hechas indican que la fricción genera un aumento de la presión necesaria para producir el flujo de material, lo que se debería a que la distribución de la presión ya no es homogénea debido a que el flujo es más restringido alrededor del eje de simetría y esto eleva la presión de fluencia; probablemente, también se deba a que se generan esfuerzos de corte en las superficies que se oponen al movimiento del indentador en la dirección axial por lo que se necesita aplicar más carga para hacer avanzar el indentador.

2.3 Flujo radial para materiales elastoplásticos (teoría de la cavidad semi-esférica o modo de compresión)

Uno de los modelos que ha sido más utilizados en la teoría de indentación es el de la cavidad esférica. Este modelo fue desarrollado hacia los años cincuenta (Hill, R. (1950)). Consiste en una cavidad esférica de radio r sometida a presión uniforme P' en su interior, contenida en un medio semi-infinito (esfera de radio c como la mostrada en la figura 2. 8). El sistema después de cierto valor de presión empieza a deformarse plásticamente. Para la solución, se supone que el endurecimiento por deformación es despreciable y que fuera de la zona plástica que se extiende hasta un radio b los esfuerzos elásticos se afectan poco por su presencia. Las ecuaciones 2.18 y 2.19 modelan este comportamiento en coordenadas esféricas.

$$\frac{P'}{Y} = \frac{2}{3} \left[1 + 3 \ln \frac{b}{r} \right] \quad \text{Ecuación (2.18)}$$

$$\frac{E}{Y} = 3(1-\nu) \left(\frac{b}{r} \right)^3 - 2(1-2\nu) \quad \text{Ecuación (2.19)}$$

Donde Y el esfuerzo de fluencia, ν el modulo de Poisson y E es el modulo de Young.

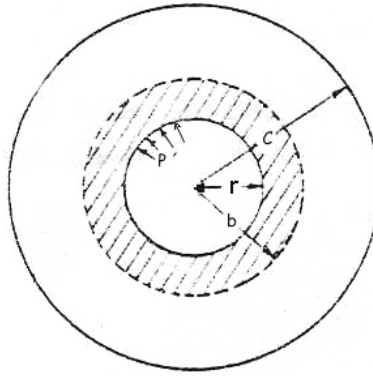


figura 2. 8 Cavidad esférica sometida a una presión interna P'

En la década de los cincuenta se encontraron evidencias sólidas de que el modelo de flujo lateral para materiales rígidos-plásticos no era adecuado para materiales como el vidrio y algunos polímeros en los cuales la relación E/Y es del orden de 10, mucho más pequeño que en materiales metálicos, en los que es del orden de 100. Las evidencias de este comportamiento diferente fueron presentadas por Mulheran et al (1952, 1956) quienes encontraron que el patrón de flujo de este tipo de materiales ocurre en dirección radial respecto del eje de simetría del indentador como se muestra en la figura 2. 9; además, casi invariablemente e independiente de la geometría del indentador la zona deformada plásticamente tiene forma semiesférica.

Marsh (1964) basado en las investigaciones de Mulhearn (1957) y Samuels (1957), demostró que el comportamiento de estos materiales podía ser predicho modificando la ecuación (2.18) o sea, modificando el modelo de la cavidad esférica sustituyéndola por una semiesfera a la cual se le aplica la presión a través de un indentador piramidal. Este nuevo modelo supone:

- La huella de indentación tiene un diámetro $d=2a$, modelada como una cavidad semiesférica que esta sometida a una presión hidrostática igual a la presión de indentación.
- El material ubicado bajo la zona deformada plásticamente es elástico, se comporta como un “colchón” que permite que los desplazamientos del material deformado se den en forma radial como se muestra en la figura 2. 9 Esto además implica que el volumen desplazado por la indentación será asimilado elásticamente.

Para facilitar su trabajo Marsh expresa la ecuación (2.18) en la siguiente forma:

$$H / Y = C_1 + C_2 B * LnZ \quad \text{Ecuación (2.20)}$$

En la cual H es la dureza del material[£], Y el esfuerzo de fluencia, B y Z son funciones del modulo de Poisson ν y del modulo de Young E , C_1 y C_2 son constantes que se obtienen empíricamente de la curva H/Y vs LnZ . Los ajustes hechos por Marsh producen la siguiente expresión:

$$H / Y = \frac{2}{3} \left[1 + Ln \frac{E}{3(1-\nu)Y} \right] \quad \text{Ecuación (2.21)}$$

[£] Nótese que la diferencia entre (2.18) y (2.20) está en la sustitución de P' por H y en las constantes C_1 y C_2 que reflejan ausencia de las restricciones a la deformación por fuera de la indentación.

Una de las implicaciones importantes de este modelo es que asume que el flujo ocurre radialmente, lo que implica que la cantidad de deformación elástica en la superficie en esa dirección es despreciable, coherente con el reducido tamaño de la zona deformada plásticamente. Como consecuencia una vez retirada la carga no habrá una reducción del tamaño de la huella. Lo contrario ocurre en la dirección vertical bajo la punta del indentador, en la que se concentra la mayor cantidad de deformación plástica, en donde habrá una recuperación elástica importante.

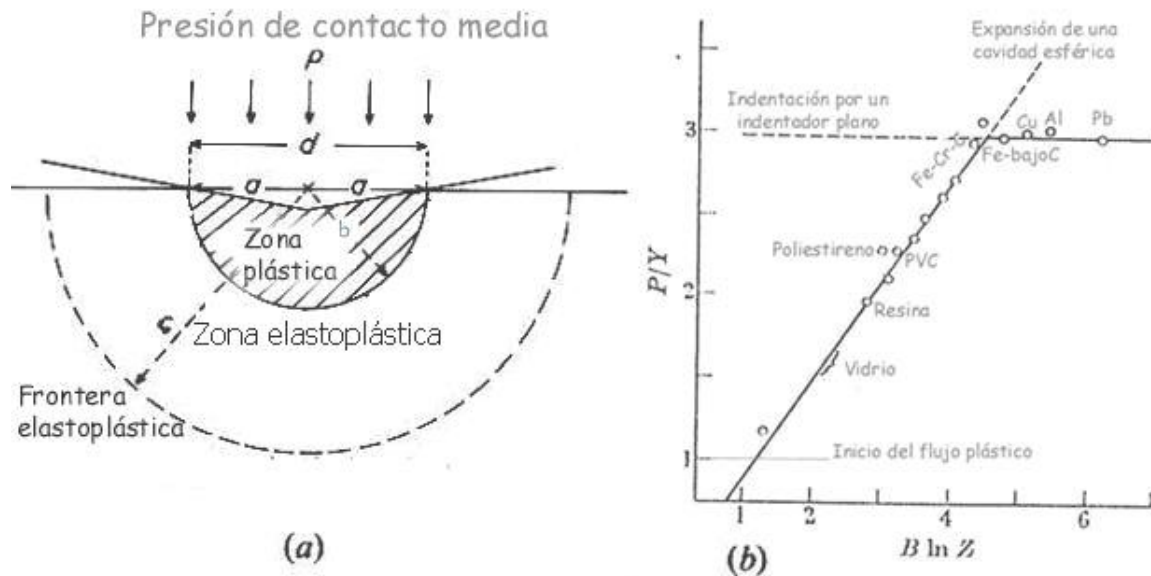


figura 2. 9 a) Flujo radial para materiales elastoplásticos (modo de compresión) b) la línea sólida representa las predicciones de la ecuación 2.20 y los puntos representan las mediciones experimentales

Los valores que predice el modelo de la cavidad semi-esférica son bastante cercanos a los hallados empíricamente como se muestra en la figura 2. 9. También es importante notar que la relación de Tabor para H/Y ya no es constante, sino que depende de otras propiedades como el modulo de elasticidad. Es importante observar que el modelo de la cavidad esférica presenta restricciones a la deformación impuestas por el volumen que la rodea, mientras que en el modelo de la cavidad semiesférica hay una superficie libre sin restricciones. Precisamente, las constantes $C1$ y $C2$ en la ecuación (2.20) reflejan la ausencia de tales restricciones. Esto ha sido tratado con mayor profundidad y de manera semi-empírica por Chiang (1982) como se discute más adelante. Por otro lado, el modelo no supone endurecimiento por deformación, fenómeno que sucede en la mayoría de materiales; esto junto con la presencia de una superficie libre explica el apilamiento en la superficie dependiendo de la rigidez del material, según lo discutido anteriormente.

Adicionalmente este modelo no tiene en cuenta la influencia de la geometría del indentador, lo cual es importante debido a que está relacionada con el tamaño de la zona plástica; este factor es tenido en cuenta por Hirst y Howse (1969) quienes, en un estudio más amplio, haciendo uso de indentadores tipo cuña, demuestran que los valores de presión aplicados se predicen bien con el modelo de la cavidad cilíndrica sometida a presión uniforme en una matriz elástica semi-infinita (Hill 1950). Esos valores son altamente dependientes del ángulo de la cuña (θ) y de las propiedades elásticas y plásticas del material deformado, en específico de la relación E/Y que entre más alta sea supone mayor rigidez del material.

Según estos investigadores se puede distinguir cuatro tipos de deformación en una situación de contacto con indentadores tipo cuña: elástica, elasto-plástica, plástica-rígida y otra en la cual el modelo de la cavidad cilíndrica predice los valores de H/Y siguiendo el comportamiento predicho por la ecuación (2.22). En esta ecuación m disminuye con el ángulo de la cuña, o sea que el material deformado se comporta de manera más elastoplástica. Sus resultados se reproducen en la figura 2. 10.

$$H/Y = \left[C + m \ln \frac{E}{Y} \right] \quad \text{Ecuación (2.22)}$$

En la zona deformada plásticamente por cuñas los esfuerzos varían inversamente con la distancia, mientras que en el caso de indentadores piramidales los esfuerzos varía con el inverso del cuadrado de la distancia. Por lo tanto la zona deformada plásticamente por cuñas es más pequeña que la obtenida con indentaciones piramidales, lo que implica que las zonas de transición de la figura 2. 10 para el caso de indentadores piramidales con el mismo ángulo de la cuña estarán corridas hacia la izquierda.

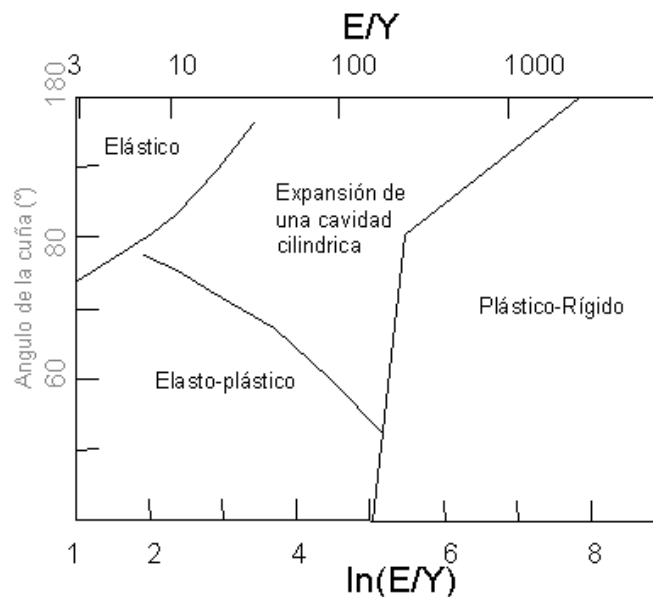


figura 2. 10 Regiones de operación para los diferentes mecanismos de deformación, por contacto con cuñas rígidas (Figura 12 Hirst, W. Y Howse, W. 1967)

Motivado por estos hallazgos Johnson (1970) condensa las ideas expuestas anteriormente en un solo modelo. Este autor supone que a medida que la indentación avanza se produce una zona llamada núcleo, la cual es incompresible y trasmite la presión aplicada por el indentador a la zona inmediatamente adyacente que es deformada plásticamente. Luego se encuentra una zona elastoplástica y finalmente el volumen del material que se comporta elásticamente. El modelo supone flujo radial y la deformación provocada será acomodada en la zona elastoplástica. El modelo de cálculo es el mismo que el usado por Hirst (Cavidad cilíndrica), y la ecuación que produce es parecida a la (2.20), diferenciándose en los coeficientes y además en que $C1$ es también una función de la geometría del indentador, la ecuación obtenida es para un indentador cónico:

$$H/Y = \frac{2}{3} \left[1 + Ln \frac{E \cot \theta}{3Y} \right]$$

Ecuación (2.23)

En la que se puede reemplazar $\cot \theta$ por a/R para indentadores esféricos

La suposición de la existencia de un núcleo no deformado permite predecir tamaños de la zona plástica. Se asume que el radio de ese núcleo es igual a la diagonal de la indentación, sin embargo a esto no se le asocia sentido físico. Además, al inicio de la indentación la zona deformada plásticamente no puede tener dimensiones comparables con las de la diagonal, puesto que el tamaño de la zona deformada plásticamente es muy pequeño como lo prevén algunos modelos para el cálculo del tamaño de la zona plástica (Lawn 1980). Esto permite inferir que el modelo no es físicamente correcto. También, deben existir pequeñas componentes no hidrostáticas en el núcleo cuyo efecto será el de permitir la deformación plástica y aumentar la presión de contacto, lo que no es tenido en cuenta por Jhonson.

A pesar de que el modelo de compresión de la cavidad semiesférica ha sufrido una evolución notoria y permite realizar el cálculo de la dureza y su relación con el módulo de elasticidad y el punto de fluencia de manera bastante aproximada, su uso esta condicionado a que el material sea elastoplástico ideal sin, embargo cuando hay endurecimiento por deformación es difícil modelar este comportamiento (Jhonson 1985), ya que el esfuerzo de fluencia cambia continuamente, además las trayectorias de flujo son complejas, produciendo patrones como los mostrados en la figura 2. 11.

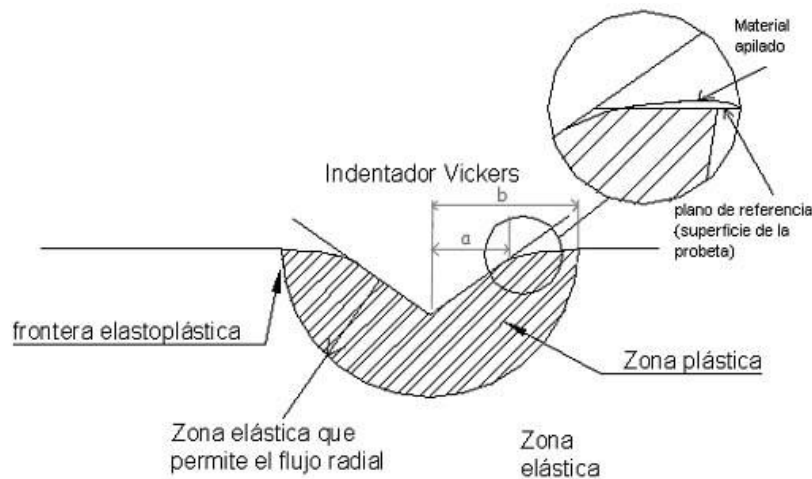


figura 2. 11 Comportamiento de un material real, en el cual el endurecimiento por deformación produce un apilamiento y la zona elástica bajo el indentador permite que la superficie de la probeta se desplace hacia abajo.

Como generalidad de los modelos vistos hasta aquí se puede concluir que el comportamiento de deformación de un material bajo indentación depende de:

Geometría del indentador, módulo de Young, módulo de Poisson, límite de fluencia y de la fricción, la cual, como ya se dijo antes, es muy importante pero difícil de incorporar en los modelos. Basados en la observación de la simetría esférica que se presenta en la deformación elastoplástica, independientemente del indentador usado, se han planteado diferentes modelos

que tratan de explicar este tipo de contacto, incluido en algunos casos el apilamiento y agrietamiento alrededor del indentador. Algunos de estos modelos son expuestos a continuación.

2.4 Otros modelos de contacto elasto plástico

Perrot (1977) plantea un modelo tensorial que no restringe la forma en que fluye el material, permitiendo el apilamiento alrededor del indentador; también tiene en cuenta la presencia de una superficie libre al lado del indentador y la presencia de la zona plástica, además se ha de cumplir el criterio de Von Mises para fluencia. Mediante el uso de las ecuaciones de equilibrio obtiene la solución para los esfuerzos en la zona superficial cercana a la indentación con una ecuación muy parecida a la de Hirst, o a la de Johnson. La mayor contribución del modelo Perrot es que calcula de manera teórica los campos de esfuerzos en la superficie, tanto en la aplicación de la carga como en la descarga, teniendo en cuenta la presencia de la superficie libre y de la zona plástica.

Evans y Wishaw (1976) proponen un modelo en el que a una cavidad semi-esférica maquinada en una superficie plana se le aplica una presión uniforme que solamente produce un contacto elástico. La diferencia más notable con el caso hertziano sobre las trayectorias y valores de esfuerzos, se da en σ_{22} que pasa de ser de compresión a tracción en la superficie. El modelo es útil para entender el comportamiento plástico, ya que en este régimen la presión aplicada por el indentador se distribuye más uniformemente (Chiang 1982), lo que es semejante al modelo de Evans (1976), aunque en el régimen elástico.

En 1982 Chiang et al introducen un nuevo modelo con base en el trabajo de deformación producido en la indentación, el cual es dependiente del volumen de la impresión y de la carga aplicada. Además hace uso de las ecuaciones de Hill para una cavidad esférica, modificándolas mediante la superposición de fuerzas, lo que permite modelar el hecho real de que en la superficie fuera de la zona de indentación no existen fuerzas normales a ésta.

La figura 2. 12 muestra las predicciones de variación de la presión de contacto con el módulo de elasticidad según algunos modelos (Marsh, Johnson, Perrot y Chiang) que están basados en el modelo de la cavidad esférica descrito anteriormente. Se observa que los datos experimentales de Marsh y Hirst hasta valores de $E/Y = 100$ coinciden con las predicciones de Chiang y Marsh; los otros modelos predicen valores superiores a los experimentales. A partir de ese valor el único modelo que funciona bien es el de Chiang, esto se debe a que este autor realiza correcciones que tienen que ver con la presencia de la superficie libre en indentación admitiendo la posibilidad de apilamiento. Una de las razones por la que los otros modelos se alejan de los valores experimentales es la presencia de apilamiento, que se acentúa para valores superiores de $E/Y=100$.

Los modelos de Perrot y Chiang han sido utilizados para explicar el comportamiento de materiales frágiles en “*volumen*” sometidos a contacto mediante indentación *Vickers*. Aunque no hay un consenso general sobre el proceso de agrietamiento, parece que las primeras grietas se generan en los vértices de la indentación (grietas radiales), seguidamente se generan las grietas medianas (figura 2. 13) a medida que avanza la deformación plástica bajo la punta del indentador (Meza J. 2001). Durante la descarga el desajuste entre la zona plástica y la elástica genera esfuerzos residuales de tensión que promueven el crecimiento de las grietas medianas y radiales, hasta convertirse en una sola grieta tipo “medio centavo”. Además, justo bajo la punta del indentador y en la frontera elastoplástica el desajuste también produce grietas del tipo “laterales” que, dependiendo del nivel de esfuerzos residuales, pueden salir a la superficie (figura 2. 13).

Estos distintos tipos de agrietamiento han permitido la medición de K_{IC} en materiales frágiles en volumen y se ha intentado extrapolarlos para la medición de K_{IC} de capas finas y de su adherencia al sustrato K_{IC}^{INT} , tema sobre el que se profundiza en el siguiente capítulo.

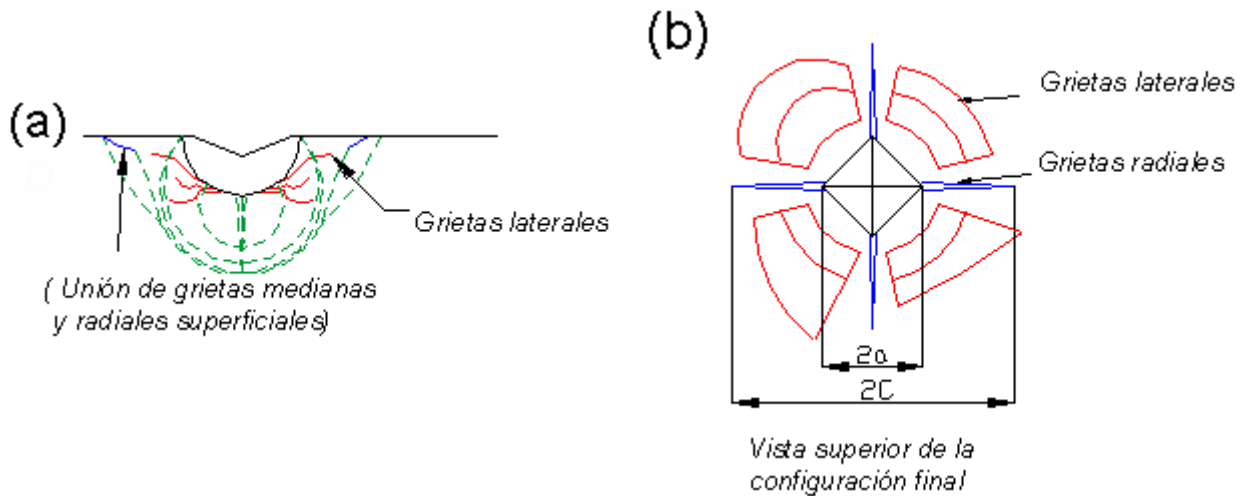
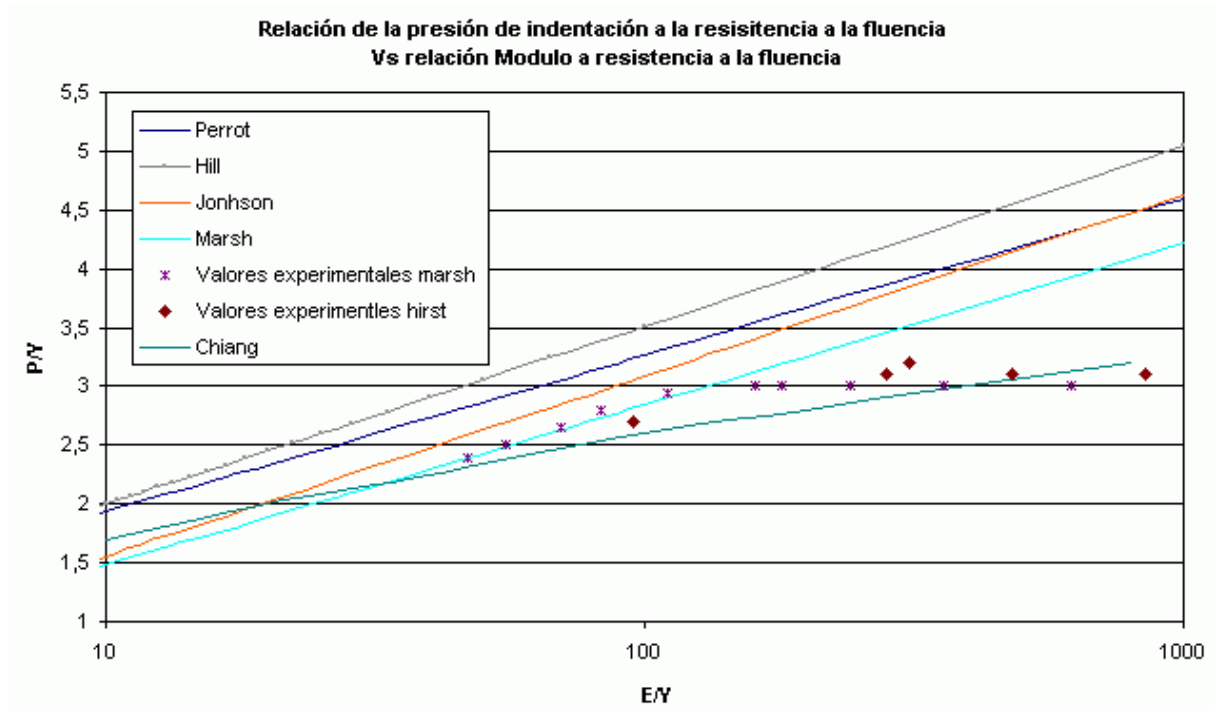


figura 2. 13 Geometría del contacto con indentador Vickers producido en materiales frágiles. (a) corte a través de la impresión (b) vista en planta de la impresión

A pesar de que existen una gran cantidad de modelos más recientes (Wei Y. 2003), los presentados hasta aquí son los más fundamentales y con base en estos se discute el significado de la dureza, y los principales problemas que se presentan durante la aplicación de las técnicas de microindentación y nanoindentación empleadas para su medición.

Según Tabor (1948), el proceso de indentación esférica en un material rígido plástico ocurre en la siguiente secuencia: primero se produce una deformación elástica descrita por las ecuaciones de Hertz. El criterio de Von Mises predice que la superficie alcanzará su límite elástico cuando la presión media de contacto alcance $1.1 Y$ (ver figura 2. 9b); en este punto la deformación plástica es muy pequeña y a medida que aumenta la carga la zona deformada plásticamente incrementa su tamaño, al igual que lo hace la presión. Una vez se ha alcanzado un régimen completamente plástico, la presión media P_m es aproximadamente igual a $3Y$, como se vio en la sección 2.2.

En el caso de que el material presente endurecimiento por deformación, el proceso se inicia de manera elástica hasta alcanzar un valor de presión de $1.1 Y$. El aumento de la presión por encima de este valor produce flujo plástico acompañado de un incremento en el límite elástico del material y un aumento en el tamaño de la zona plástica. Estos dos factores generan una distribución de los esfuerzos más homogénea, de tal forma que el material se comporta nuevamente de manera elástica. El proceso continúa y al final toda la zona indentada habrá incrementado notablemente su límite elástico, de tal forma que si se retira la carga habrá una recuperación elástica y si se reaplica la carga máxima, las superficies se deforman elásticamente hasta que ellas coinciden. Si esta carga se excede el material comienza a endurecerse de nuevo y el ciclo se repite.

Esto significa, que la dureza de estos materiales esté relacionada con un valor de límite de fluencia del material con algún grado de deformación plástica. Empíricamente se ha encontrado que el valor de dureza en estos materiales está relacionado con el límite *fluencia de este material* deformado plásticamente un 8% (Tabor 1951), esto ha sido comprobado por Bolshakov (1998) por medio de modelación en elementos finitos. Adicionalmente, de manera experimental se ha comprobado que la dureza solo se ve afectada en materiales deformados plásticamente hasta un 12%, esto es razonable, ya que solo una pequeña porción del volumen de contacto durante un ensayo de dureza está deformada más allá de este nivel (Samuels 1986 y referencias allí citadas).

En esta descripción se puede observar que cuando se realiza una indentación para evaluar la dureza de un material, éste es llevado hasta alcanzar un flujo plástico absoluto y en ese estado, de acuerdo a lo discutido en la sección anterior, los esfuerzos hidrostáticos no producen deformación plástica alguna y ésta se debe solamente a la componente de corte. *Se puede concluir que la medición de dureza está íntimamente relacionada con la medición del límite de fluencia del material. Además se ha encontrado experimentalmente que el flujo de materiales elastoplásticos independiente del tipo de indentador utilizado obedece al patrón mostrado en la figura 2. 9, lo que valida la descripción del proceso de indentación propuesto por Tabor.*

Con los elementos anteriores podemos discutir algunos de los problemas encontrados durante el proceso de indentación e interpretación de sus resultados:

2.5 Algunos problemas durante los ensayos de indentación

2.5.1 Velocidad de aplicación de la carga

Durante el proceso de deformación plástica en la indentación estática se asume que la velocidad de aplicación de carga es pequeña de tal forma que el proceso está en equilibrio mecánico. Para determinar el efecto de la velocidad de la carga se supone que ésta se aplica rápidamente desde

un valor de cero hasta $P_{m\acute{a}x}$ la cual produce una huella con una profundidad $h_{m\acute{a}x}$ y radio a_o , de esta forma el trabajo hecho por deformaci3n pl3stica es, seg3n Tabor (1950):

$$P_{m\acute{a}x}h_{m\acute{a}x} = 1/3 H\pi a_o^2 h_{m\acute{a}x} \quad \text{Ecuaci3n (2.24)}$$

de donde:

$$\pi a_o^2 = 3P_{m\acute{a}x}/H \quad \text{Ecuaci3n (2.25)}$$

mientras que bajo condiciones de equilibrio (para una indentaci3n de radio a)

$$\pi a^2 = P_{m\acute{a}x}/H \quad \text{Ecuaci3n (2.26)}$$

De las ecuaciones (2.24) y (2.25) se deduce que la huella obtenida en ensayos din3micos es de mayor tama1o que ensayos est3ticos. Esto se debe a una energ3a cin3tica extra adquirida por el sistema y probablemente a nuevos mecanismos de deformaci3n activados fuera de equilibrio, adicionalmente debe tenerse en cuenta que el material se comporta de manera diferente a altas velocidades de deformaci3n (Dieter 1988). Esto es muy importante sobre todo con cargas bajas en donde adem3s la energ3a proporcionada por el indentador al material, se puede disipar a trav3s de vibraciones, as3 como tambi3n en materiales fr3giles por que el agrietamiento disipa energ3a, raz3n por la cual en estos materiales es recomendado el uso de indentadores Knoop que no inducen mucho agrietamiento (Quinn 1998). Un desarrollo m3s refinado de esto y a partir del cual se concluye que un incremento del tama1o de la zona deformada pl3sticamente para ensayos de nanoindentaci3n se necesitan velocidades de menos de $25 \mu\text{ms}^{-1}$ para producir errores inferiores al 5% en la medici3n de dureza se encuentra en McColm I J. (1990) pp 36-38.

2.5.2 Recuperaci3n el3stica

Como ya se discuti3o antes la recuperaci3n el3stica es m3s importante en la direcci3n axial que en la radial, sobre todo en materiales en los cuales la relaci3n H/E es alta (bajas relaciones E/Y) o sea en materiales r3gidos, este es el caso de los cer3micos. En algunos casos el fen3meno es tan notorio que la recuperaci3n de la diagonal menor de una indentaci3n Knoop es aprovechada para la medici3n del m3dulo de Young (Marshall 1982).

Por otro lado la recuperaci3n el3stica en la direcci3n de indentaci3n es alta, lo que permite la realizaci3n de ensayos como el Rockwell y en el cual se ha fundamentado todo el modelo desarrollado en la t3cnica de nanoindentaci3n que se desarrolla en el cap3tulo 3.

2.5.3 3rea de la indentaci3n y efecto del tama1o de la indentaci3n (ETI)

Las medidas de dureza hechas aplicando cargas bajas, inferiores a 100 gr., presentan variaciones importantes como se muestra en la figura 2. 14, este fen3meno ha sido llamado ‘‘efecto del tama1o de la indentaci3n (ETI)’’. En primer lugar, para cargas existen problemas en la determinaci3n de la dimensi3n de las diagonales de la huella, lo que conlleva a que la precisi3n de su valor dependa del m3todo utilizado para su medici3n.

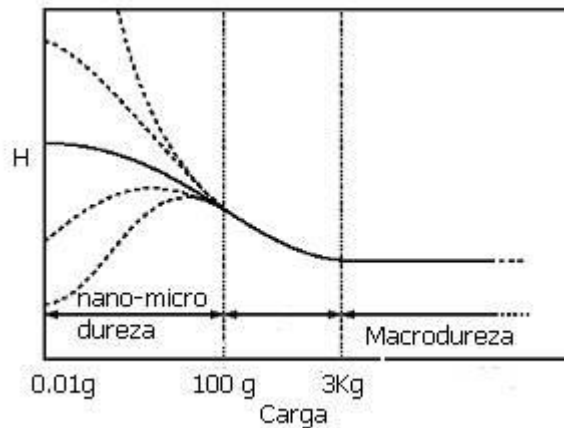


figura 2. 14 Comportamiento dureza al disminuir el tamaño de la huella de indentación en materiales cerámicos

Una de las soluciones al problema es la implementación de la medida de la profundidad de indentación, en la cual se basa la técnica de nanoindentación. Esto ha generado la necesidad de conocer la geometría exacta de los indentadores, debido a la imperfección de los mismos ya que poseen alguna redondez en la punta, lo que hace que el área obtenida a partir de la profundidad sea mayor que la real obteniendo valores de dureza mayores. Algunas correcciones geométricas han sido introducidas para solucionar este problema como se muestra en el capítulo 3 de este texto.

Aún con la implementación de esta técnica o de instrumentos como *MFA* para la medición de las diagonales, el fenómeno *ETI* sigue sucediendo. Algunos autores como Doerner (1986), afirman que este efecto está asociado con la velocidad de aplicación de la carga. Otros como Quinn (1998) atribuyen el efecto en materiales frágiles a la disipación de energía por agrietamiento y a que estos poseen una relación de E/H baja, lo que hace que las diagonales de la huella se recuperen elásticamente durante la descarga. En otros casos el efecto se asocia a la rugosidad de la muestra como se muestra en la sección 6.2 de este texto.

El efecto de la aplicación de diferentes cargas en la zona aledaña al indentador generará mecanismos diferentes de respuesta del material. Por ejemplo, Nix W. (1997) encuentra que para algunos materiales metálicos el efecto *ETI* esta asociado a la densidad de dislocaciones geoméricamente necesarias en la indentación que dependen inversamente de la profundidad, de la misma manera que lo hace el esfuerzo de corte, lo que implica un aumento de dureza a cargas bajas.

En algunos casos se ha encontrado un aumento real de dureza con la disminución de la carga en materiales nanoestructurados, lo que básicamente se explica con la relación de Hall-Petch, y con la posibilidad de estar midiendo en zonas sin presencia de dislocaciones, en las cuales los mecanismos como los de Frank Read ya no estarían presentes. Sin embargo por debajo de los 40nm de penetración en estos materiales se da la posibilidad de activar mecanismos de deslizamiento entre los granos lo que causa “reblandecimiento”, esto ha sido observado por Leyland (2000). Este tópico es controversial y ha sido poco discutido por los investigadores, por ejemplo en el trabajo de Samuels (1986), se cuestiona la validez de las teorías desarrolladas para micro y macro indentación cuando las cargas aplicadas son muy pequeñas.

Hay otra consideración adicional respecto a la geometría del área de contacto, relacionada con la curvatura de las caras de la indentación. Cuando el material es rígido-plástico en la zona aledaña al indentador se producirá *apilamiento* (*pile-up*) como se muestra en la figura 2. 6. Por lo tanto, en el caso de indentación Vickers, la huella dejada tendrá la forma mostrada en la figura 2. 15 b, comportamiento llamado “huella en forma de barril”. Por el contrario, si el material es elastoplástico la zona aledaña al indentador se endurecerá por deformación y actuará como “parte del indentador”; además, la zona adyacente a esta última se comportará como un colchón permitiendo que el material alrededor de la indentación forme una depresión “*hundimiento o sink-in*” y se apile material a alguna distancia de esta zona (ver figura 2. 16), entonces la forma será de la figura 2. 16d, comportamiento llamado “huella en forma de alfiler”. Los comportamientos de forma de barril y de alfiler se deben además a que la indentación está más restringida en su deformación en los vértices en el caso de indentaciones piramidales. En el caso de indentadores esféricos, la deformación será simétrica. Sin embargo en los materiales reales, que generalmente tienen un comportamiento elastoplástico, hay que tener en cuenta que estos sufren una recuperación elástica y apilamiento, que son función de su rigidez e índice de endurecimiento respectivamente. Para este tipo de materiales, existe una controversia fuerte sobre si el apilamiento se produce durante el proceso de carga o descarga o en los dos, sobre esto las técnicas de elementos finitos son tal vez las únicas que pueden brindar información.

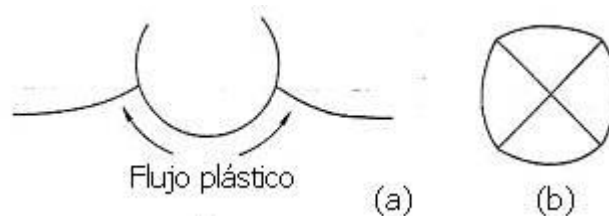


figura 2. 15 Proceso de deformación elastoplástico en materiales endurecidos por deformación, en los cuales la rigidez del material obliga al material a fluir hacia los lados del indentador produciendo apilamiento a) geometría para indentadores esféricos b) geometría Vickers “huella en forma de barril” en la cual el material fluye más fácilmente en las caras de la indentación que en los vértices.

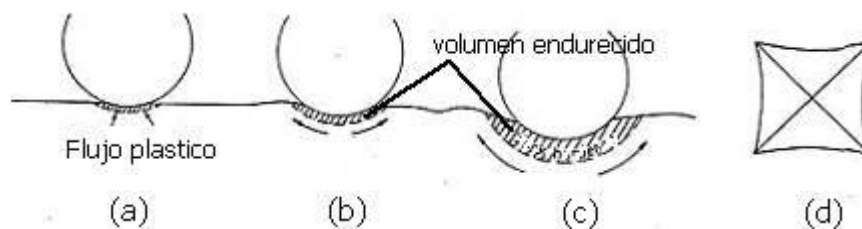


figura 2. 16 Proceso de deformación elastoplástico en materiales recocidos. a) el material se endurece por deformación b) la zona endurecida actúa como una concha que fuerza el flujo del material bajo ella hacia los lados, resultando en el apilamiento lejos de la zona de contacto como se muestra en c, además debido a la poca rigidez del material se presenta el hundimiento. En d) se muestra la geometría final para una indentación Vickers “huella en forma de alfiler”.

Una de las preguntas que surge si la huella no es completamente recta en sus bordes es: ¿Cuál es el área de la huella que hay que medir para determinar el valor de dureza del material? para indentación Vickers el área representativa del contacto en la carga máxima es determinada por los vértices de la indentación de la huella obtenida después de la descarga, ya que estos quedan marcados permanentemente

debido a las restricciones generadas por los esfuerzos. Si se observa con detenimiento la figura 2. 16 se nota que el área de contacto de carga (*bearing area*) se encuentra por debajo de la superficie de referencia, por lo cual el área calculada ópticamente es mayor que la real de contacto.

En la figura 2. 17 se observa algunos casos típicos de indentaciones. A la izquierda se muestra una huella típica de materiales cerámicos con alta rigidez (p. ej cerámicas de SiN) cuyo comportamiento es prácticamente elasto-plástico ideal y podría presentar apilamiento si su índice de endurecimiento fuese bajo, lo cual no ha sido reportado en la literatura. Por otro lado, el aumento de volumen lateral (junto a las aristas) puede ser atribuido en gran parte a la formación de grietas laterales. Además, la recuperación elástica de las caras de la indentación producirá una huella con forma de “alfiler”.

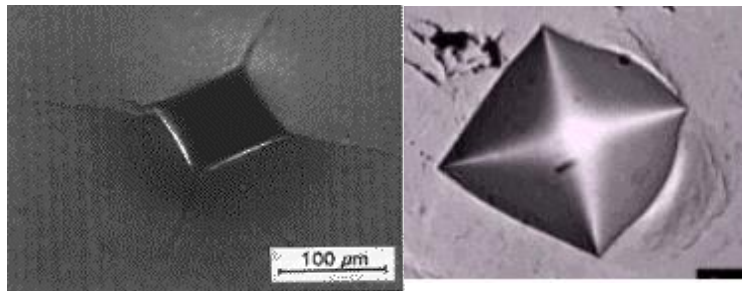


figura 2. 17 a la izquierda geometría de la indentación Vickers en materiales frágiles (SiN) y a la derecha dúctiles (aluminio deformado)

La huella mostrada a la derecha de la figura es típica de materiales con baja rigidez (por ej Al endurecido); en este caso no hay recuperación elástica, pero sí ocurre apilamiento cercano a los bordes de la indentación lo que produce una huella en forma de “barril”.

Estas figuras son interesantes ya que muestran como la geometría de la huella final para un material real (elastoplástico) no se puede predecir fácilmente suponiendo que el material sea muy rígido o muy dúctil; hay otras características de éste como son la capacidad de endurecimiento por deformación, fragilidad, relación E/Y, que juntas determinan la forma del flujo plástico en la zona de contacto y que son difíciles de modelar, por lo cual los elementos finitos han sido de gran ayuda en este asunto.

Conclusión:

Existen diversos modelos que predicen el comportamiento por contacto de cuerpos sólidos, los cuales a pesar de no tener una buena fundamentación física, logran predecir aproximadamente el comportamiento exhibido por los materiales. Sin embargo, queda por entender mejor cual es el efecto real de la recuperación elástica que además está asociada a la rigidez del material. Todo esto produce los fenómenos de apilamiento y hundimiento que hacen que el tamaño de la indentación obtenida en la descarga deba ser cuidadosamente correlacionado con el obtenido durante la aplicación de la carga máxima. Aún así, las propiedades y variables que definen este comportamiento del material parecen estar identificadas: geometría del indentador, módulo de elasticidad, dureza, índice de endurecimiento y límite de fluencia.

3. TÉCNICAS DE INDENTACIÓN

En este capítulo se utilizan algunos de los modelos de contacto del capítulo anterior para explicar el comportamiento de las curvas de profundidad de indentación (nanoindentación). Así como también para explicar el comportamiento de los materiales durante la aplicación de cargas que van desde las consideradas de nanoindentación, hasta las de macroindentación y como de este se puede deducir otras características del material, tanto cualitativamente como cuantitativamente. Se hace énfasis en las principales limitaciones derivadas de estos modelos como también de la instrumentación utilizada.

3.1 Generalidades

La determinación de las propiedades físicas, mecánicas y tribológicas se hace indispensable para predecir el comportamiento del sistema capa/substrato, específicamente: la dureza, el módulo de elasticidad, la tenacidad a la fractura y la adherencia (Li 1998, Pharr 1998, Lawn 1998). Hoy en día una de las principales herramientas utilizadas para este propósito es la instrumentación del ensayo para medir la profundidad de indentación, la cual cuando se usan fuerzas de prueba muy bajas toma el nombre de nanoindentación. Sin embargo, no se dispone de normas estandarizadas que permitan su evaluación debido al tamaño reducido de las capas y a la gran cantidad de variables que afectan el proceso de indentación y la interpretación de sus resultados. Aunque ya se han hecho algunos experimentos a nivel internacional, tendientes a la estandarización de la evaluación del módulo de elasticidad y la dureza de las capas (Lee et al 2003) parece estar lejana la posibilidad de que se produzcan normas para la evaluación de adherencia y tenacidad a la fractura.

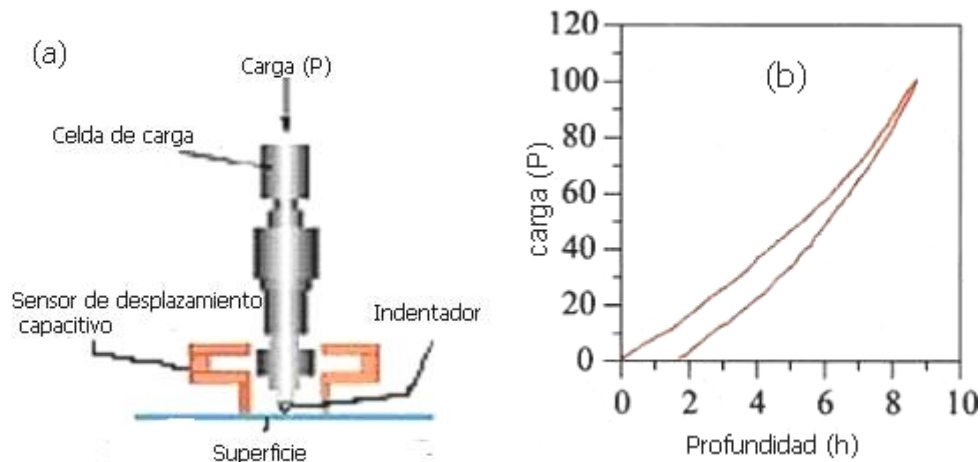


figura 3. 1 a) se muestra los principales componentes de un nanointentador. b) datos que se obtienen como respuesta en esta máquina

El ensayo de nanoindentación, consiste en presionar un indentador sobre la superficie (ver figura 3. 1) y registrar la carga y los desplazamientos tanto durante la aplicación de la carga como en la descarga. La resolución de estos aparatos es de unos 0.5 microneutons [μN] en la carga y 2 nm en los desplazamientos. La curva carga contra desplazamiento permite obtener información valiosa relacionada con la dureza, el módulo de Young y, en algunos casos, con la tenacidad a la fractura y la adhesión de las capas. Además, este ensayo integrado con técnicas acústicas permite determinar el módulo de Poisson y la fricción interna.

La verificación de los resultados de dureza puede realizarse midiendo los valores de las áreas obtenidas después de la descarga, para lo cual en muchos casos se necesita el uso de *TEM* (Doerner 1986) SEM (Oliver 1992) o AFM (Herrman 2000). Utilizando este valor y la carga máxima ($P_{m\acute{a}x}$) se calcula la dureza (H), esto supone que la huella no cambia de tamaño durante la descarga o que se tiene certeza de que al menos las diagonales no lo hacen (ver sección 2.1.5).

Los primeros trabajos sobre la medición de módulo de elasticidad por estas técnicas se hicieron en 1948 por Tabor (Tabor 1948) quien, como ya se mencionó, predijo que la recuperación elástica durante la descarga de una indentación podría ser aprovechada para tal propósito. Más tarde Stiwell (1961) realizó los primeros cálculos en indentadores tipo cónico. En los años 70 investigadores rusos implementaron sensores de desplazamiento y de carga en equipos de microindentación, con lo cual se dio el primer paso hacia la técnica de medida de profundidad de indentación (ver referencias en Pharr 1992). Por otra parte los trabajos de Gane en los años 70 fueron pioneros en la obtención de dureza en materiales metálicos a cargas del orden de los 20 μN . Alrededor de los años ochenta se inició el desarrollo de equipos con capacidad para detectar desplazamientos del orden de los 2nm y aplicar cargas del orden de 1 μN (Newey 1982, Frohlich 1977).

Entre los primeros trabajos aplicados podemos citar los de Loubet (1984,1986), Phetica 1983, Oliver 1986 quienes desarrollaron modelos elásticos semiempíricos utilizando como indentador un prisma de base cuadrada, de acuerdo al modelo propuesto por Sneddon (1965) que supone que el área de contacto permanece constante. Doerner y Nix (1986) utilizaron estos resultados y generaron un modelo más refinado., Posteriormente Oliver y Pharr 1992 (de aquí en adelante denominado *O&P*) buscando mejorar la capacidad de predicción de estos modelos, suponen que el comportamiento de indentadores piramidales se asemeja más al de un paraboloides de revolución y que el área de contacto varía durante la descarga, en consecuencia las curvas de descarga para los tres modelos predicen diferentes alturas de contacto como se ilustra en la figura 3. 2. Todos estos modelos están basados en las teorías de la elasticidad y plasticidad y suponen que el contacto se produce sin apilamiento y que ocurre el fenómeno de hundimiento ("*sink-in*") como se muestra en la figura 3. 3. Los datos obtenidos son como se muestra en la figura 3. 2

Como generalidad, la forma de esta curva durante la carga y la descarga se puede expresar como:

$$P = k(h - b)^m \quad \text{Ecuación (3.1)}$$

en donde b y k son parámetros del ajuste, el exponente m es quien da cuenta del grado de endurecimiento por deformación durante la carga y es igual a 2 para sólidos rígidos plásticos y menor que 2 para cerámicas, mientras que en la descarga m es aproximadamente 1.4 y depende del grado de elasticidad del material y del tipo de indentador.

Por otro lado, a partir de esas curvas se puede obtener el modulo de elasticidad y la altura de contacto h_s , a través de las ecuaciones (ver anexo A1):

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{dP}{dh} \frac{1}{\sqrt{Ac}} \quad \text{Ecuación (3.2)}$$

$$h_s = \xi P \frac{dh}{dP} \quad \text{Ecuación (3.3)}$$

En la cual ξ es una constante que da cuenta de las deformaciones elásticas producidas por distintos tipos de indentador, siendo 1 para un prisma cuadrado, 0.75 para una esfera y 0,72 para un cono.

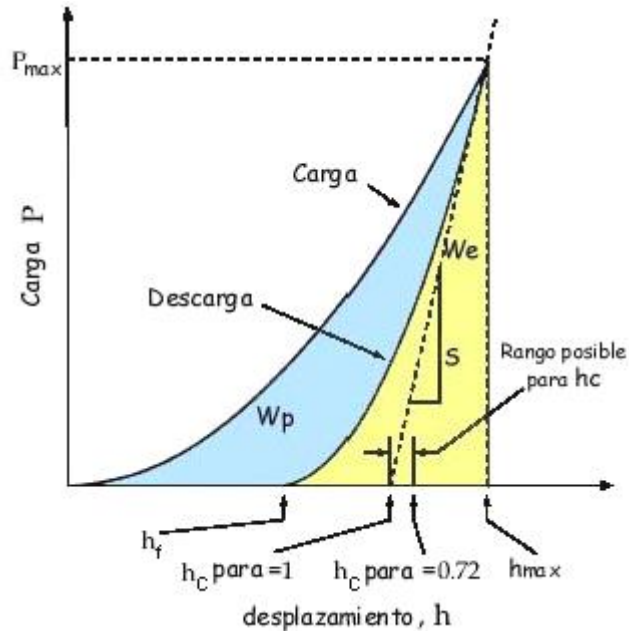


figura 3. 2 Curva de carga - descarga producida en nanoindentación, P_{max} corresponde a la carga máxima, h_{max} a la penetración máxima, h_r a la profundidad final de la huella o profundidad residual, S es la tangente a la curva de descarga y h_c a la profundidad de contacto lograda durante la aplicación de la carga máxima, h_s es la altura por encima de la de contacto con respecto a la superficie de la muestra (ver figura 3. 3), We es el trabajo elástico realizado durante le proceso de indentación, W_p el trabajo plástico.

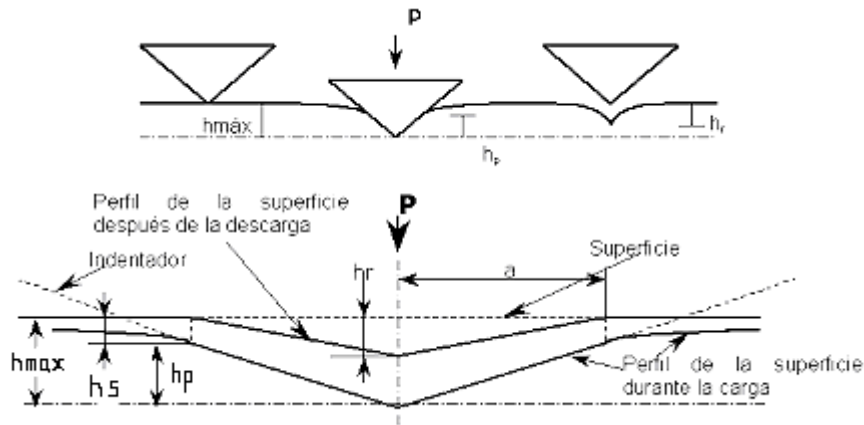


figura 3. 3 Perfil de una huella producida por un cono (antes y después de la aplicación de la carga)

Sin embargo, la respuesta del material a una indentación piramidal no es la misma que la producida por un indentador cónico, debido a la asimetría de los esfuerzos impuesta por los vértices de la pirámide. Además, el comportamiento real de los materiales no es elástico si no elastoplástico. El modelamiento teórico de contacto con indentadores tridimensionales es complicado, por lo que se ha optado por la simulación en *MEF* para determinar la validez de las ecuaciones (3.2) y (3.3). Mediante este método, King (1988) estableció que el comportamiento en

descarga requiere un factor de corrección β , cuyos valores según el tipo de indentador circular, triangular o cuadrado son: 1, 1.034, 1.012 respectivamente, permite inferir que en el caso de indentadores tridimensionales como los Vickers el valor de β sea aproximadamente 0.9671 entonces la ecuación 3.2 queda:

$$E^* = \beta \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{dP}{dh} \frac{1}{\sqrt{A_c}} \quad \text{Ecuación (3.4)}$$

Adicionalmente King comprobó que en efecto el valor ξ no es único, si no dependiente además del tipo de indentador y de la rigidez del material. Según esto, los valores calculados de H y E a través de la técnica de nanoindentación están sometidos a un error sistemático usando las ecuaciones (3.2) y (3.3); sin embargo este error, al menos para los valores de dureza no supera el 10%

Empíricamente Pharr et al (1992),. demostraron que el comportamiento real de un indentador piramidal se asemeja más a un paraboloides de revolución y no a un cónico, ya que los valores empíricos de m (ecuación 3.1) están alrededor de 1.40 para distintos materiales, siendo $m=1$ para cilindros 2 para conos y 1.5 para paraboloides de revolución. Dado que el valor de 1.4 está más próximo al correspondiente a un paraboloides de revolución, se modela la pendiente de descarga con $\xi=0.75$, la ecuación (3.3) queda entonces:

$$h_s = 0.75P \frac{dh}{dP} \quad \text{Ecuación (3.5)}$$

Correcciones adicionales obtenidas a partir de modelamiento de elementos finitos muestran que en muchos casos las ecuaciones 3.1 y 3.2 generan errores sistemáticos debido a que la extrapolación bien sea de un indentador cónico o paraboloides de revolución a indentador piramidal no es estrictamente válida; esas correcciones logran mejorar la precisión de los valores calculados de dureza y módulo de Young (Bolshakov et al 1997), sin embargo no serán tenidas en cuenta ya que existen causas de errores mucho más significativas como se muestra a continuación.

Como ya se mencionó el modelo que se utiliza en las técnicas de nanoindentación solo contempla la posibilidad de “hundimiento” puesto que proviene de un modelo completamente elástico. Sin embargo, el comportamiento de los materiales es elastoplástico (sección 3.1.5) lo que en algunos casos produce apilamiento alrededor del indentador. Bolshakov et al (1997, 1998b) demostraron que este apilamiento depende de H , E , Y , ν , y η (coeficiente de endurecimiento por deformación = $d\sigma/d\varepsilon$), y como se puede deducir de las discusiones del capítulo anterior también depende de B (fragilidad). El apilamiento solo puede ser predicho en dos casos extremos en los que no se tenga fractura y (ver discusión de la figura 2. 17):

- *Cuando el material posee un alto índice de endurecimiento y se tienen valores de E/H bajos se genera indentaciones altamente elásticas y se produce “hundimiento”.*
- *Cuando el material esta completamente endurecido ($\eta=0$) y se tienen valores de E/H alto se genera “apilamiento”*

Modelos de cálculo mediante *MEF* realizados por Bolshakov (1997, 1998), Laursen (1992) y Cay (1995), discuten extensivamente este problema llegando a la conclusión de que el área de contacto es subestimada hasta en un 50% cuando el material presenta apilamiento. En la figura 3. 4 se muestran las predicciones del modelo de Bolshakov para materiales con diversos comportamientos; esas curvas permiten obtener el parámetro h_r/h_m , con el que se puede establecer cuando existe apilamiento a partir de una curva carga – desplazamiento (figura 3. 2). Cuando esta relación es menor de 0.7 no ocurre apilamiento, cuando es igual a 1 hay apilamiento y cuando está entre 0.7 y 1 el comportamiento dependerá de los factores mencionados arriba, especialmente de η .

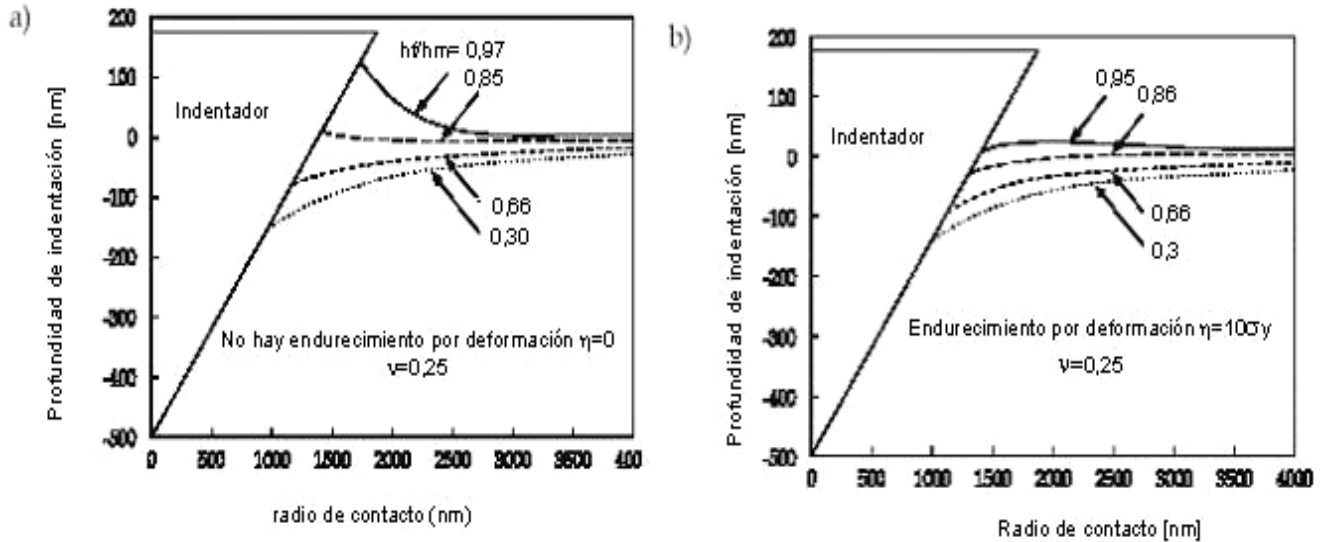


figura 3. 4 Perfiles de contacto de materiales elastoplásticos obtenidos mediante MEF (a) materiales rígidos plásticos ($\eta=0$) (b) comportamiento elastoplástico. En ambos casos se varió γ para observar el comportamiento, (tomada de Bolshakov. 1998)

A juicio del autor todos los factores semiempíricos β y ξ , de las ecuaciones 3.3 y 3.4, influyen en los valores de las propiedades obtenidas por medio de estas ecuaciones; sin embargo, la mayoría de los materiales empleados con fines tecnológicos presentan variables como acabados superficiales, anisotropías y heterogeneidades que hacen que el grado de dispersión en los resultados no permita discernir entre el efecto de estas variables y las constantes β y ξ . Otra de las razones por las que el valor de las constantes escogidas será poco relevante es que durante el proceso de calibración del equipo de nanoindentación, traducido en la función de área del indentador, se incluye nuevas constantes que engloban todas esas imprecisiones derivadas del no conocimiento exacto de las constantes β , ξ . Como se puede concluir de los mismos trabajos de Bolshakov, lo realmente importante es que el material estudiado no presente apilamiento.

El modelo más utilizado para la obtención de H y E es el de *O&P* y es estudiado a continuación.

3.2 Modelo de Oliver y Pharr (*O&P*)

Cuando se somete una superficie plana a la acción de una carga P a través de un indentador de cualquier geometría hasta alcanzar una altura h y se supera el límite elástico del material, se causa una deformación permanente que permite calcular el valor de dureza a partir de la carga máxima $P=P_{max}$ y el área de contacto A_c . Si luego se retira el indentador el material se recupera elásticamente hasta una altura h_r (ver figura 3. 2) (Tabor, 1948). A partir de este momento las ecuaciones de la teoría de Hertz y Sneddon mostradas en la *anexo A3.1* se vuelven válidas ya que

la descarga, según lo discutido en la sección 2.5.2, es elástica con lo que se puede calcular el módulo de elasticidad E y la dureza H .

El método de *O&P* consiste en establecer cual es la función de área del indentador y las contribuciones de la rigidez del equipo, después de haber eliminado factores como las debidas a la profundidad inicial de contacto, a la dilatación térmica y la fluencia a través de un proceso iterativo que involucra las ecuaciones (3.1) a (3.3) para calcular H y E . La aplicación de ciclos de carga-descarga tiene como objetivo eliminar la plasticidad revertida, que consiste en flujo plástico durante la disminución de la carga, en parte debida a esfuerzos residuales y al flujo plástico en el tiempo (fluencia).

Debido a que los desplazamientos involucrados en estos dispositivos son muy pequeños, los mecanismos deben ser diseñados con materiales que posean una buena rigidez y que no sufran grandes dilataciones térmicas, un problema similar al tratado en el diseño de componentes para microscopía de fuerza atómica, *MFA* (Ashby 1992). Es por esto que es prioritario establecer cuales son los desplazamientos debidos a la rigidez no infinita de la máquina (S_o), la dilatación térmica de las componentes (termal drift, TD), y el punto de contacto con la probeta (h_o), ya que el dispositivo no es capaz de aplicar una carga igual a cero sino finita del orden de $P_o = 0.4\mu\text{N}$, además de la rugosidad del material estudiado influye en este valor. Adicionalmente, se debe encontrar con precisión el valor correcto de la pendiente de la curva de descarga o rigidez del sistema (S) ya que de esta depende el cálculo del área de contacto y del modulo de elasticidad.

3.2.1 Dilatación térmica (TD)

Los efectos de TD se pueden evaluar mediante la incorporación de un periodo durante el cual se aplica una carga constante lo más baja posible, debido a que ahí se aíslan los efectos de flujo plástico (fluencia en el tiempo). En este periodo se sigue la evolución del sistema y suponiendo que el TD es constante se puede calcular la pendiente de la regresión lineal de h_i Vs t_i (tiempo transcurrido) llamada TD (nm/s), y que permite corregir los datos de altura h_i a un tiempo t_i según la siguiente ecuación:

$$h_{i(\text{corregido } TD)} = h_i - t_i TD \quad \text{Ecuación (3.6)}$$

3.2.2 Profundidad Inicial (h_o)

Este parámetro es especialmente crítico cuando la superficie presenta una rugosidad alta. El procedimiento es sencillo y consiste en graficar la rigidez de contacto (durante el proceso de carga) dP/dh Vs h , la que producirá una línea recta (según la ecuación A4 apéndice A3.1), sin embargo para el primer punto de contacto se encuentra valores que no se ajustan a la regresión, así que el valor de h_o será aquel que lleva ese punto hacia la línea de regresión.

Otras técnicas consisten en realizar una extrapolación hasta carga cero de la curva h_i Vs P_i ajustada polinomialmente, tomando para esto el 10 % de los datos con respecto a P_{max} (ISO/DIS 14557-1-3), también existen técnicas suponiendo contacto inicial puramente elástico (Fischer-Cripps 2000).

3.2.3 Pendiente de la curva durante la descarga

Una de las ventajas del método de *O&P* es que permite calcular la pendiente de la descarga de manera mucho más precisa que otros métodos como el de Doerner y Nix. Esto se debe a que realmente el comportamiento en descarga se ajusta al polinomio de la ecuación (3.1) en el que m es igual a 1.4 aproximadamente, lo que significa que el área de contacto varía durante la descarga o lo que es lo mismo la rigidez de contacto $S = dP/dh$ no es constante, por lo tanto esta debe ser calculada en el punto de carga máxima.

Según estos autores, si se hace una regresión logarítmica para los datos de la descarga se hallan los valores de k y m , derivando esta expresión y evaluándola en P_{max} , h_{max} se obtiene el valor de dP/dh . La cantidad de datos utilizados (i.e el porcentaje de la curva de descarga utilizada) no modifica el valor de S , sin embargo algunos autores recomiendan el uso del 80% de los datos (Herrmann 2000), probablemente debido a la mayor dispersión de estos a medida que se produce la descarga (Oliver et al 1986).

Sin embargo, en los equipos en los que no se tiene la posibilidad de implementar varios ciclos de carga-descarga es conveniente utilizar solo una parte inicial de la curva de descarga. Esto según lo demostraron *O&P* produce mayor precisión en la determinación de la rigidez del sistema, obteniéndose valores cercanos a los del método propuesto por ellos.

Derivando la ecuación (3.1) se obtiene la rigidez de contacto, que expresa la rigidez total del sistema:

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h_{max}} = km(h_{max} - b)^{m-1} \quad \text{Ecuación (3.7)}$$

3.2.4 Rigidez de la máquina (S_0) y Corrección de la geometría del indentador

En todas las deducciones se asume una geometría perfecta del indentador, sin embargo es necesario tener en cuenta las imperfecciones generadas en el proceso de fabricación de estos. En el caso de indentadores piramidales se producen redondeos en el vértice y pequeñas desviaciones del ángulo entre las caras; en el caso de esferas el radio de curvatura no es constante. Por esto entre más pequeña sea la indentación mayores serán las diferencias entre el área calculada según la ecuación (3.4) para un indentador perfecto y la obtenida en el ensayo. Por lo tanto, es primordial conocer la geometría exacta del indentador ya que ésta, además de modificar los valores de dureza, influye en el valor de la rigidez del contacto.

Para caracterizar la geometría del indentador hay varias técnicas disponibles. La primera y más obvia es el uso de técnicas de microscopía, entre las que se encuentran el uso de *MFA* (Antunes 2002, Herrmann 2000), la realización de replicas de las huellas para usar *MET* y determinar la relación entre la profundidad y el área de contacto (Doerner 1986) y la utilización de técnicas de *MO* en materiales blandos en los que se pueda obtener huellas grandes a bajas cargas (Franco Jr 2002).

La segunda es la propuesta por *O&P*, mencionada en la sección 3.2, que determina al mismo tiempo la rigidez de contacto y la función de área del indentador. A partir de esta metodología, que se estudia a continuación, se han derivado otras técnicas combinadas con las de microscopía (Franco Jr 2002). Para tal fin es necesario tener en cuenta la rigidez del sistema S , en la cual intervienen tanto la rigidez de la máquina como de la probeta. Por conveniencia se utiliza el inverso de S , *rigidez inversa*, que se representa por el símbolo C (del inglés compliance) y que tiene dos componentes: C_f , relacionada con la máquina y C_s relacionada con la probeta, modeladas como dos resortes en serie:

$$\frac{dh}{dP} = \frac{1}{S} = C = C_f + C_s \quad \text{Ecuación (3.8)}$$

El procedimiento consiste en hacer dos ensayos aplicando cargas altas en un material blando y con propiedades elásticas conocidas (p. Ej aluminio recocido o tungsteno). De estos ensayos se obtienen los datos de entrada (P_i, h_i), que deben ser corregidos por TD, h_o , a partir de los cuales se calcula la rigidez de contacto S según la ecuación (3.8).

Con este valor se calcula la altura de contacto:

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - 0.72 \frac{P_{m\acute{a}x}}{S} \quad \text{Ecuación (3.9)}$$

y se hace un primer estimativo del área de contacto suponiendo que la geometría es perfecta:

$$A_c = 24.5hc^2 \quad \text{Ecuación (3.10)}$$

Según el modelo de “resortes en serie” para la rigidez del sistema la ecuación (3.4) se puede expresar así:

$$A_c = \beta \frac{\pi}{4E_r^2 (C - C_f)^2} \quad \text{Ecuación (3.11)}$$

una regresión lineal de C Vs $1/\sqrt{A_c}$ producirá una línea recta cuyo intersepto dará el valor de C_f .

El paso siguiente es tomar datos de varios ensayos con distintas cargas los cuales junto con el valor de C_f hallado en el paso anterior y utilizando la ecuación (3.10) permiten obtener un conjunto de datos $[A_{c_i}, h_{c_i}]$ que pueden ser ajustados según la ecuación (3.12):

$$A_c(h_c)_i \approx 24,5h_{c_i}^2 + A_1h_{c_i} + A_2h_{c_i}^{1/2} + \dots + A_8h_{c_i}^{1/128} \quad \text{Ecuación (3.12)}$$

Una vez halladas esas constantes se tiene la función de área, en la cual se deben sustituir de nuevo los datos de h_c y repetir de nuevo el proceso a partir de la ecuación 3.13 hasta obtener convergencia de los valores de C_f y E . Después se debe verificar la función para cargas pequeñas, para lo cual se acostumbra utilizar vidrio o silice fundida como material de referencia ya que proveen mediciones precisas de rigidez en profundidades pequeñas. En lo posible se ha de crear una sola función de área tanto para cargas bajas como altas. Según lo demostró Herrmann (2001) es preferible utilizar la siguiente relación en lugar de la ecuación (3.12)

$$A = a \left[\frac{hc - b}{h \max} \right]^c \quad \text{Ecuación (3.13)}$$

En las que a, b, c, son parámetros de ajuste.

El método de *O&P* ha sido probado exitosamente por varios autores con buenos resultados, sin embargo en algunas ocasiones este no converge (Seitzman 1998). Existen otros métodos como el lineal que será detallado en el capítulo 6.2

3.3 Modelo de contacto elastoplástico para indentadores Vickers (Modelo de Loubet 1986)

El modelo de *O&P* no tiene en cuenta los desplazamientos plásticos, deficiencia que ha sido tomada en cuenta por Loubet et al (1986) (Ver anexo B3), modelo del que se muestran los resultados más relevantes.

Durante la aplicación de la carga el comportamiento se puede modelar como:

$$P = Kh_{ep}^m \quad \text{Ecuación (3.14)}$$

$$h^2 = (P/E^*) \left[\Phi \left(\frac{E^*}{H} \right)^{1/2} + \Psi \left(\frac{H}{E^*} \right)^{1/2} \right]^2 \quad \text{Ecuación (3.15)}$$

En la que Φ e Ψ son parámetros de ajuste, que teóricamente valen 0.2020 y 0.8862.

Nótese que un gráfico de P Vs h^2 , suponiendo que el material tiene un módulo de elasticidad y dureza constantes, generará una línea recta. En el caso de materiales con capas superficiales como óxidos o recubrimientos, que tienden a agrietarse, las propiedades cambian continuamente con la profundidad alcanzada, entonces el gráfico P Vs h^2 no es una línea recta. Esto permite obtener información del límite hasta donde domina la capa o cuándo empieza a ser importante el substrato, esto será detallado en la siguiente sección. Esta ecuación también muestra a las propiedades fundamentales E y H como controladoras, no sólo de la rigidez del sistema, si no que son de utilidad para predecir el comportamiento del material sometido a procesos de desgaste (Quinn 1997, Leyland 2000).

3.4 Interpretación de las curvas carga contra profundidad (nanoindentación) con indentadores piramidales y patrones de agrietamiento en ensayos de indentación.

Además de los valores de E y H obtenidos de las curvas P Vs h , hay otros parámetros e información cuantitativa que puede ser obtenida de estas:

La relación hr/ht , cuya interpretación ya fue discutida, H_u “dureza universal” que es la dureza calculada sin sustraer los desplazamientos elásticos, que es de importancia en el control de la profundidad máxima para materiales con dureza mayor a 60 GPa (Musil 2002), trabajo elástico (We) y trabajo plástico (Wp) (ver figura 3. 2), este último puede ser directamente relacionado con la dureza (ver sección 2.5 ecuación 2.24). Durante el proceso de indentación se puede calcular la tenacidad a la fractura del material y de la intercara mediante la medición de energías asociadas a

estos procesos que son detallados más adelante. La tenacidad a la fractura K_C , es una propiedad del material que nos dice que tan capaz es el material de impedir la propagación de una grieta.

Las respuestas a la indentación de diferentes sistemas capa-sustrato, son variadas, más aun cuando se presentan procesos de fractura. En tal caso se deben conocer los patrones de agrietamiento y delaminación para poder entender el comportamiento de estos materiales a medida que el indentador penetra en el sistema. A continuación se mostrarán algunos de los comportamientos más generales durante los procesos de nanoindentación, acompañados de la descripción del agrietamiento y delaminación y su influencia en las curvas:

- P Vs h^2 , de aquí en adelante es llamada curva L en honor a Loubet
- P Vs h , de aquí en adelante llamada curva D ya que D representa los desplazamientos y
- Hc Vs β , de aquí en adelante llamada curva RID de las siglas R relative, I indentation, D displacement), definiéndose a Hc como la dureza del sistema capa sustrato (dureza compuesta) y β la penetración relativa del indentador (h/t). Hc corresponderá a la dureza de la capa (H_f) cuando no hay influencia del sustrato (para valores de β pequeños) y corresponderá a la dureza del sustrato (H_s) cuando las profundidades alcanzadas por el penetrador son altas (β grande) y ya no hay influencia de la capa.

La figura 3. 5 presenta una curva RID que muestra el comportamiento general de los procesos de indentación a medida que se aumenta la carga aquí solo se estudia en detalle el caso de recubrimientos duros y frágiles sobre sustratos blandos. El contacto inicialmente es puramente elástico, hasta alcanzar la presión de fluencia de la capa; la zona deformada plásticamente crece y, dependiendo de la rigidez (E/H) tanto de la capa como del sustrato, este último empezará a fluir para valores de h de entre 7% y 35% del espesor de la capa (Cay 1995), por lo que hasta este punto, la curva L mostrada en la figura 3. 6 será una línea recta que corresponde a la zona Ia de la curva R . En esta región solo se evalúan propiedades de la capa.

Pasado este límite, la curva L mostrada en la figura 3. 6b presenta un punto de inflexión debido a que el sustrato comienza a influir en la respuesta del sistema (Tc/s), esto corresponde a la zona Ib de la curva R . Solamente hasta que el comportamiento corresponda exclusivamente al sustrato, la curva L volverá a ser una línea recta (Ts/s). Por otro lado la curva D mostrada en la figura 3. 6a no es muy sensible para detectar la región de dominio de capa o sustrato.

Cuando se alcanza la carga crítica de fractura (del orden de 250 mN) para indentadores Vickers (Hagan 1979) y de 2mN para indentadores tipo esquina de cubo (Pharr 1998) la capa empieza a agrietarse. El patrón generado depende tanto de la geometría del indentador como de las propiedades (K_C , E/H) de cada una de los componentes del sistema (Lawn 1975) o sea sustrato, intercara y capa, así como también, de los esfuerzos residuales y del grado de apilamiento producido. Algunos tipos de agrietamiento son mostrados como desplazamiento súbitos en las curvas D (indicado por el punto P1 en la figura 3. 6), que pueden corresponder a los patrones mostrados en las figuras 3.5 b y c.

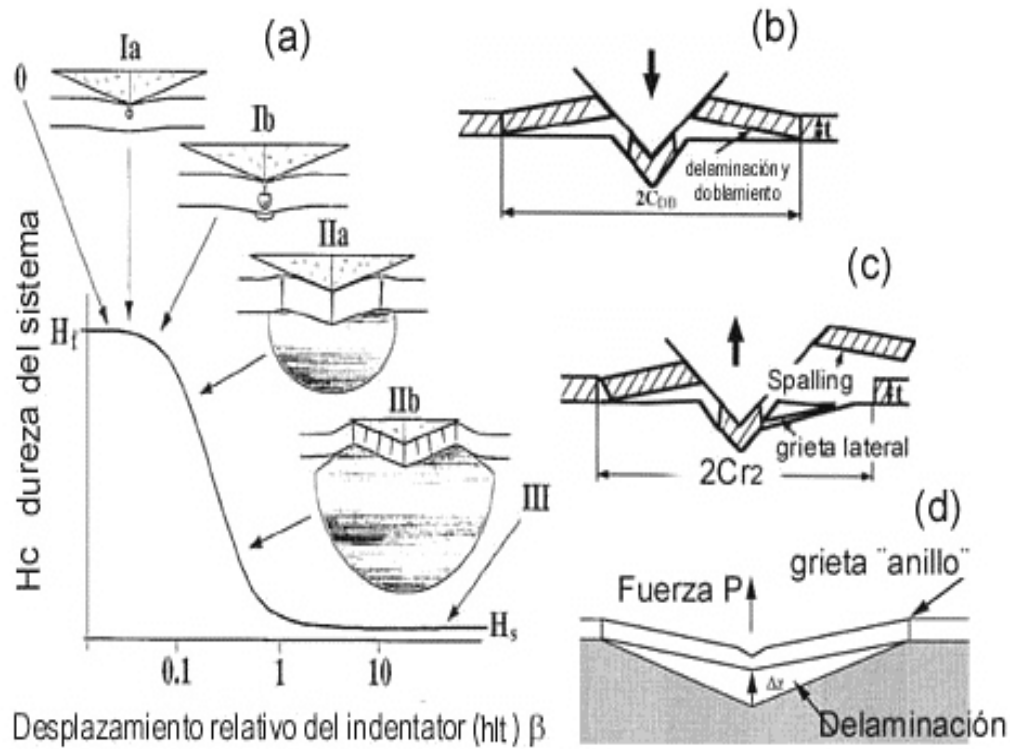


figura 3. 5 (a) Comportamiento de la curva RID durante el proceso de indentación, en la que se muestra como el valor de la dureza obtenida del sistema pasa de ser el de la capa H_f (zona Ia) a sustrato H_s , (zona III), nótese que en la zona Ia solo se tiene deformación plástica de la capa, mientras que en la zona Ib ya hay deformación plástica del sustrato. En la zona IIa se producen los procesos de agrietamiento y de hundimiento o apilamiento del sustrato. En la figura (b) se muestra un posible agrietamiento tipo anillo (en la zona II) que atraviesa la capa y que además está acompañado de delaminación.. la figura (c) muestra un posible agrietamiento acompañado de "spalling" durante la descarga. La figura (d) muestra una posible delaminación de la capa durante la descarga, que empuja al indetador hacia arriba con una fuerza P

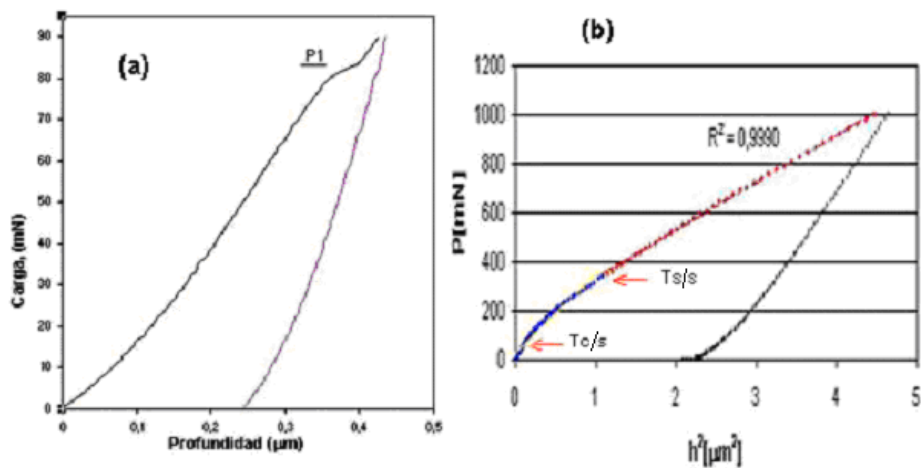


figura 3. 6 a) gráfico P Vs h (Curva D), el punto P1 muestra el desplazamiento súbito del indentador, asociado a agrietamiento en la capa "pop-in" b) gráfica P Vs h^2 (Curva L), las flechas muestran los puntos de inflexión en donde empiezan a ser importantes las contribuciones del sustrato y o agrietamiento (T_c/s) y donde comienza el dominio del sustrato (T_s/s)

En la figura 3. 7 se muestra un resumen de los patrones de agrietamiento comúnmente reportados en la literatura durante los ensayos de indentación Vickers en capas duras sobre sustratos blandos.

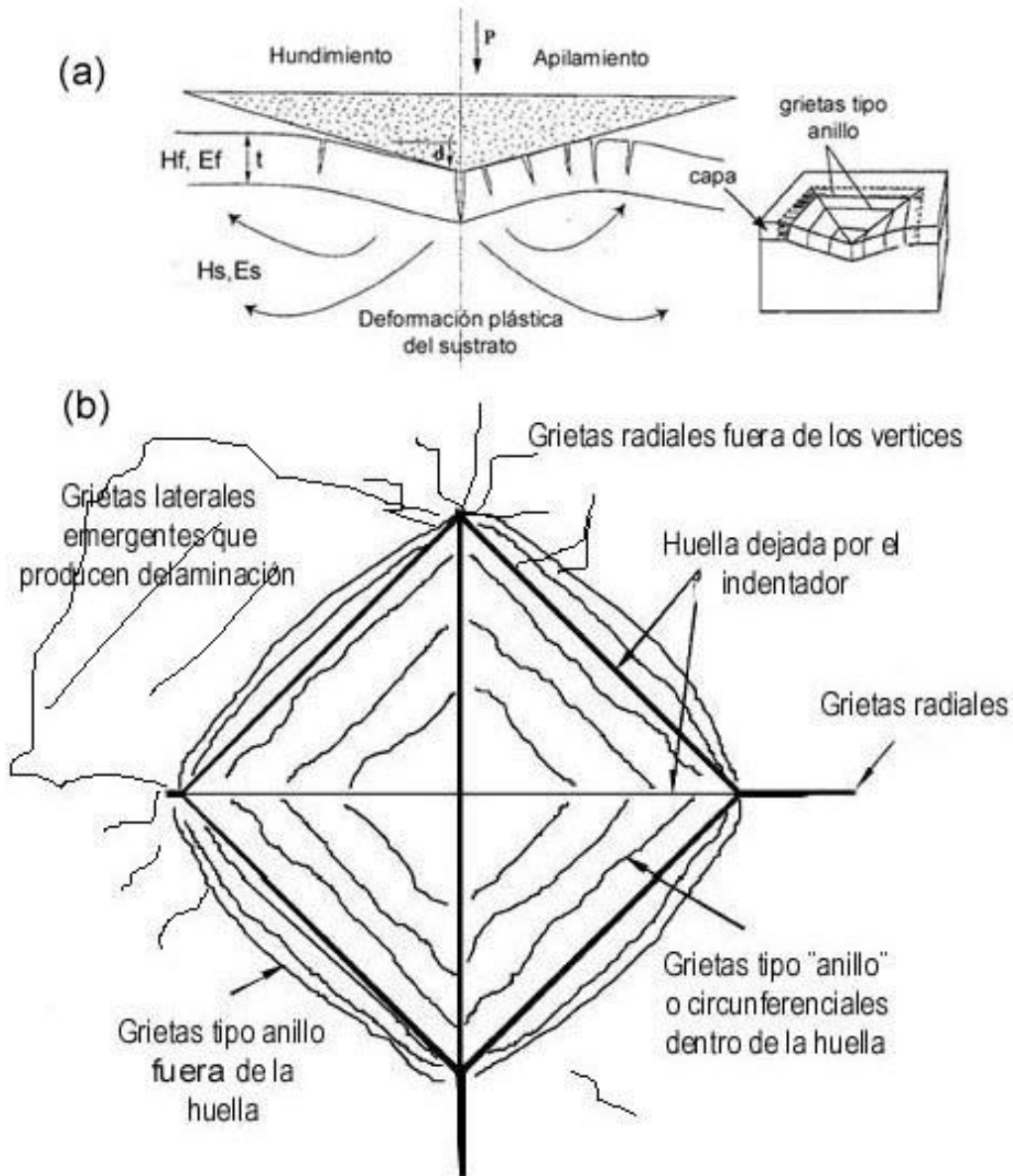


figura 3. 7 Algunos tipos de grietas producidos durante los procesos de indentación con indentadores tipo pirámide, .La figura a corresponde a la formación de grietas tipo anillo, y se muestra la diferencia en los patrones dependiendo de la cantidad de apilamiento en el sustrato La figura b muestra una vista en planta de los patrones de grietas reportados hasta ahora en la literatura

Si no se presenta apilamiento del sustrato, la capa se flexa junto con este, hasta alcanzar un valor de energía crítica en el que se producen las primeras grietas, estas se nuclean en sitios en donde las condiciones de energía sean favorables (Hagan 1979), o puede acontecer que las grietas ya estén en el material y solo tengan que propagarse (Lawn 1975). En el caso de indentadores piramidales, generalmente ocurren grietas tipo "anillo" dentro de la huella como las que se muestran en la figura 3.7. Estas se propagan por la acción de esfuerzos de tracción y es probable

que sigan las direcciones principales de estos esfuerzos; dependiendo del desajuste entre la capa y el sustrato se pueden producir grietas asociadas a procesos de delaminación.

La generación de grietas es explicada, entre otras razones, por la distribución de esfuerzos cuyo modelamiento en un sistema capa sustrato es un problema más complejo que para materiales en masa. Sin embargo, existen algunos modelos teóricos que aun con muchas idealizaciones, como el de Chechenin (1997), o el de Kim (2003), logran dar una idea de la distribución de esfuerzos en la capa y en el sustrato. Esos modelos son bastante complejos y aquí se opta por mostrar en las figuras 3.8 y 3.9 los resultados de modelamientos por elementos finitos de los trabajos de Souza R. M. (2001 a,b)

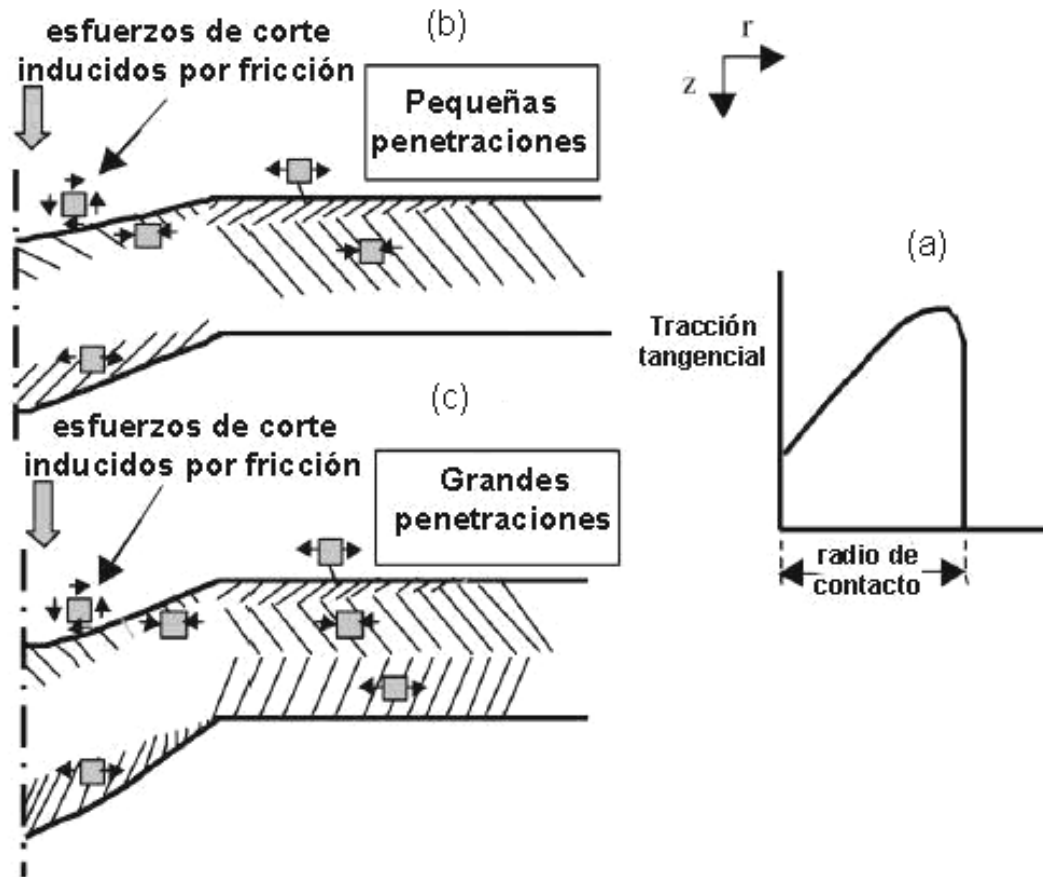


figura 3. 8 Distribución de esfuerzos en contacto de capas sobre sustrato blando, resultados de MEF para indentación Rockwell C. a) Variación de la tensión tangencial desde el centro del indentador hasta el borde. b) Distribución de esfuerzos radiales durante la aplicación de carga para cargas pequeñas y c) para cargas altas. (after Bhowmick S. 2003)

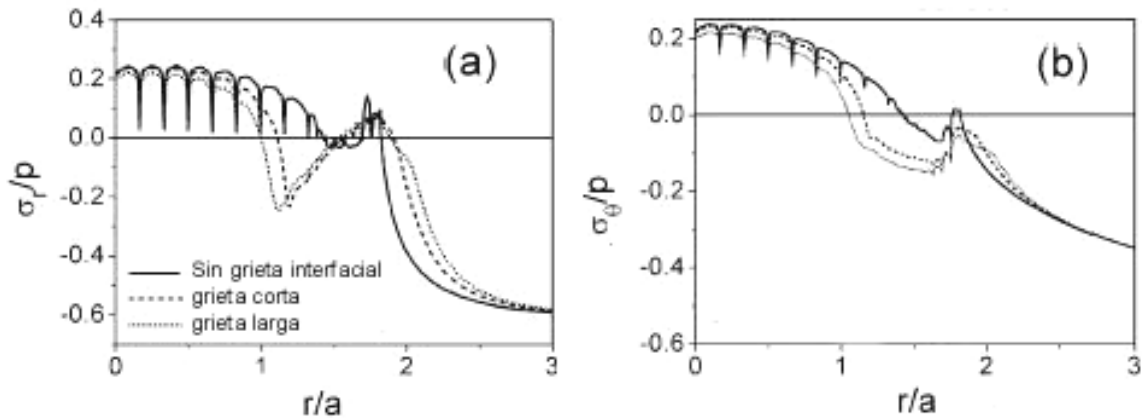


figura 3. 9 Gráficos de esfuerzos normalizados por la presión p contra distancia “ r ” normalizada por el radio de contacto “ a ” calculados después de la descarga del mismo sistema de la figura 3. 8: a) radiales-elásticos σ_r b) “hoop stress” o esfuerzos tipo anillo $\sigma_{\theta} = \sigma_{22}$. Se muestra el efecto de la delaminación en el valor de los esfuerzos (ver detalles en Souza R. 2001).

Una de las ventajas del MEF es que el permite incluir procesos de agrietamiento y delaminación que influyen mucho en los valores de los esfuerzos. Las figuras 3.8 y 3.9 dan una idea de los campos de esfuerzos producidos por cuerpos piramidales, cuyos aspectos más relevantes son:

- Con relación a la capa, en los procesos de carga y descarga los esfuerzos radiales son los responsables de las grietas tipo anillo; por otro lado los esfuerzos tipo anillo explican la presencia de las grietas radiales observadas en la figura 3. 7.
- Ya en la intercara capa-sustrato los esfuerzos se modifican con respecto al caso Hertziano simple, ya que se tienen zonas de tensión y no de compresión como se muestra en la figura 2. 5 que producen delaminación y agrietamiento.
- Durante la descarga se incrementan los valores de los esfuerzos radiales y tipo anillo, aumentando la posibilidad de fractura durante este periodo, particularmente en la zona cercana al vértice de contacto, lo que esta en correspondencia por lo hallado por Perrot (1978) para contacto elastoplástico de materiales en volumen.

Salvo para el caso en donde no se presenta agrietamiento, los procesos de deformación una vez sobrepasado el limite elástico no han sido muy estudiados. Como ya se discutió (sección 3.1), los trabajos de Bolshakov et al, predicen apilamiento en algunos casos, típicamente para materiales metálicos, lo que introduce deformaciones en la capa que generan fracturas asociadas a esfuerzos de tensión y compresión lateral. Existen otros tipos de grietas como las laterales que son discutidas en el capítulo 6.

La propagación de las grietas puede ser explicada por la distribución de esfuerzos en la capa. La curva D permite detectar algunos tipos de estas, como por ejemplo la propagación espontánea “pop-in”. Esto se debe a que la capa dependiendo de la extensión de la fractura contribuirá poco a la rigidez del sistema, permitiendo que el indentador penetre más fácilmente. Al aumentar la carga, nuevas áreas de la capa entran en contacto con el indentador aportando a la rigidez del sistema, esto producirá nuevos “escalones” en las curvas D como se muestra en el capítulo 6.

Aumentos posteriores de la carga producen grietas tipo radiales, cuya nucleación en el caso de materiales en volumen se da en el vértice de la indentación o se propagan a partir de grietas preexistentes en esa zona; un estudio más detallado de esto se puede ver en Meza J. M (2001). Sin embargo, en el caso de sistemas capa-sustrato los esfuerzos son modificados respecto de los generados en indentaciones en materiales en volumen, lo que da la posibilidad de que estas grietas se produzcan en otros lugares. Más aún, existe la posibilidad de que no se produzcan grietas radiales, debido a que algunos sistemas capa-sustrato son lo suficientemente tenaces y es más favorable para ellos por ejemplo sufrir delaminación. Los indentadores tipo esquina de cubo y Bercovick, probablemente también facilitan la generación de grietas radiales, debido a que estos indentadores generan una mayor concentración de esfuerzos en los vértices (Pharr 1998). Todos estos eventos suceden entre la zona *Ib* y *III* de la curva *RID*. Por otro lado las curvas *D* no son capaces de detectar el agrietamiento radial, debido a que su propagación se da perpendicular a la medición de la profundidad indentación.

Los procesos de delaminación que se muestran en la figura 3.5 son complejos pues dependen tanto de la unión química entre la capa y sustrato como de la unión mecánica (Rodrigo 2002). Sin embargo desde el punto de vista de la mecánica de la fractura se supone que la delaminación se produce por la propagación de una grieta lateral durante la descarga (Chiang 1981), esta grieta se nuclea idealmente en la zona de transición elastoplástica y se propaga de manera paralela a la superficie (ver sección 2.4 figura 2. 13), esta también se puede nuclear en un sitio en donde haya algún defecto. La intercara capa- sustrato será propicia, tanto para la generación como propagación de este tipo de grieta, finalmente la grieta sale a la superficie y produce lo que se conoce como “*spalling*”; mostrado en la figura 3. 7, que en algunos casos permite la medición de K_{IC}^{INT} (Chiang 1982). En otros casos se ha demostrado que la capa sufre delaminación durante el proceso de carga como el mostrado en la figura 3. 4 b, particularmente cuando la capa es presionada por esfuerzos laterales de un sustrato que se está apilando (Li X 1997).

En algunos materiales multicapa, se ha comprobado que la delaminación se produce, no en la intercara si no en la misma capa, esto se debe a la presencia de defectos entre estas capas (Carvalho 2001). Estos fenómenos de delaminación en algunos casos empujan al indentador de una manera violenta provocándole una rápida retracción; la corroboración de si la delaminación se produjo en la intercara o dentro de la capa solo se puede hacer a través de MEB-acústico (Hainsworth 1998) o MEB-térmico (Lawn 1998) o por seccionamiento de la muestra (Carvalho 2001), técnicas costosas o complejas de implementar.

En el caso que ocurra apilamiento del sustrato se generan otro tipo de grietas, asociadas a la flexión provocada por el apilamiento, aunque aparentemente son del mismo tipo que las vistas arriba denominadas “anillo” estas se producen tanto dentro como afuera de la zona de contacto, este tipo de grietas es mostrado en la figura 3. 7

Una anotación final con respecto a los patrones de delaminación es que la zona delaminada generalmente estará limitada por una grieta tipo anillo que haya atravesado la capa como se muestra en la figura 3. 5d, sin embargo la grieta podría estar propagada en la intercara y esto es difícil de detectar.

3.5 Algunos modelos para la medición de K_{IC} y K_{IC}^{INT} en sistemas capa sustrato.

3.5.1 Medición de K_{IC}

Modelo de Lawn, Evans, Marshal (LEM)

Según Lawn et al (modelo LEM) el patrón de grietas radiales (ver figura 2. 13) puede correlacionarse con la carga aplicada, geometría del indentador y la rigidez del material

$$K_{IC} = 0.014 \left(\frac{E}{H} \right)^{0.5} \frac{P}{C^{3/2}} \quad \text{Ecuación (3.16)}$$

Una revisión más detallada de este modelo se pueden encontrar en Meza J (2001), aquí basta decir que se requiere obtener un buen patrón y no deben existir esfuerzos residuales, de ser así el modelo deberá ser modificado. En el caso de capas las mediciones se deben realizar sin la influencia del sustrato, lo que generalmente es difícil, ya que las cargas críticas para grietas se alcanzan para valores RID mayores a 0.1. Sin embargo, algunos autores como Pharr (1998) han tenido éxito con la aplicación del modelo.

Modelo Li

Li (1997) modeló el fenómeno de “pop-in” en capas cerámicas, debido a la propagación espontánea de grietas. A partir de una curva D “idealizada” como la figura 3. 10 se puede calcular G (taza de liberación de energía mecánica). Si el material no se agrieta la curva D debe seguir la trayectoria OB , así que el área bajo la línea OBF corresponde a la energía total almacenada. Sin embargo, cuando se produce “pop in” la trayectoria es OAC ; la diferencia entre estas dos energías (área ABC) es la energía U asociada a la propagación de la grieta;

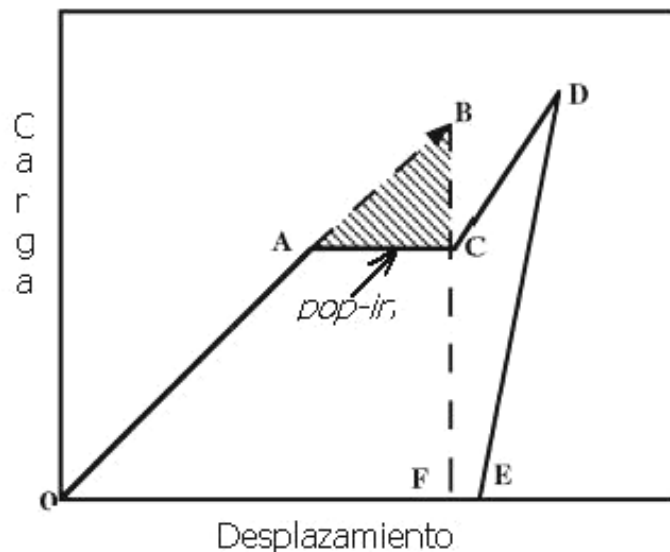


figura 3. 10 Curva idealizada P Vs h en la que se muestra un “pop-in” producido por la propagación de grietas, el área sombreada corresponde a la tasa de liberación de energía G .

Según Li et al (1997) el valor de K_{IC} de la capa se puede calcular fácilmente a través de la definición de la rapidez de liberación de energía por unidad de área (Lawn 1993):

$$G = \left(\frac{1}{2\pi C_R} \right) \frac{dU}{dC} \quad \text{Ecuación (3.17)}$$

Para la que C_R se muestra en la figura 3. 5 ($2\pi C_R$ corresponde a la longitud en el plano de la grieta) y C es la longitud de la grieta tipo anillo dentro de la capa. Aplicando el criterio de Griffith para la propagación de una grieta (Lawn 1993)

$$\frac{K^2(1-\nu^2)}{E} = 2\Gamma = G \quad \text{Ecuación(3.18)}$$

Se obtiene:

$$K_{IC} = \left[\left(\frac{E}{(1-\nu^2)2\pi C_R} \right) \left(\frac{U}{t} \right) \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación (3.19)}$$

Una de las suposiciones importantes de este modelo es que la distribución de los esfuerzos residuales en la capa es uniforme y que cuando se produce la propagación espontánea, la magnitud de los esfuerzos residuales compresivos y de tensión es la misma, lo que significa que este los esfuerzos residuales no tienen influencia en las mediciones de K_{IC} .

3.5.2 Medición de la tenacidad a la fractura de la intercara K_{IC}^{INT}

Antes de hacer una revisión sobre los modelos para la evaluación de la tenacidad a la fractura de la intercara, conviene discutir un poco sobre el significado de la adherencia, ya que K_{IC}^{INT} está relacionada con este concepto.

La adherencia de una capa a un sustrato se puede definir como la capacidad de la capa de soportar esfuerzos de cualquier tipo, sin que esta deje de estar unida física o químicamente al sustrato. La unión física se considera como una unión mecánica promovida por las asperezas (rugosidad) del sistema, mientras que la química se considera una unión dada por fuerzas de enlace de cualquier tipo (Van der Walls, iónicas, o covalentes). Lo ideal es que se presente un balance entre estos dos tipos de unión, ya que un exceso de rugosidad, producirá zonas que no están en contacto, mientras que una unión química que resulte en grandes deformaciones de la red atómica o provenga de fuerzas débiles no será óptima, mientras que una que provenga de fenómenos difusivos, generará transiciones paulatinas en la superficie lo que producirá una buena adherencia.

Existen varios factores que determinan la calidad de la adherencia, entre los que se encuentran la limpieza del sustrato antes y durante el proceso de deposición, el proceso de deposición mismo que involucra muchas variables, entre las más importantes la temperatura del sustrato. Esto último determina las características de la capa a nivel morfológico, es decir si crece en forma columnar o granularmente, que a su vez están asociadas con la porosidad obtenida en la capa, el nivel y tipo de esfuerzos residuales. Una buena revisión sobre esto se encuentra en Franco Jr.

(2003). Todos estos factores controlarán las fallas cohesivas, que por definición son fallas al interior del material y adhesivas en la intercara de dos materiales. Una de las técnicas empleadas para la determinación de la adherencia es la de indentación con punta *Rockwell C*, que es empleada en éste trabajo para este propósito.

La morfología del crecimiento de las grietas en la intercara ya fue descrita en la sección 3.4, Chiang (1982) logró predecir el crecimiento de éstas en función de algunas propiedades del material y de la configuración del sistema, con lo cual obtuvo una relación del tamaño de estas con la tenacidad a la fractura de la intercara. Aquí se presentan los aspectos más importantes tratados por este autor para el caso del crecimiento de estas grietas laterales en sistemas revestidos.

El modelo utilizado es el mismo de Obreimoff's para la propagación de una grieta en mica debida a la introducción de una cuña que proporciona la fuerza motora (ver por ejemplo Lawn 1993 pp. 9); las diferencias están en que en el caso de las grietas laterales, la fuerza se debe a esfuerzos residuales que están en la dirección perpendicular a la superficie del material (ver por ejemplo McColm 1990 pp. 161), así como también que la grieta siempre se mantiene a una distancia h de la superficie ya que la intercara es la zona más propensa para que esto suceda.

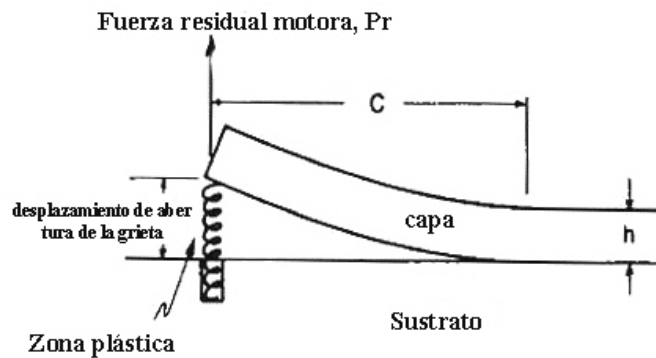


Figura 3. 11 Esquema del modelo de indentación indicando la fuerza residual asociada con la zona plástica que actúa como fuerza motora para el crecimiento de una grieta lateral.

Según Chiang (1984) el valor de K_{IC} para la intercara es:

$$K_{IC}^{INT} = 6.04 * 10^{-8} \left[\frac{t^{3/4} H^{1/4}}{C''} \left[1 - \frac{P^*}{P} \right]^{0.5} P^{1/4} \right]^2 \quad \text{Ecuación (3.20)}$$

En la que P^* es la carga crítica para el análisis (no para generar las grietas) y se obtiene mediante un gráfico de $P_{máx}$ contra la longitud de las grietas medidas como el mostrado en la figura 3. 12, H_v es la dureza Vickers, P la carga máxima aplicada y C la longitud de la grieta lateral medida a partir del vértice de la indentación, como se muestra en la figura 3.11, ya que se supone que el diámetro de la zona plástica es muy próximo a la diagonal de la indentación (Jonson K 1984) y es allí en donde se comienza a propagar esta grieta.

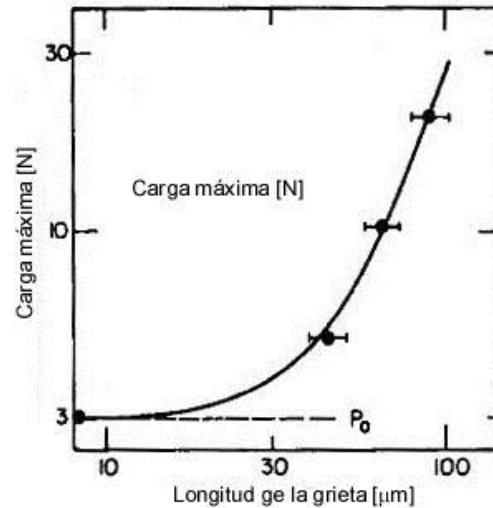


figura 3. 12 Dependencia de la longitud de una grieta lateral con la carga máxima aplicada, de la que se puede obtener P_0 .

Dos comentarios finales que merece este modelo:

Como cualquier otro basado en los modelos LEM incluye constantes de calibración que como es sabido no siempre son las mas adecuadas para todos los materiales (Meza J M 2001).

La secuencia de eventos que ocurren en algunos casos produce este tipo de grietas laterales durante el proceso de carga en donde el modelo no sería válido. Para determinar esto se deben utilizar técnicas de emisión acústica y análisis de las curvas L .

3.5.3 Medición de la resistencia a la fractura de todo el sistema

Como ya se comentó en la sección 3.5 las curvas de D contienen información sobre el trabajo realizado durante el proceso de indentación, que incluye tanto procesos de agrietamiento como de deformación plástica. Esto plantea una nueva forma de enfocar el concepto de dureza de los cuerpos, particularmente de aquellos que sufren agrietamiento, pues, bien es sabido que hay una dependencia entre las propiedades de fractura y la dureza (Evans 1976), sin embargo no se ha estudiado el efecto inverso, o sea la influencia del agrietamiento en los valores de la dureza obtenida (Quinn 1997).

Así que si se logra obtener un modelo que prediga los valores de dureza medidos y que incluya los procesos de deformación plástica y de agrietamiento, tanto en la superficie como en el sustrato, se podrán hallar parámetros útiles para ser empleados en el diseño mecánico, tal y como ya existen para cerámicas en masa (Quinn 1997).

Korsunsky et al (1998) propusieron un modelo de este tipo que es como se describe a continuación.

Igual que como se cálculo la relación entre trabajo plástico y dureza en la ecuación (2.23), se puede relacionar la dureza con el trabajo total realizado, así:

$$H = \frac{3\kappa W_T}{h^3} \quad \text{Ecuación (3.21)}$$

para la que:

$$W_T = W_f + W_s \quad \text{Ecuación (3.22)}$$

El trabajo total se podrá modelar con relativa facilidad en dos casos:

En el primer caso, en que la capa solo sufre deformación o agrietamiento y el sustrato aun es importante, el proceso es controlado por fractura. El trabajo hecho sobre la capa es:

$$W_f \propto G_c t h \quad \text{Ecuación (3.23)}$$

En el segundo caso cuando la capa ya no tiene influencia alguna, el proceso es dominado por deformación plástica será y el trabajo hecho sobre la capa es:

$$W_f \propto H_f t^2 h \quad \text{Ecuación(3.24)}$$

Así por ejemplo para el caso de que en la capa se sucedan principalmente procesos de deformación plástica se tendrá:

$$H_c h^3 \propto H_s h^3 + H_f t^2 h \quad \text{Ecuación (3.25)}$$

y para el caso en el que en la capa se sucedan principalmente procesos de fractura:

$$H_c h^3 \propto H_s h^3 + G_c t h \quad \text{Ecuación (3.26)}$$

estas dos ecuaciones se pueden agrupar en una sola:

$$H_c = H_s + \frac{\alpha(H_f - H_s)}{\beta^2 t} \quad \text{Ecuación (3.27)}$$

en la que se define β como h/t (tal como se hizo en la sección 3.4 para la curva *RID*) se requiere que una generalización de esta ecuación para cualquier proceso cumpla con estas condiciones:

$$\text{para } \beta \rightarrow \infty \quad H_c = H_s$$

$$\text{para } \beta \rightarrow 0 \quad H_c = H_f$$

Korkunsky (1998) propuso que

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + \beta^\chi \frac{t}{\alpha}} \quad \text{Ecuación (3.28)}$$

es la ecuación buscada. Diversos trabajos han comprobado (p. ej Tuck (1998), Puchi (2002)) que esta ecuación predice muy bien los resultados experimentales. Los parámetros χ y α son los que

dan cuenta del desempeño de la capa frente a situaciones de contacto, y si se hace un análisis dimensional se encuentra que están relacionados con la H_s , H_f , G_f , G_{INT} , área delaminada y área fracturada, desafortunadamente aislar el efecto de cada una de estas aún no es posible.

Conclusión:

Las técnicas de indentación en las que se incluyen nanoindentación, microindentación y macroindentación han evolucionado desde que fueron empleadas por primera vez por Brinell para la medición de dureza. Hoy en día permiten acceder a la medición de otras propiedades como la tenacidad a la fractura y módulo de Young en cerámicas en volumen. Además, se explora la posibilidad de que estas permitan la medición de las mismas en sistemas recubiertos, si bien en algunos casos se ha tenido éxito, no siempre es así dado que aún no se tienen claros los patrones de agrietamiento en capas frágiles, ni se sabe con certeza cual es el efecto de este agrietamiento en los valores de dureza. Aún así existen algunos modelos que pueden ser aplicados para tal fin, ese es uno de los objetivos de esta tesis: explorar el comportamiento de algunos sistemas recubiertos, y en lo posible, medir algunas propiedades relacionadas con la adherencia y tenacidad a la fractura del recubrimiento.

Otro aspecto importante concierne a la técnica de nanoindentación la cual ha sufrido una evolución muy rápida tanto tecnológica como conceptualmente. Aún así la interpretación de los resultados obtenidos a través de esta deben realizarse con cuidado, exigiendo estudio detallado tanto del equipo como de las curvas que este produce y su correlación con las propiedades y microestructura del material en estudio.

Como se mencionó en la introducción hoy en día se estudia la posibilidad de materiales para recubrimientos con valores extremos de dureza y modulo de Young, buscandose módulos de elasticidad comparables con los del sustrato para que no haya transiciones abruptas en la distribución de esfuerzo capa/sustrato. La relación E/H desempeña un papel preponderante en este asunto, sin embargo como se deduce de la ecuación (3.15) su relación con la profundidad de la indentación y por lo tanto con la rigidez del sistema no es directa. Musil et al 2002 han explorado el problema encontrando que no hay una única relación entre E/H y la respuesta mecánica del sistema.

4. MÉTODOS EXPERIMENTALES

TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y DE PROPIEDADES MECÁNICAS

En este trabajo se estudian dos sistemas capa-sustrato comúnmente empleados en la industria y que permiten tener diferentes respuestas en ensayos de indentación: Uno es el acero AISI M2 utilizado para matrices, herramientas de corte y dados de extrusión, debido a su alta resistencia al desgaste y tenacidad. El otro es el acero AISI 304L, empleado en tuberías para transporte de diversos productos, herramientas quirúrgicas, etc. Para mejorar la vida útil se aplican recubrimientos duros e inertes, que son capas protectoras de materiales que presentan bajo desgaste y generalmente son capaces de soportar cargas pesadas, altas temperaturas y ambientes agresivos por períodos largos, sin sufrir algún deterioro que afecten su funcionamiento. Uno de los recubrimientos más utilizados es el de nitruro de titanio (TiN) aplicado a través del proceso de deposición física asistido por plasma (PAPVD) con el que se consigue una excelente adherencia, control microestructural y mayor densidad de los recubrimientos. En este trabajo se emplean dos reactores para la producción de estas capas, uno experimental y otro industrial. Además, se describen los equipos para la caracterización de la microestructura, composición y morfología que es imprescindible para el entendimiento del comportamiento mecánico de estos materiales.

4.1 Obtención de los recubrimientos

4.1.1 Preparación de los sustratos:

Se prepararon muestras de acero AISI 304L y M2 de la siguiente manera.

Para el caso del acero M2 se obtuvieron 10 probetas en forma de discos planos de caras paralelas de 16 mm de diámetro y 7 mm de altura.

tabla 4. 1 Ciclos térmicos para acero M2

Nomenclatura	Pre calentamiento o [°C]/sostenimiento o [min]	Austenizado [°C]/sostenimiento [min]	Temple [medio]	Revenido T[°C] /sostenimiento [min]
M2S	800/30	1080/15	Aceite	550/60 – 550/60 – 550/60

Las probetas fueron sometidas a ciclos de temple y revenido como los mostrados en la tabla 4. 1 en la empresa TRATAR S. A.(Medellín Colombia). Los tratamientos se realizaron en una atmósfera de N₂ con el fin de evitar una decarburación de la superficie; las probetas fueron rectificadas para eliminar cualquier alteración superficial y obtener un buen acabado superficial.

También se fabricaron 8 probetas de acero AISI 304L las cuales son cilindros de 19mm de diámetro y 10 mm de altura 8. Para ambos materiales se inicia un proceso de pulido en lijas No

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 .

4.1.2 Aplicación de la capa TiN

a) Reactor Comercial Balzers: evaporación *reactiva* por arco

Es una cámara *Balzers* que se muestra en la figura 4. 1 perteneciente a la *empresa Brasimet*, unidad de Santo Amaro, São Paulo-SP, Brasil. Está constituida por varios blancos, los cuales son evaporados por un arco eléctrico generado por un filamento caliente, este arco se produce en zonas muy pequeñas del sustrato lo que genera concentraciones de corriente muy altas con la consecuente generación de microgotas. El sistema permite la evacuación e ingreso de gases, los cuales son ionizados por el flujo de electrones, de la misma manera que sucede con el vapor generado en los blancos. Los sustratos a ser recubiertos son colocados en sistemas giratorios llamados árboles que están a un potencial negativo, que atrae los iones permitiendo un proceso de *sputtering* durante todo el proceso.

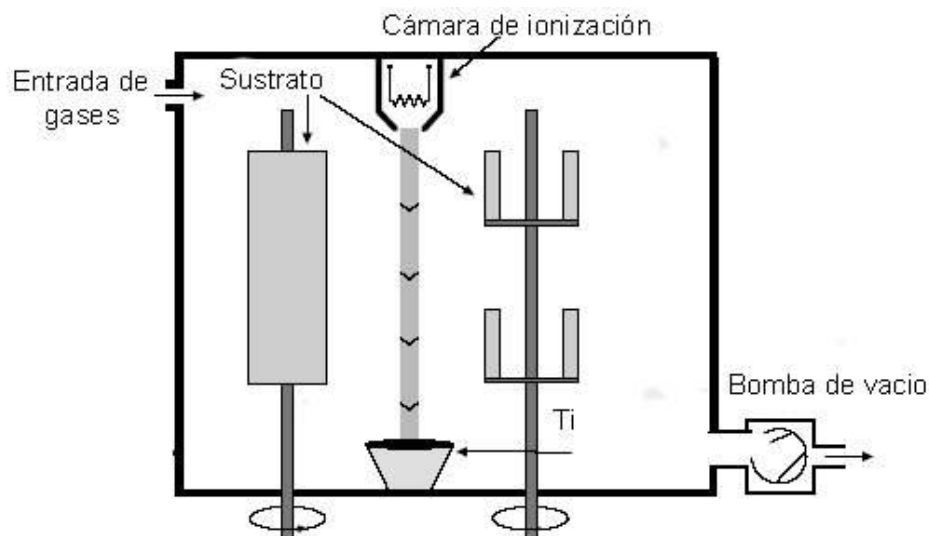


figura 4. 1 Esquema del reactor industrial Balzers

Los sustratos, antes del ingreso a la cámara Balzers fueron sometidos al siguiente proceso de limpieza industrial:

- Desmagnetización
- Baño con desengrasante alcalino en ultrasonido
- Enjuague con agua desionizada
- Baño con detergente alcalino en ultrasonido
- Enjuague con agua desionizada
- Enjuague con agua desionizada en ultrasonido
- Enjuague en vapor de agua caliente (120°C)
- Secado en estufa a 80 °C

Después de la limpieza química industrial descrita arriba, las muestras fueron transferidas a la cámara de vacío *PVD* en donde sufrieron un proceso de “*sputtering*”: a una presión de argón de 18×10^{-4} mbar, y por un tiempo de 20 min, a un voltaje de 200V y una corriente de arco de 20 A. El control de la presión fue realizado indirectamente ajustando el flujo de Nitrogeno hasta los niveles de presión deseados. Estas condiciones se resumen en la tabla 4. 2

tabla 4. 2- *Parámetros empleados en la deposición de los recubrimientos de TiN.en la cámara comercial Blazers*

Limpieza física	sputtering en Ar, 18×10^{-4} mbar, 300V, 50mA, 10m
temperatura del sustrato	500°C
tiempo de deposición	100 min
Presión inicial (con entrada de N ₂)	14×10^{-4} mbar
Presión durante la deposición	10^{-2} mbar
corriente del arco (DCP)	180A
tensión aplicada al cátodo	-50 V

b) Reactor de plasma de arco pulsado (proceso PAPVD reactivo)

En la figura 4. 2 se muestra el reactor de plasma experimental utilizado en esta tesis, ubicado en las instalaciones de *LAFIP* (ver los trabajos de Devia A. et al) que consta de una cámara cilíndrica fabricada en acero inoxidable de 20 cm de diámetro y 30 cm de altura, a la cual entran dos electrodos: ánodo (positivo) en donde se monta el sustrato a recubrir y cátodo (negativo) o blanco de diámetro 32mm. También se acoplan válvulas que permiten el ingreso y salida de gases mediante un sistema de bombas mecánicas y turbomoleculares, además de los sensores de presión y temperatura.

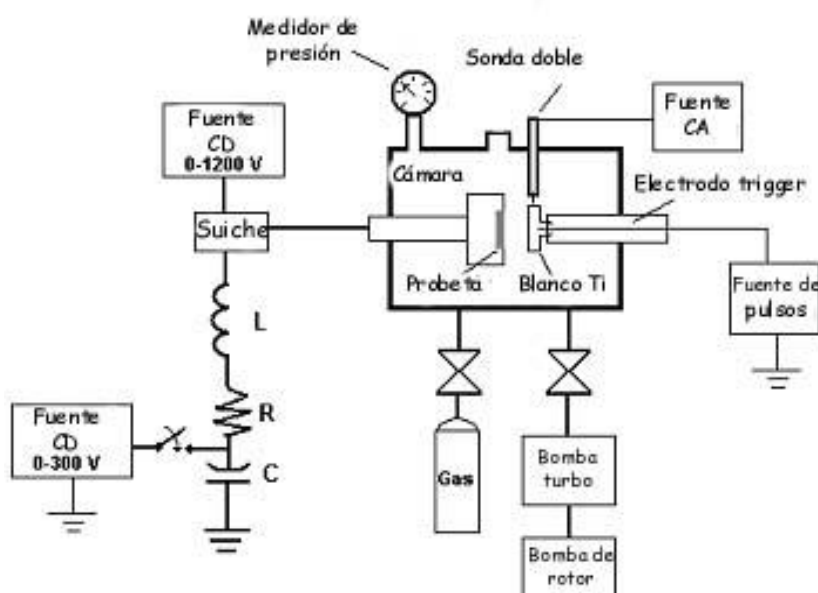


figura 4. 2. *Reactor PAPVD utilizado en LAFIP (ver explicaciones en el texto)*

Para evaluar el desempeño de las capas producidas en *LAFIP* se utilizan probetas de acero AISI M2 de la misma manera que para las recubiertas en *BRASIMET*, salvo que el proceso de limpieza se hizo de la siguiente manera.

- Dos baños en tricloroetileno en cuba de ultrasonido por 15 minutos cada uno (desengrasante pesado, el cual es toxico por contacto e inhalación)
- Baño en alcohol isopropílico en cuba de ultrasonido por 30 minutos (desengrasante suave) y secado en horno a 80°C antes del ingreso a la cámara.

Los electrodos están conectados a un banco de condensadores de 0.054 F que se descarga a través de un circuito R (0.46Ω) L (2.3) mH, durante aproximadamente 30 ms, a un voltaje que puede variar entre 0 - 400 V y una corriente variable hasta 320 A. Para romper el medio se utiliza una descarga generada por ignición con un pulso de alto voltaje de alrededor de 20kV, el cual es logrado por una fuente pulsada, la cual utiliza un disparador (*trigger*). Adicionalmente los electrodos también se conectan a una fuente DC de hasta 1200V que es utilizada para generar una descarga “*glow*”.

El proceso de recubrir las probetas es como sigue: se monta la probeta en el ánodo de la cámara (ver figura 4. 2) dejando una distancia entre electrodos de 5mm, se evacua la cámara hasta 10⁻⁵ mbar se introduce una atmósfera de Argón hasta una presión de 2.3 mbar y se realiza un proceso de limpieza por sputtering (descarga glow) durante 10 mín esto se hace con una diferencia de potencial entre los electrodos de (1000 V) y una intensidad de 50 mA. A continuación se introduce Nitrogeno y se realizan 5 descargas de alta intensidad (300A) (de arco pulsado con el banco de condensadores) de duración 30ms cada una, y a una diferencia de potencial entre los electrodos de 300V, el tiempo de recarga de los condensadores es de unos 45 s. Estas condiciones se resumen en la tabla 4. 2

tabla 4. 3 Parametros empleados en la deposición de los recubrimientos de TiN. en la cámara experimental LAFIP

Limpieza física	esputering en Ar, 2.3 mbar, 300V, 50mA, 10m.
Temperatura del sustrato	<80°C
Tiempo de deposición	<25ms por descarga X 5 descargas
Tiempo entre descargas	50 s. aproximadamente
Presión en el interior da cámara	2.3 mbar
corriente del arco (DCP)	300 A
tensión aplicada al catodo	0V

En teoría este proceso presenta como ventajas, una temperatura en el sustrato menor de 80 °C, y la obtención de capas con buena adherencia y baja porosidad. Por otro lado, tiene la desventaja de concentrar altas intensidades de corriente concentradas en pequeñas áreas del blanco, produciendo desprendimiento de “masas” de *Ti*, fenómeno que conduce a la formación de “gotas” de Ti_xN_y en la capa. Finalmente, la relación entre la temperatura del sustrato y el punto de fusión del *Ti* (T_s/T_m) es menor que 3 lo que producirá un crecimiento columnar de la capa de *TiN*, en detrimento de la morfología y las propiedades mecánicas. En la tabla 4. 4 se muestra la nomenclatura para estos lotes que será empleada de aquí en adelante.

tabla 4. 4 Nomenclatura, y tratamiento térmico realizado en las probetas a estudiar.

Lote	Descripción	Tratamiento	HRC (EE*)
M2S-B	AISI M2 recubierto en reactor Balzers	Temple+3revenidos	19.5
M2S-L	AISI M2 recubierto en reactor LAFIP	Temple+3revenidos	19.5
Inox-B	AISI 304L	Ninguno	19 †

* EE estado de entrega

† (HRB)

4.2 Equipos utilizados en la caracterización de las capas y sustrato utilizados en este trabajo.

En la tabla 4. 5 se muestra un resumen de las técnicas que se utilizaron para la medición de propiedades y caracterización del sustrato y capas estudiadas.

tabla 4. 5 técnicas que se utilizaron para la medición de propiedades y caracterización del sustrato y capas estudiadas.

Propiedad o característica del sustrato o capa	Técnica
Morfología-espesor	Microscopía electrónica de barrido (MEB) Microscopía de fuerza atómica (MFA), Microscopía óptica Perfilometría Ensayo Calotest
Composición y fases presentes, esfuerzos residuales	Difracción de rayos X (DRX)
Composición elemental	MEB, WDS.
Comportamiento mecánico	Micro, macro y nanoindentación, scratch test

4.2.1 Morfología y espesor de los recubrimientos

En la caracterización del sustrato se utilizaron técnicas metalográficas convencionales, para lo cual es muy útil la microscopía óptica, en este trabajo se utilizó un microscopio *Olympus* PME 3, que está conectado a través de una cámara CCD a un analizador de imagen *Leyca* Q500IW. Por otro lado la *MEB* y *MFA* permitirán una idea general de la morfología de la capa, espesor y forma del grano o columnas, para esto se usó un microscopio electrónico de barrido *JEOL* 5900LV y un microscopio de fuerza atómica *multitask system Auto Probe CP*. La rugosidad del sustrato y la capa será accedida a través de *MFA* y de un perfilómetro *Mitotoyo Surftest 500*. El espesor también será medido a través del ensayo *calotest* de construcción casera.

4.2.2 Fases presentes.

Una de las técnicas más empleadas para la determinación de las fases de un compuesto es la difracción de rayos X. Los ensayos *DRX* además de revelar las fases presentes, proporcionan información importante sobre defectos y tamaño de la celda unitaria, la cual puede ser utilizada para determinar los esfuerzos residuales que se presenten en un sólido, ya que cuando esto sucede la celda cambia de dimensiones (Mingolo N. 2002, Cullity B. 1979). En capas de pequeños espesores como las aquí fabricadas se requiere el uso de haces paralelos para disminuir la interacción con el sustrato. En esta tesis se utilizó dos equipos:

Un Bruker D8 advanced con tubo de cobre (Cu Ka, $\lambda=1,542 \text{ \AA}$) a una corriente de 40mA y voltage de 40KV y otro con haces paralelos pertenecientes a (UNALMAN). La identificación de los picos fue hecha con base en informaciones disponibles en la literatura y el banco de datos de la JCPDS-ICDD©.

4.2.3 Composición elemental

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido *JEOL 5900LV con detectores EDS* que permiten la detección de la mayoría de los elementos de la tabla periódica (Ipohorski M. 2002). Otra de las técnicas que se utilizó para obtener información cualitativa sobre la composición es la de *MFA* en el modo de detección de fase (*PDM*), particularmente en el estudio de microgotas (Arroyave et al 2000).

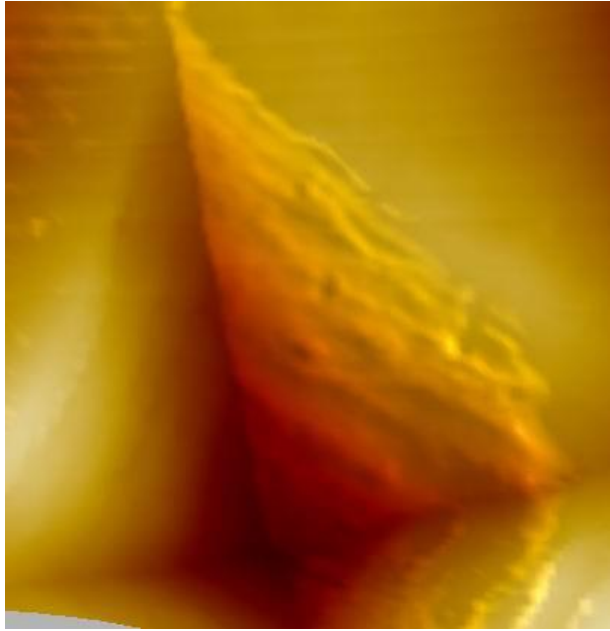
4.2.4 Propiedades mecánicas y módulo de elasticidad

El comportamiento mecánico no se predice solamente midiendo las propiedades mecánicas de dureza y adhesión si no correlacionando estas mediciones con energías de deformación, parámetros de agrietamiento y morfología y microestructura de las capas y sustrato. Para la medición de propiedades mecánicas y módulo de elasticidad se utilizaron las técnicas de macro, micro y nanoindentación, con un microdurómetro *Buehler MM3* con capacidad de entre 10mN y 20N, equipado con pirámide Vickers y un microscopio de hasta 1000X, con rejilla calibrada para las mediciones. El durómetro es marca *Buehler VM7* con capacidad de entre 10N y 500N, equipado con pirámides Vickers y cono *Rockwell C* de diámetro 0,2mm en la punta y un microscopio de 400X, con rejilla calibrada para las mediciones. También se utilizó un nanoindentador *Fishercope HI100V* con pirámide Vickers con capacidad de entre 0.4mN y 1000 mN. Estos equipos Buehler pertenecen al laboratorio de fenómenos de superficie (*USP*). Las indentaciones Rockwell C se hicieron con un equipo *Wolpert*, perteneciente al laboratorio de materiales de la facultad de Minas.

SEGUNDA PARTE

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Caracterización de recubrimientos TiN y medición de propiedades mecánicas por técnicas de indentación



5. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL SUSTRATO Y LA CAPA

5.1 SUSTRATOS

5.1.1 Acero de herramienta M2

Es acero de herramienta de marca Boheler-uddeholm se consigue en estado de entrega con un recocido de suavizado. La composición química según el fabricante es:

tabla 5. 1 Composición química dada por el fabricante para acero M2

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Fe
%peso	0.90	0.20	0.30	4.1	5.0	1.8	6.4	81.3

El tratamiento térmico de temple y revenido, mostrado en la tabla 4.1 produce los siguientes cambios:

Durante el primer ciclo de calentamiento hasta los 1080 °C se produce la austenización del material, sin embargo algunos carburos no se disuelven. Luego se produce el temple en aceite que genera una matriz compuesta por martensita, austenita y algunos carburos precipitados. Después vienen varios ciclos de revenido que buscan la precipitación de carburos a partir de la matriz rica en aleantes, la eliminación de la austenita retenida, el revenido de la martensita y el alivio de tensiones residuales.

La figura 5. 1a muestra la microestructura obtenida con el tratamiento térmico realizado, los carburos se muestran en detalle en la figura 5. 1b y su tamaño oscila entre 0.2-6 micras. Los resultados de análisis de imagen muestran un índice de redondez de aproximadamente 1.3 (índice adimensional, que entre más cercano a 1 indica mayor redondez), indicando que los procesos difusivos durante los revenidos producen una intercara semicoherente con la matriz, razón por la cual durante el proceso de pulido algunos son expulsados

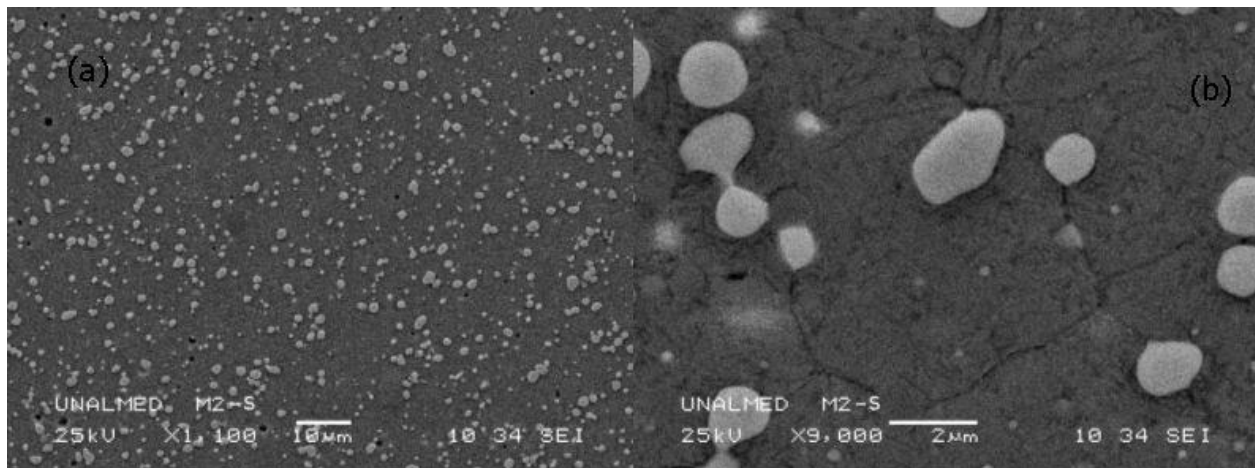


figura 5. 1 Microestructuras para el lote M2S. (acero M2)a) 1100x, b) 9000x

Los análisis DRX del acero M2 se muestran en la figura 5. 2. de acuerdo a estos y al tratamiento hecho se puede concluir que la microestructura esta formada por martensita y carburos del tipo MC, M₆C.

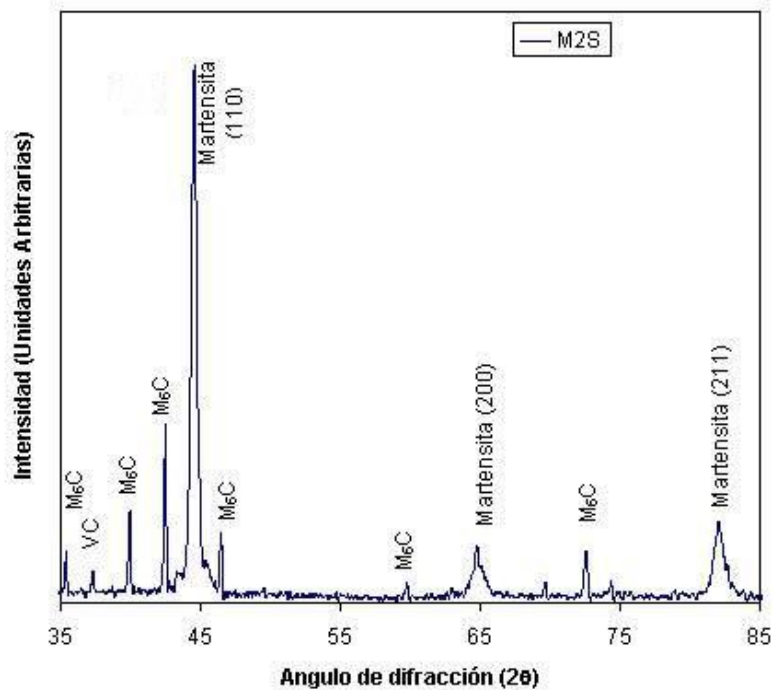


figura 5. 2 Resultados DRX en los que se muestran los picos para la matriz correspondiente a martensita. y otros de carburos tipo M_6C y VC (MC).

La figura 5. 3 muestra la topografía de una muestra pulida obtenida con *MFA*, en esta se observa que durante el pulido se generan surcos de hasta $0.5\mu m$ y que la matriz martensítica es más desgastada que los carburos. La rugosidad obtenida es $Ra = 0.04 \mu m$. Esta también fue obtenida por perfilometría produciendo un Ra de $0.02 \mu m$, sin embargo este valor está cerca del límite de detección del equipo por lo que las mediciones no son confiables, y se opta por los valores encontrados con *MFA*.

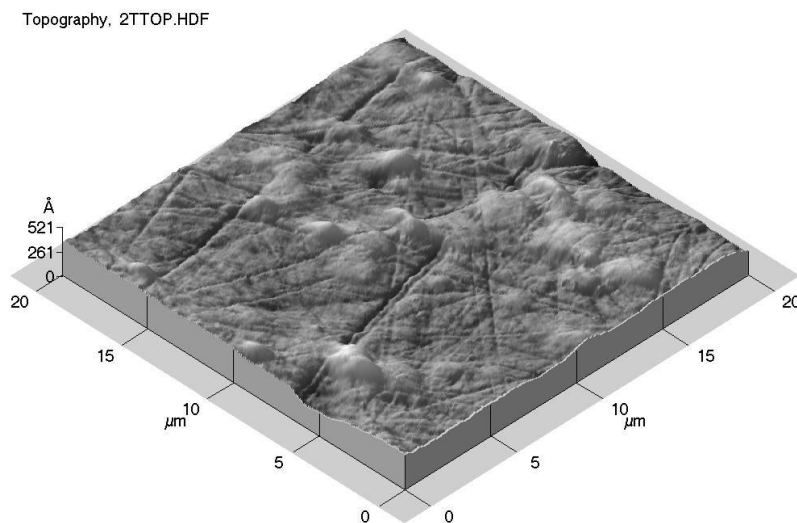


figura 5. 3 Imagen MFA del lote M2S, en la que se muestra detalles de la topografía del material, los montículos son carburos precipitados y el resto es la matriz de martensita

5.1.2 Acero Inoxidable

Es un acero 304L marca *Villares* se consigue en estado de entrega con un proceso que genera un endurecimiento por deformación, para finalmente ser recocido.

La composición química según el fabricante es:

tabla 5. 2 Composición química dada por el fabricante para acero 304L

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	Fe
%peso	0.03	1.0	2.0	18	10	0.45	68

En la figura 5. 4 se muestra la microestructura que consta de una matriz de austenita con algunos *pitting* (picado generado por el proceso de pulido), precipitados y maclas de recocido. Debido a su uniformidad en la microestructura la superficie es menos rugosa encontrándose valores de $Ra=0.03 \mu\text{m}$.

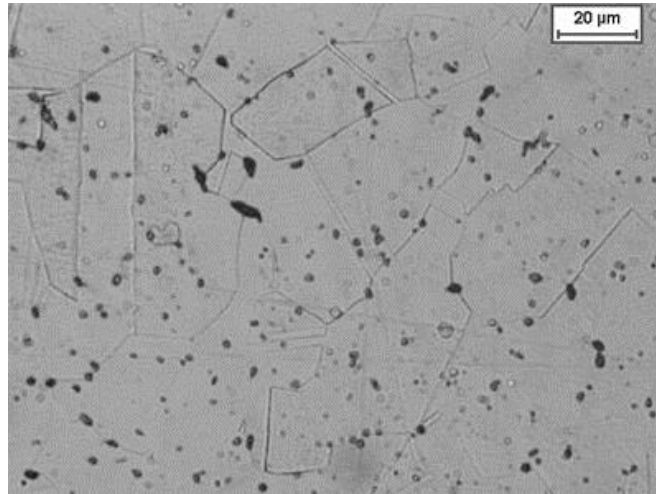


figura 5. 4 Microestructura del lote Inox B.

5.2 CAPAS

5.2.1 Reactor experimental

Como se muestra en la figura 5. 5 mediante el proceso de deposición se obtuvieron capas de TiN , con su color oro distintivo. Los análisis *DRX* de ángulo razante (figura 5. 6) muestran que la orientación preferencial del TiN es la (200), lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por Arias D (2003) para capas producidas en este mismo reactor. También se encontró que la textura (orientación preferencial de crecimiento) para las capas producidas en este reactor aparentemente no es única, puesto que la relación I_{200}/I_{110} en sustratos de acero M2 con durezas de 59 y 62 HRC varía apreciablemente, como se muestra en la siguiente sección.

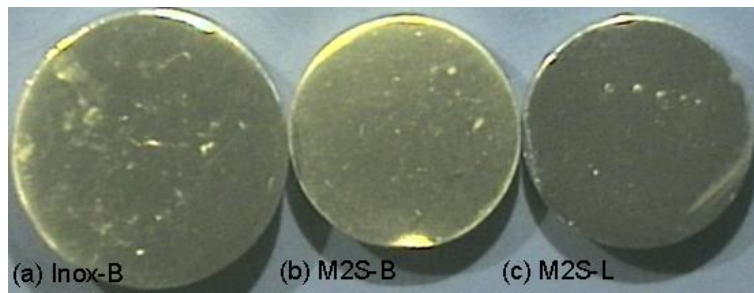


figura 5. 5 Imágenes de las probetas obtenidas mediante proceso PAPVD por arco a) Lote Inox-B b) Lote M2S-B c) Lote M2S-L

Según los resultados DRX del lote M2S-L las capas presentan esfuerzos residuales de compresión, también encontrados en las capas producidas en el reactor *Balzers*. De manera cualitativa, los primeros son de mayor magnitud, como se evidencia por el mayor corrimiento de los picos a la izquierda de las posiciones JCPDS (comparar figura 5. 6 y 5.17)

Debe notarse que según el diagrama de fases *Ti-N* mostrado en la figura 5. 7 hay una amplia zona en donde el compuesto *TiN* existe. Por lo tanto, las propiedades y la microestructura del material obtenido dependen del tipo de proceso y condiciones de operación. En particular se afecta la estequiometría del compuesto, la cual se refleja entre otras cosas en el color y la textura del recubrimiento. En el reactor experimental se logró obtener el color oro cercano al deseado realizando ligeras variaciones en las presiones y proceso de purga.

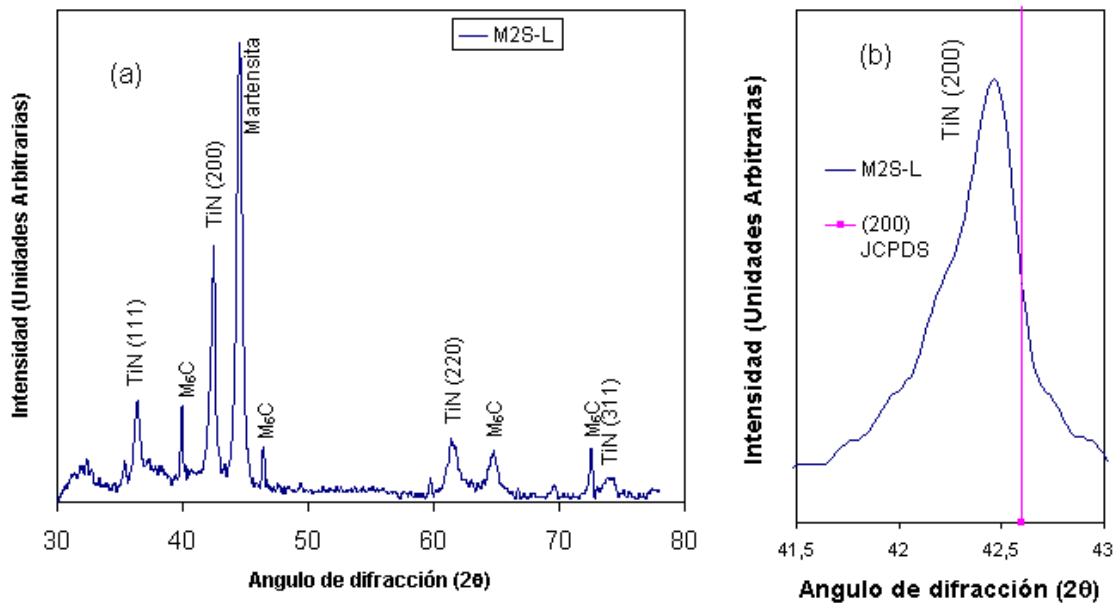


figura 5. 6 a) Análisis DRX para capas TiN depositadas por PAPVD sobre lote M2S-L b) Detalle del pico (200) que esta desplazado respecto a la posición JCPDS

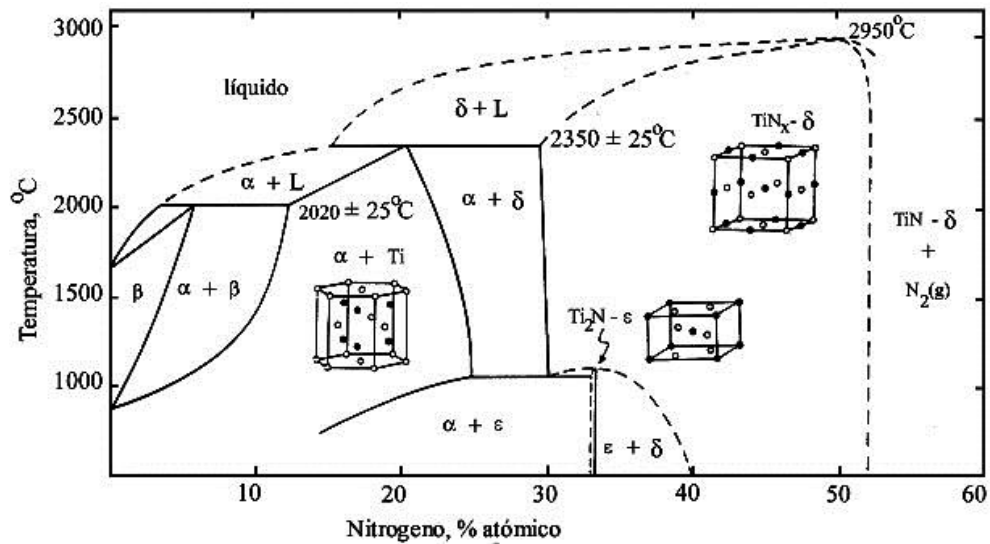


figura 5. 7. Diagrama de fases del sistema Titanio – Nitrógeno

Las imágenes logradas en *MEB* y *MFA* muestran una adherencia pobre de la capa al sustrato, evidenciada por el resquebrajamiento de la película como se muestra en las figura 5. 8 a 5.9. Esto probablemente se debe a la baja temperatura del sustrato (menor a $80^\circ C$), que genera diferencias sustanciales en la dilatación con respecto a la capa que se forma a partir de materiales en fase de vapor. Adicionalmente se observan regiones en las que no se depositó *TiN*; en algunos casos la capa falta parcialmente como se muestra en la figura 5. 9 y en otros totalmente como se muestra en las figura 5. 10.

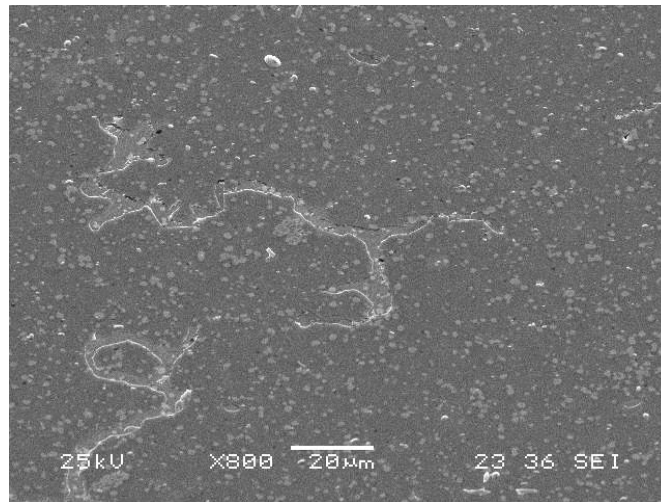


figura 5. 8 Imagen SEM modo SE en la cual se muestra una probeta M2S-L recubierta, en la cual la capa se ha fracturado extensivamente

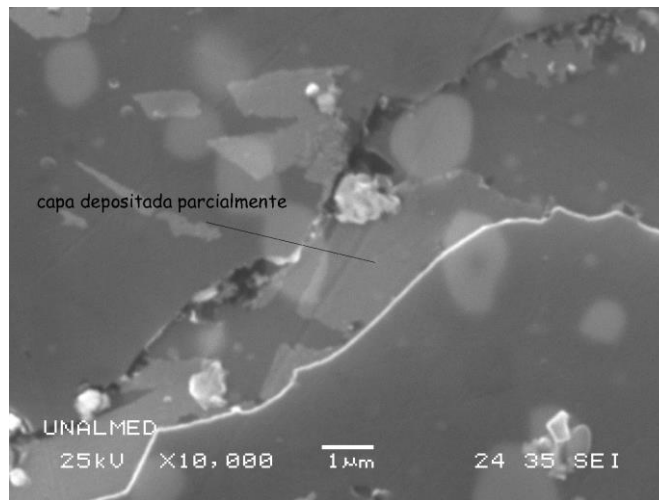


figura 5. 9 imagen SEM modo SE en la que se muestra una zona agrietada de capa TiN, debe notarse que hay una zona en la cual la capa fue depositada parcialmente dentro de esta zona agrietada.

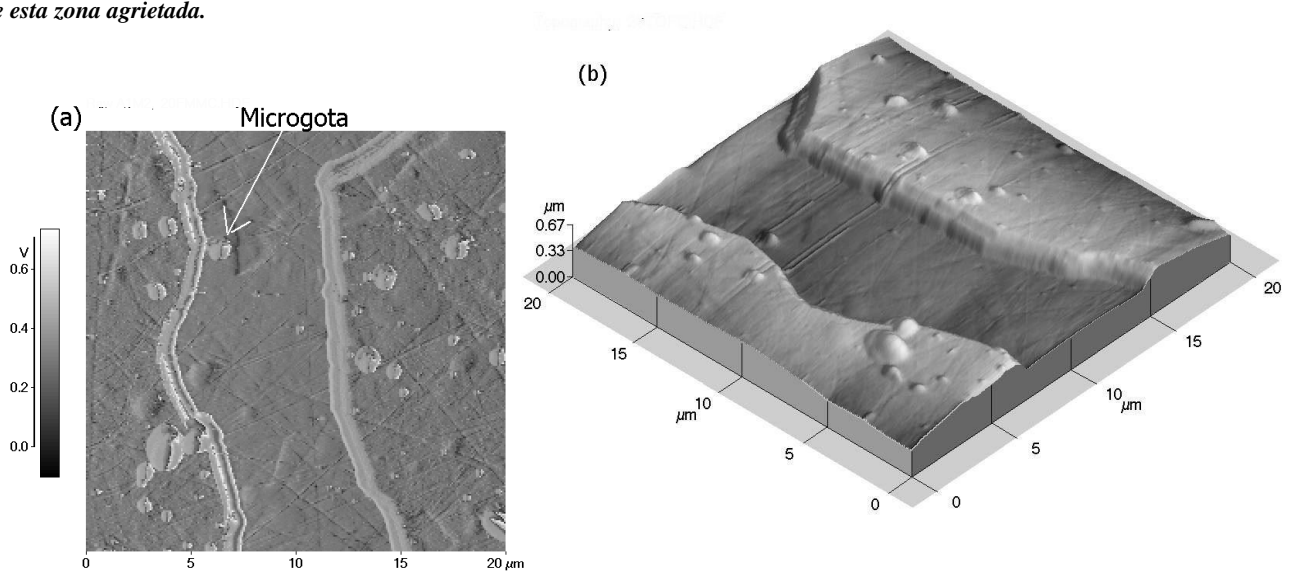


figura 5. 10 Imágenes AFM Lote M2S-L recubierto con TiN de espesor 0.24μ a) Modo FMM, se muestra la zona en la que la capa no se ha formado, también se nota como la capa copia las características morfológicas del sustrato, también se muestra la presencia de microgotas. b) Levantamiento topográfico de a)

En las zonas que carecen por completo de capa, se puede medir el espesor, encontrándose una alta variación del mismo aún cuando las condiciones de producción de las capas fueron mantenidas constantes; esto probablemente se deba a ligeras variaciones de intensidad y de voltaje ya que la operación del equipo fue manual. El espesor está entre 120 nm y 250 nm. Lo cual fue confirmado mediante los ensayos *CALOTEST*, aunque en estos la dispersión es muy alta, debido a que la capa se fracturó en los bordes de la impresión como se muestra en la figura 5. 11.



figura 5. 11 Impresión dejada en ensayo CALOTETS: probeta M2S-L, se nota el agrietamiento generado durante el ensayo, lo que no permite una lectura confiable de las dimensiones necesarias, aún así el espesor estimado en esta probeta es de 250nm. El agrietamiento producido en este ensayo es una prueba más de la gran cantidad de esfuerzos residuales a los que esta sometida la capa, lo que genera una pobre adherencia.

Otra característica morfológica importante es la presencia de microgotas que tienen formas esféricas y elipsoidales con tamaños que varían entre 0.2 y 6μm, cuya composición química según análisis *EDS* es principalmente *Ti*. En la figura 5. 12 se muestra las microgotas (señaladas con la letra *D*); la zona identificada como *C* corresponde a una microgota que fue expulsada de la capa, probablemente debido a las diferencias de los coeficientes de dilatación térmica de la capa, el sustrato y la microgota durante el enfriamiento. Esto además genera discontinuidades en el entre las microgotas no expulsadas y la capa.

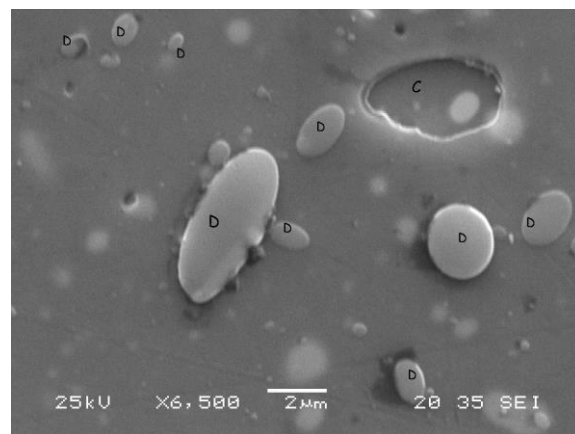


figura 5. 12 Microgotas generadas durante el proceso PAPVD y que se depositan sobre el sustrato

Finalmente las capas producidas en el reactor LAFIP tienen un crecimiento columnar Arias D (2003). En la figura 5. 13 se muestra una imagen MFA de la parte superior de una de estas capas, de la que se puede decir que el diámetro de estas columnas es de 35nm.

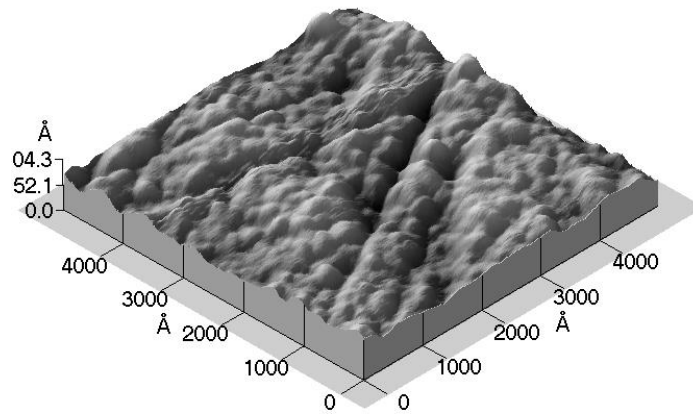


figura 5. 13 Foto MFA de una capa TiN sobre acero M2, el crecimiento es columnar (Arias D 2003) y el diámetro de estas es de unos 35nm.

Como conclusión, se puede decir que la diferencia en textura y espesor de las capas aplicadas en el reactor experimental, se deben a ligeras variaciones en las condiciones del proceso de deposición, particularmente a la inestabilidad del arco, debido a que el equipo es controlado manualmente; esto también podría ser atribuido a variaciones en la preparación del sustrato.

5.2.2 Reactor Balzers

Mediante el proceso de deposición en este reactor se aplicaron capas de TiN sobre aceros M2 y 304L (mostradas en la figura 5. 5), el color oro obtenido sugiere que la estequiometría es próxima a 1:1. Mediciones cualitativas de *EDS* muestran que el lote M2S-B en efecto tienen una composición cercana a TiN , mientras que el lote *Inox-B* tiene una composición cercana a $Ti_{0.6}N_{0.4}$. Los espesores de las capas, obtenidos mediante ensayo *CALOTEST* (figura 5. 14) fueron de 3.1 ± 0.5 y 2.9 ± 0.4 μm para acero 304L y M2 respectivamente.

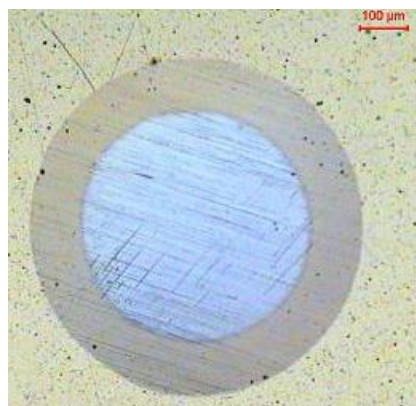


figura 5. 14 Impresión dejada en ensayo CALOTETS: probeta M2H-B

La morfología de las capas aplicadas sobre los aceros M2 y 304 L es columnar como ha sido reportado por Souza (2001) para películas producidas en este reactor. En la figura 5. 15 se muestra la vista superior de estas columnas. Mediante análisis de imagen se obtuvo un diámetro de columna de aproximadamente 13nm, que es menor que el de las capas *LAFIP*, lo cual puede tener efectos importantes en el comportamiento mecánico de las capas.

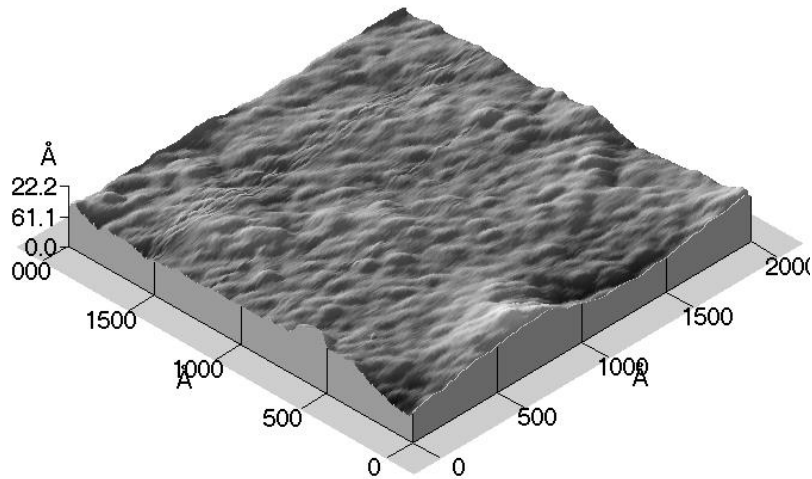


figura 5. 15 imagen MFA en la que se muestra la parte superior de una capa TiN aplicada en reactor BALZERS, el diámetro de las columnas es de aproximadamente 13 nm.

La figura 5. 16 muestra los resultados de DRX de ángulo razante de las capas producidas en el reactor Balzers. Comúnmente para este tipo de proceso y espesor de capa se reporta una textura preferencial en la dirección (111) Arias D (2003), sin embargo como ya se mencionó, dependiendo de las condiciones en las que se trabaje en el equipo se modifica su estequiometría y también su textura. En las capas producidas en este trabajo, se observa que la orientación preferencial es la (220) para los dos sustrato y hay un corrimiento a la izquierda de todos los picos con respecto a las posiciones JCPDS de TiN, uno de los cuales se muestra en detalle en la figura 5. 17. Este corrimiento evidencia la presencia de esfuerzos residuales de compresión en la capa, y es menor que el de los picos de las capas LAFIP, lo que muestra de nuevo la diferencia de los dos procesos.

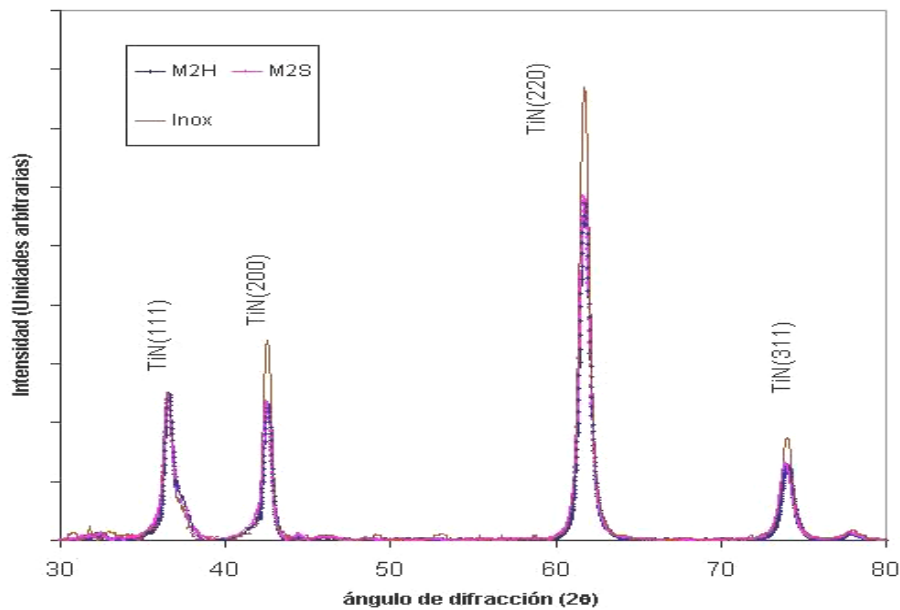


figura 5. 16 Análisis DRX para capas TiN depositadas por PAPVD en reactor Balzers sobre a) acero M2 Lote M2-H b) acero 304L (ver detalles en el texto)

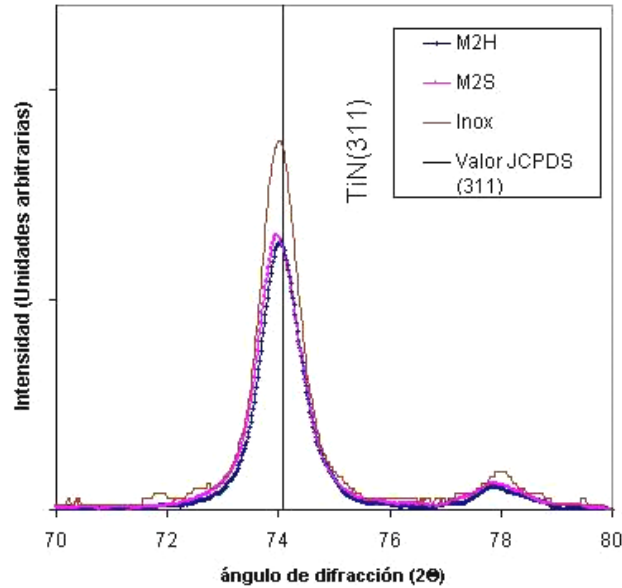


figura 5. 17 Detalle de los picos DRX TiN (311) para capas TiN, en las que se aprecia un ligero corrimiento de estos respecto de las posiciones para esfuerzos residuales cero.

Para verificar el efecto de la microestructura y preparación de las muestras se produjo en los reactores *LAFIP* y *Balzers* una capa TiN sobre un acero M2 con una rugosidad de 40nm y una dureza de 62 HRC (lotes M2H-L y M2H-B). El difractograma para el lote *M2H-B* mostrado en la figura 5. 16, evidencia que no hay una diferencia apreciable de la textura con respecto al lote *M2S-B*, mientras que el difractograma de lote *M2H-L* (figura 5.18) hay una diferencia apreciable de la textura respecto del lote *M2S-L*. Esto implica que en el caso de las capas producidas en el reactor *LAFIP*, la diferencia en textura se debe a variaciones en el proceso de deposición.

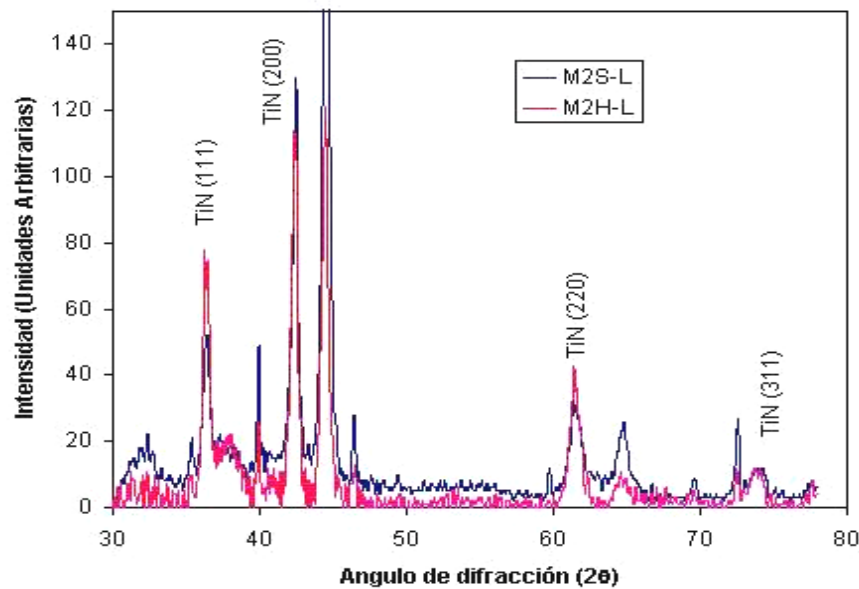


figura 5. 18 Análisis DRX para capas TiN depositadas por PAPVD en reactor Lafip sobre acero M2, Lotes M2S-L y M2H-L

Las capas producidas en el reactor *Balzars* presentan microgotas que tienen formas esféricas y elipsoidales con tamaños que varían entre menos de 0.5 y 10 μ m, compuestas principalmente de *Ti* según análisis *EDS*. En la figura 5. 19 se muestra en detalle estas microgotas, al igual que en las capas *LAFIP* se nota que hay discontinuidades en el entre las microgotas no expulsadas y la capa.

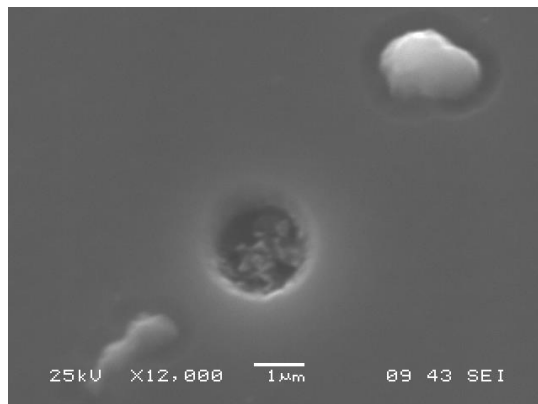


figura 5. 19 Detalle de una microgota que ha generado una fisura en la capa alrededor de la misma y de una microgota que ha sido despedida debido al estado de esfuerzos compresivos de las capas generadas en el reactor BALZERS.

Como conclusión, se puede decir que las capas producidas en el reactor comercial *Balzars* presentan pequeñas diferencias de textura, espesor y estequiometría entre los lotes *Inox-B* y *M2S-B*, lo que probablemente se deba a las diferentes posiciones de las probetas en la cámara durante el proceso de deposición y, a una posible influencia del sustrato. Sin embargo estas capas son más homogéneas que las producidas en el reactor experimental (*LAFIP*), en cuyo caso esas diferencias en las capas (para probetas del mismo lote) se deben a variaciones en el proceso de deposición.

También se encontró que los dos procesos producen capas con un nivel de esfuerzos residuales de compresión, sin embargo, estos son mayores en las capas *LAFIP*, tanto que producen agrietamiento en la capa, todo esto anticipa un mejor y más reproducible comportamiento mecánico de las capas *BRASIMET*.

6. MEDICIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS MEDIANTE TÉCNICAS DE INDENTACIÓN

6.1 Calibración del equipo de nanoindentación

La calibración del equipo de nanoindentación se realizó según los fundamentos teóricos desarrollados en la sección 3.2, como se muestra en las siguientes secciones.

Los ensayos de nanoindentación realizados en este trabajo incorporan un ciclo dinámico como el mostrado en la figura 6. 1, que incluye un periodo de carga y descarga en los que la velocidad de deformación dV/dt es constante. Además se incluye un ciclo de fluencia de 30s durante la carga máxima para minimizar la posibilidad de obtener una curva de descarga con componentes de plasticidad; también se incluye un periodo de carga constante de 30s al final del ciclo a una carga de 0.4 mN para seguir la evolución de la dilatación térmica en las componentes del equipo y así corregir los datos debido a este fenómeno.

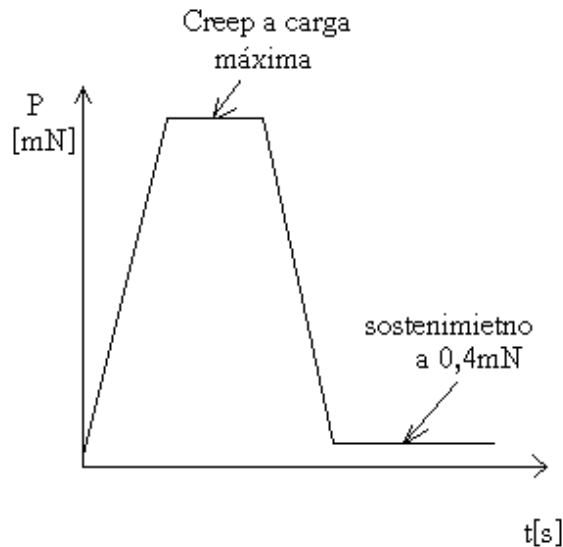


figura 6. 1Ciclo dinámico de carga empleado en todas las nanoindentaciones realizadas en este trabajo

6.1.1 Verificación de la función existente para el equipo

El equipo Fischer utilizado fue calibrado por Franco Jr. (2002) siguiendo el procedimiento propuesto por Oliver y Pharr (1992). Para el ajuste final de las constantes este autor siguió el procedimiento propuesto por Loubet (1986). La función de área obtenida por Franco Jr., para el equipo es:

$$A_c(h_c) \approx 24,5h_c^2 + 6300h_c + 3150h_c^{1/2} + 3150h_c^{1/4} + 3150h_c^{1/8} + 3150h_c^{1/16} + 3150h_c^{1/32} \quad \text{Ecuación (6.1)}$$

en la que la profundidad de contacto esta en nm y el área en nm^2 .

Esta función de área fue verificada para los tres materiales estándar mostrados en la tabla 6. 1. En las figura 6. 2 a 6.4 se muestran los resultados obtenidos según el método de *O&P* para esos mismos materiales.

tabla 6. 1 Materiales estándar utilizados para la verificación de la función de área y calibración del equipo.

Material	ν^\ddagger	E[GPa] [‡]	H[GPa] [‡]
Aluminio endurecido	0,35	70 ^a	0,4±0,01
Vidrio sílice	0,19	70 ^b	5,57±0,18
Alumina 99,9%	0,21	380-420 ^b	20,85±0,9

[‡] Los valores son obtenidos de la literatura: a) Dieter (1986). b) Lawn (1992)

† Valores medidos experimentalmente en microdurómetro a una carga de 987mN.

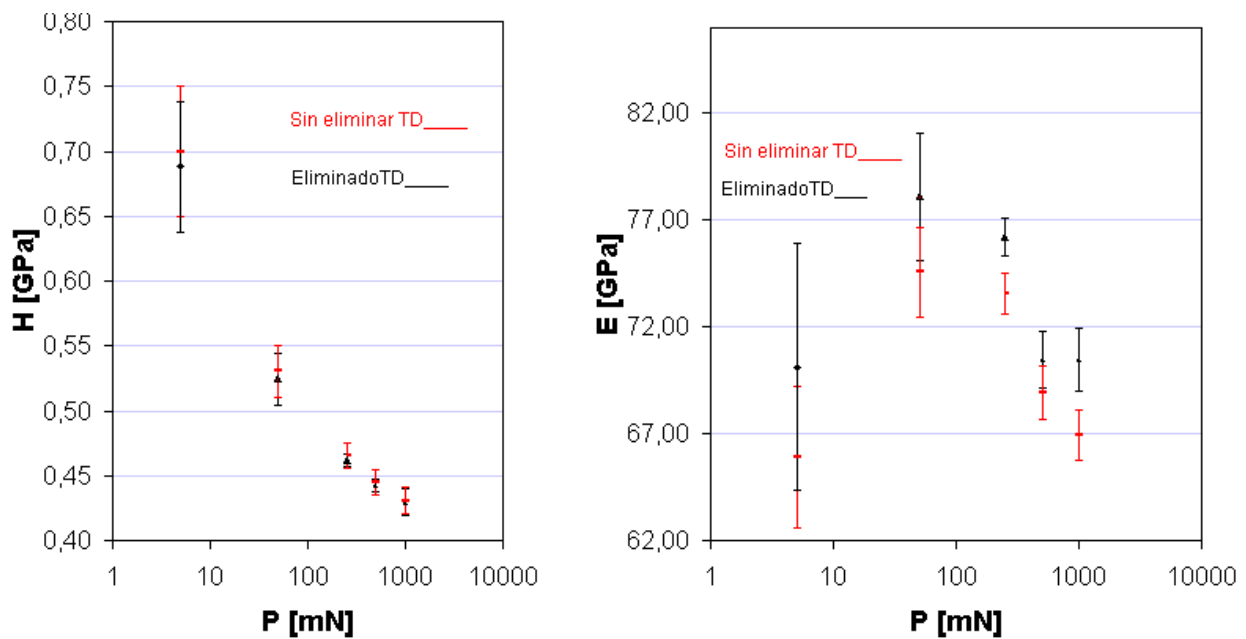


figura 6. 2 Variación de la Dureza y módulo de elasticidad con la carga aplicada obtenidos para Aluminio mediante el procedimiento de *O&P* con la función de área propuesta por Franco Jr.(2002), además se incluye y excluye el efecto de la dilatación térmica (TD). Las barras de error denotan una desviación estándar.

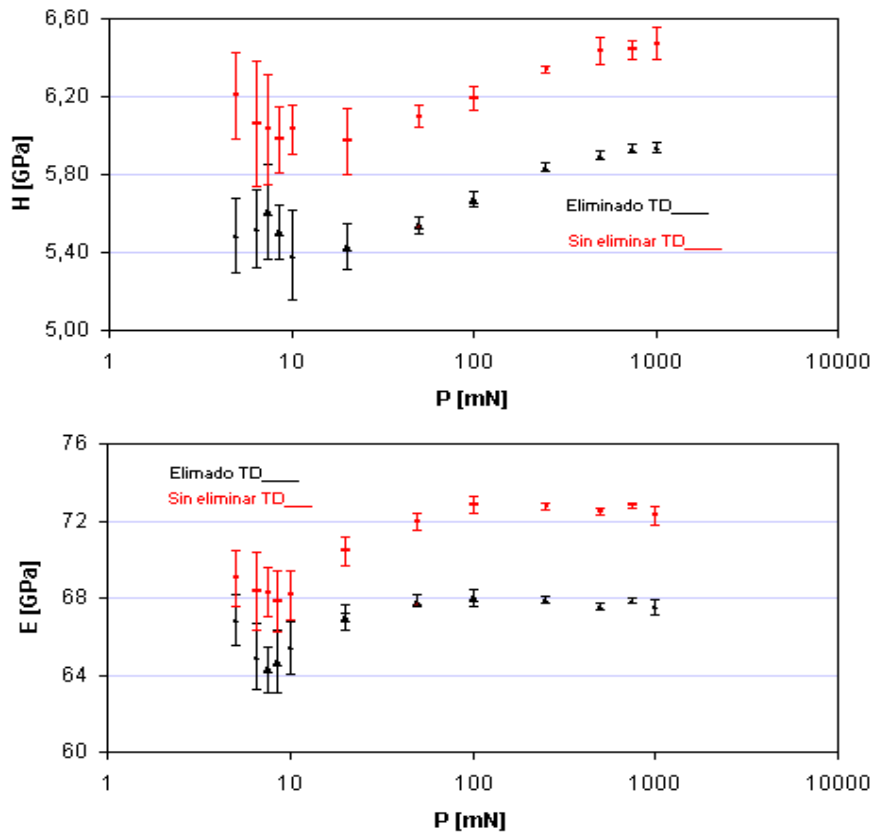


figura 6. 3 Variación de la Dureza y módulo de elasticidad con la carga aplicada obtenidos para Vidrio de Sílice mediante el procedimiento de O&P con la función de área propuesta por Franco Jr.(2002), además se incluye y excluye el efecto de la dilatación térmica (TD). Las barras de error denotan una desviación estándar.

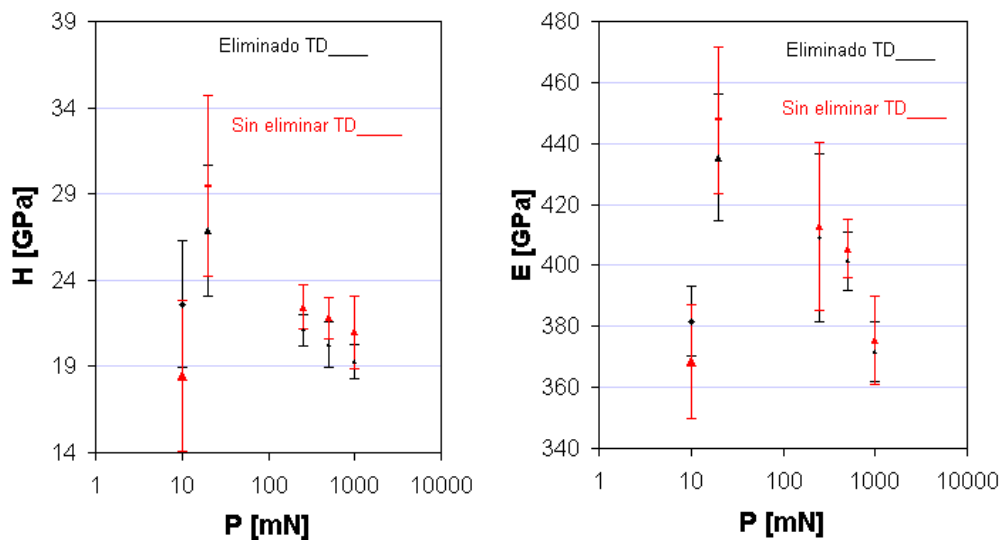


figura 6. 4 Variación de la Dureza y módulo de elasticidad con la carga aplicada obtenidos para Alúmina mediante el procedimiento de O&P con la función de área propuesta por Franco Jr (2002), además se incluye y excluye el efecto de la dilatación térmica (TD). Las barras de error denotan una desviación estándar.

El análisis de estos resultados muestra que la función de área propuesta (Ecuación 6.1) no produce un valor constante de las propiedades medidas, si bien los resultados están muy próximos a los esperados. Nótese que el aluminio presenta valores de dureza más altos para cargas menores a 100 mN, lo que puede ser atribuido a que el material se endurece por deformación durante el proceso de pulido, por lo que no se debe esperar un único valor de la dureza. Sin embargo, el módulo de elasticidad se debe mantener constante ya que este no es influenciado por deformación plástica del material.

También se nota que al realizar la corrección de la dilatación térmica para vidrio y alúmina se disminuye la dispersión de los resultados y se producen valores de dureza y módulo de elasticidad más bajos, como se muestra en las figura 6. 3 y 6.4; esta corrección es más significativa para la dureza que para el módulo de elasticidad. Esto se debe a que la profundidad máxima es fuertemente influenciada por la dilatación o contracción como se deduce de la ecuación 3.6, que muestra la profundidad como una función lineal del tiempo. Sin embargo, la pendiente de la descarga (al menos el 30% utilizado de ella[‡]) no se modifica fuertemente por el efecto de la dilatación térmica como se ilustra en la figura 6. 5.

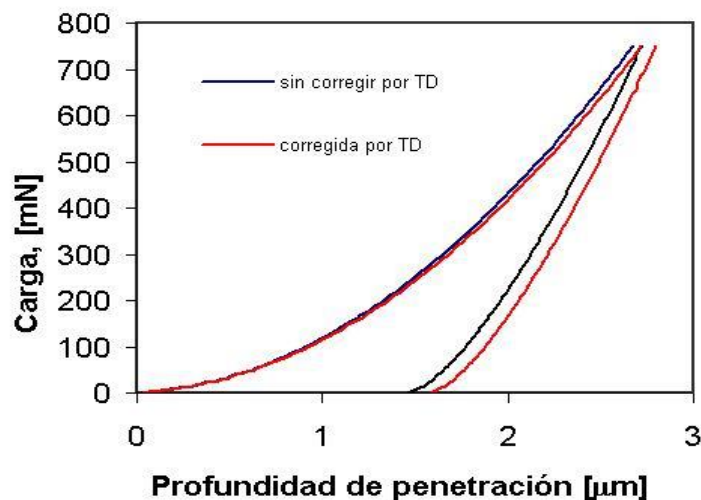


figura 6. 5 Curva D, obtenida en Vidrio de Sílice, la que muestra el efecto de corrección de los datos por dilatación térmica TD.

Lo anterior generó la necesidad de hallar una nueva función de área utilizando el método de O&P, con los materiales de referencia ya descritos. La rutina de cálculo se implementó utilizando el programa *Microsoft Excel professional*[‡]. No fue posible de obtener la convergencia para los valores de la dureza y modulo de elasticidad para cada uno de los materiales de referencia, por lo que se optó por determinar en primera instancia la rigidez inversa del equipo C_f y luego la función de área del indentador ($f(A)$).

[‡] Ver discusión sobre la pendiente de la descarga en la siguiente sección
[‡] La rutina esta basada en la desarrollada por Franco Jr. (2002)

6.1.2 Determinación de la rigidez inversa (C_f) del equipo

Tanto la rigidez inversa del equipo como la de la muestra estudiada se deben determinar con precisión, ya que de esta depende la exactitud de las medidas de E y H realizadas.

O&P sugirieron un procedimiento que incorpora varios ciclos de carga y descarga para eliminar los fenómenos de fluencia en el tiempo, plasticidad revertida y dilatación térmica, con lo que garantiza un régimen elástico en el cual son validas las consideraciones de la teoría en la que esta fundamentada la técnica de nanoindentación.

Ante la imposibilidad de generar ciclos múltiples de carga en el equipo utilizado se recurrió a utilizar una porción de la curva de descarga, hasta obtener convergencia en la rigidez del sistema, esto ocurrió para porciones inferiores al 30% de los datos de la curva de descarga; lo que concuerda con lo hallado por *O&P* quienes demostraron que entre menos datos se incorporen en este análisis, se obtienen valores próximos entre los ensayos en los que se incorpora varios ciclos de carga y en los que no se hace, como en este trabajo.

El valor de C_f se determinó mediante el procedimiento de *O&P* utilizando para ello los resultados de indentaciones a cargas de 500, 750 y 1000 mN sobre Vidrio, estas cargas altas se escogen por que producen áreas de contacto grandes, y como se infiere de la ecuación 3.11 esto mejorará la precisión en la medición de C_f . En la tabla 6. 2 se muestran los resultados de este procedimiento en el que una vez más, se nota la importancia de incorporar la corrección asociada con la dilatación térmica del equipo en la reducción de la desviación estándar y en el valor de C_f .

tabla 6. 2 Cálculo de la complianza del equipo Fisherope H100V mediante el procedimiento de *O&P*

Parámetro	Sin corregir TD [†]	Corregido TD [†]
E[GPa]	67,53±0,60 [‡]	65,98±0,2 [‡]
H[GPa]	5,69±0,08	5,16±0,02
C_f [$\mu\text{m}/\text{mN}$]	$5.55 \cdot 10^{-5}$	$2,024 \cdot 10^{-5}$

[†] *thermal drift* (TD): dilatación térmica.

[‡] Los valores \pm denotan una desviación estándar

6.1.3 Método de Oliver y Pharr para hallar la función de área.

La determinación de la función de área debe hacerse para todo el intervalo de profundidades en las que se utiliza el equipo, por esto se incluyó un número mayor de cargas en la rutina utilizada en el numeral 6.1.2 de esta sección. Esta no produce una convergencia hacia un único valor de módulo de elasticidad ni de dureza, para ninguno de los tres materiales de referencia, esto a pesar que los valores de C Vs $1/\sqrt{A_c}$ se ajustan a una línea recta como el modelo predice que debe suceder cuando se da la convergencia, tal y como se muestra en la figura 6. 6.

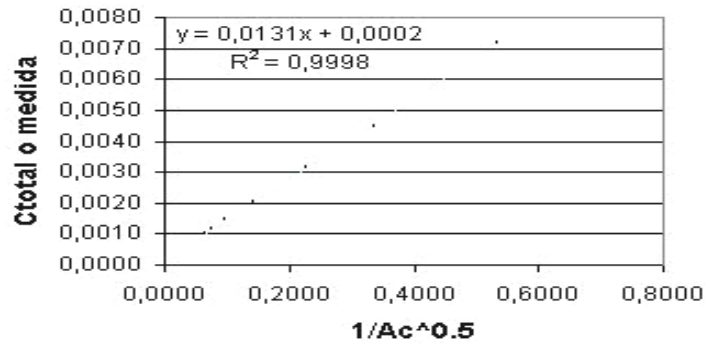


figura 6. 6 Resultados para el método de O&P en los que se muestra una recta para los valores de C Vs $1/\sqrt{A}$, aún cuando no se produce una convergencia en los valores de E y H para vidrio.

Se realizó el procedimiento eliminando algunas constantes en la ecuación (3.12) tal y como es sugerido por Seitzman (1998) y aún así no se obtuvo la convergencia deseada.

Una de las razones por las cuales el método de O&P no converge es que el indentador tiene una geometría bastante irregular en su punta. Por esto se calculó el radio del indentador por el método propuesto por Hysitron (Hysitron Inc. 1999). Para esto se utilizaron los resultados de indentaciones en vidrio a 5, 6.5, 7,5 y 8.5 mN, con los que se encuentra un valor de 2,3 μm de radio en la punta. Este valor, sin embargo, es incorrecto debido a que si esto fuese así las predicciones de áreas de contacto con diagonales inferiores a 2 μm no sería factible de hacer con un indentador tipo pirámide como de hecho se logra. Este valor solo se puede explicar por la geometría irregular de la punta del indentador.

Debido al poco éxito con el método de O&P se intentó otro que será descrito a continuación

6.1.4 Método de calibración Lineal (ML)

Por las razones anteriores se implementó un procedimiento más simple, denominado Calibración Lineal, este método propuesto por Antunes J (2002) requiere del conocimiento previo del módulo de elasticidad de los materiales ensayados y del C_f del equipo, sustituyendo estos en la ecuación (3.9) se obtiene la altura de contacto (h_c), además con la ecuación (3.11) se puede calcular A_c y de ahí obtener una "altura ideal (h_L)" suponiendo que el indentador es perfecto (ecuación 3.10). Los datos de h_c y h_L se ajustan linealmente según la ecuación 6.2.

$$h_l = Ah_c + O_f \quad \text{Ecuación (6.2)}$$

Inicialmente se probó el método con Vidrio de Sílice, las constantes se ajustaron con los demás materiales de referencia obteniéndose los resultados mostrados en la figura 6. 7, la ecuación para h_l es:

$$h_l = 1,03h_c + 0,09 \quad \text{Ecuación (6.3)}$$

Este método de calibración además de resultar más fácil que el de O&P, permite tener una idea de la geometría del indentador, puesto que el coeficiente O_f está relacionado con el "Offset o desplazamiento" generado por el redondeo del indentador y A con la "inclinación" del indentador, generada por imprecisiones en el ángulo de tallado. Esto se ilustra en la figura 6. 8

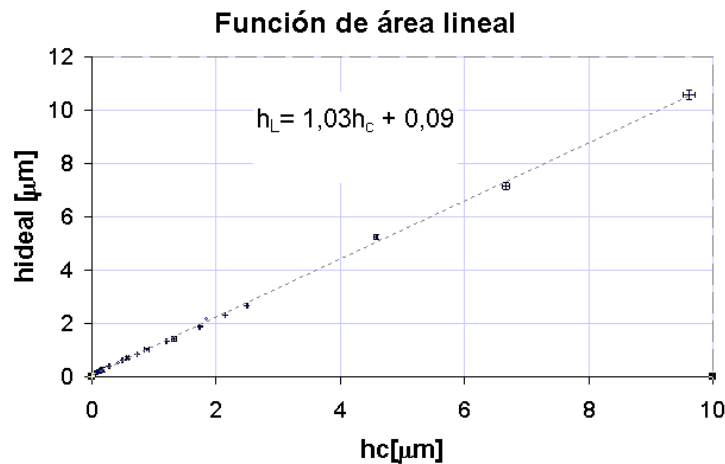


figura 6. 7 Resultados de la calibración lineal realizada en los materiales de referencia.

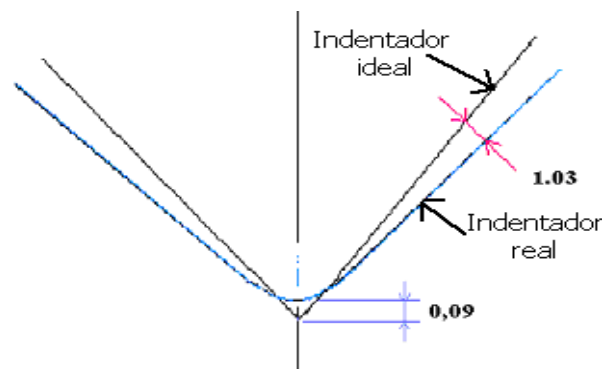


figura 6. 8 Esquema de un indentador perfecto y otro con: Redondeo en la punta y un ángulo de tallado mayor.

En las tablas 6.3 y 6.4 y en la figura 6. 9 se muestran los resultados de la evaluación de esta ecuación a diferentes cargas entre 5 y 1000 mN en los materiales de referencia y se compara con los resultados obtenidos utilizando la función de área propuesta por Franco Jr. para este equipo. También se evalúa el comportamiento de un sistema capa de 3μm de espesor de TiN depositada por PAPVD sobre acero H13[£], que muestra una disminución de la dureza a cargas bajas, fenómeno que entre otras razones se debe a la rugosidad del material, lo cual será discutida en la siguiente sección

tabla 6. 3 Resultados promedio de módulo de elasticidad obtenidos a cargas de entre 5 y 1000mN para los materiales de referencia

Material	E [GPa] obtenida por ML*	E hallada para F(A) propuesta por Franco Jr.	
		Corregida por TD	Sin corregir por TD
Aluminio	72,4±4	77,0±4,8	73,2±4,6
Vidrio	68,4±1,1	69,6±1,95	70,60±2,1
Alúmina [‡]	384,4±34,8	404,68±28,1	406,76±34,07

‡ Los valores para alúmina se obtuvieron para cargas superiores a 10mN

Los valores ± denotan una desviación estándar

- ML método lineal

[£] El autor agradece al Dr Franco Jr por proveer este material. Una descripción detallada del procesamiento de este material se encuentra en Franco Jr. (2003).

tabla 6. 4 Resultados promedio de dureza obtenidos a cargas de entre 5 y 1000mN para los materiales de referencia

Material	H [GPa] ML	H hallada para F(A) propuesta por Franco Jr.	
		Corregida por TD	Sin corregir por TD
Aluminio	0,50±0,12	0,5±0,11	0,51±0,11
Vidrio	5,79±0,08	5,65±0,2	6,19±0,19
Alúmina [‡]	21,41±2,93	21,8±2,8	22,47±4,14

‡ Los valores para alúmina se obtuvieron para cargas superiores a 10mN

‡ Los valores ± denotan una desviación estándar

Se debe notar que los valores de módulo de elasticidad de los materiales de referencia fueron obtenidos de la literatura. Para el caso del Vidrio y del aluminio se tiene bastante concordancia en varias referencias consultadas, sin embargo para el caso de la Alúmina esto no es así, debido a que el grado de porosidad y pureza de ésta modifica los valores (McColm I 1990) que están en un intervalo de 380 a 420 GPa, según la literatura consultada. Debido a que el módulo obtenido mediante la técnica de nanoindentación desconsidera la porosidad del material, ya que solo se realizan indentaciones en zonas con porosidad fina y bien distribuida, se considera que los valores obtenidos aquí están dentro de lo esperado.

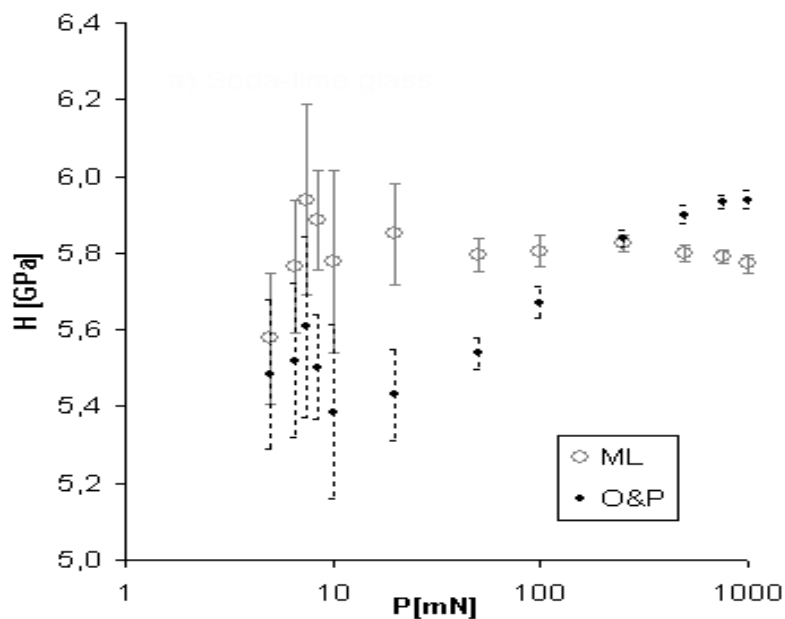


figura 6. 9 Comparación de la dureza obtenida mediante el uso de la función de área propuesta por Franco Jr (O&P) y la obtenida aquí por el método lineal (ML)

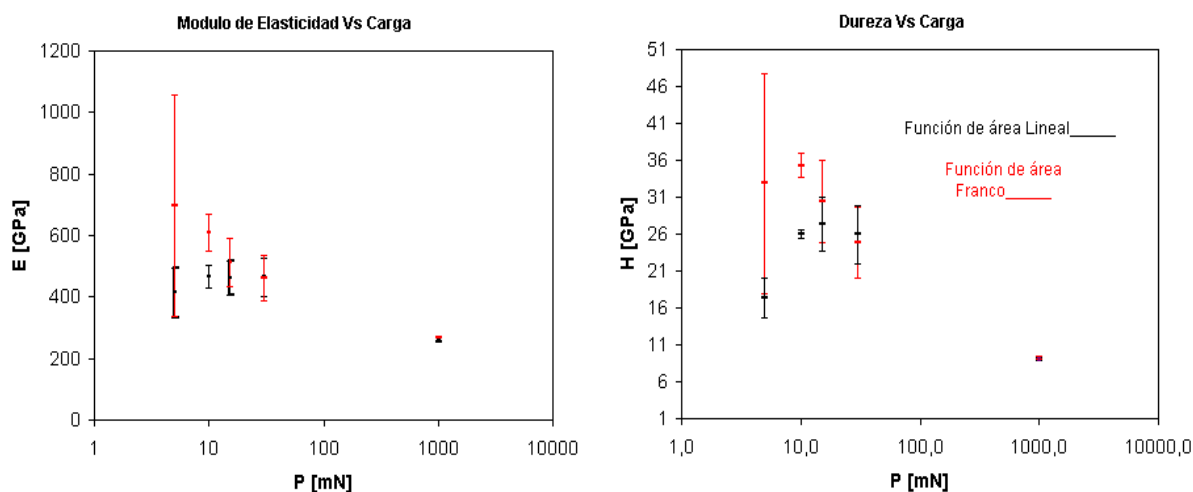


figura 6. 10 Variación de la dureza y módulo de elasticidad para una capa de 3 μm de espesor de TiN PAPVD depositada sobre acero H13 Nitruado por plasma. Propiedades evaluadas según la función de área lineal y la función hallada por Franco J. (2003)

Como conclusión, tanto la función de área propuesta por Franco Jr como la función lineal desarrollada en este trabajo producen valores cercanos a los esperados. Sin embargo la función lineal produce menos variación en los resultados, y valores mucho más cercanos a los esperados que en el caso de la función propuesta por Franco Jr. particularmente cuando se utiliza en cargas bajas. Esto se debe a que este autor halló la función con la ayuda de medición de las huellas, lo que hace que a cargas bajas, especialmente en materiales duros, se pierda precisión tal y como se muestra en la figura 6. 10. También debe notarse que la corrección de los datos debido al efecto de dilatación térmica mejora notablemente los valores obtenidos. Otra de las ventajas del método lineal es que permite hallar la función de área de manera mucho más fácil, ya que no se requiere la medición de diagonales ni procesos iterativos tediosos, además que la ecuación refleja la geometría del indentador.

Antes de continuar con la evaluación de los sistemas sustrato recubrimiento, se discuten el efecto de la dilatación térmica, la rugosidad y la interpretación de las curvas L.

En la figura 6. 11a se muestra una grafica obtenida durante el proceso de calibración, que permite realizar la corrección de los datos debido a la rugosidad de la muestra, según el procedimiento descrito en la sección 3.2.2. Para los materiales de referencia estudiados, no se observa ningún cambio brusco ni puntos fuera de la línea de tendencia de los datos, debido al pulido y baja rugosidad, lo que hace que no sea necesario realizar dicha corrección.

En la figura 6. 11b se muestra una grafica típica de los datos en el periodo de fluencia final, que permite determinar la dilatación térmica de todo el sistema y realizar las correcciones necesarias debidas a este fenómeno según lo descrito en la sección 3.2.1. Este fenómeno es todavía, a juicio del autor, poco claro debido a que si el efecto único de la temperatura produciría una curva algo más plana y con una dispersión más alta de los datos. Parece que esta curva incorpora una serie de efectos como vibraciones mecánicas, fluencia del material ensayado (que no puede ser eliminado totalmente en este equipo) y efectos térmicos debido a la falta de aislamiento

atmosférico del sistema. Sin embargo el estudio de estas variables no puede ser realizado en tanto no se realicen los montajes y se tomen las precauciones necesarias. Aún así la incorporación de esta corrección demostró una mejora notable en los valores esperados de las propiedades medidas.

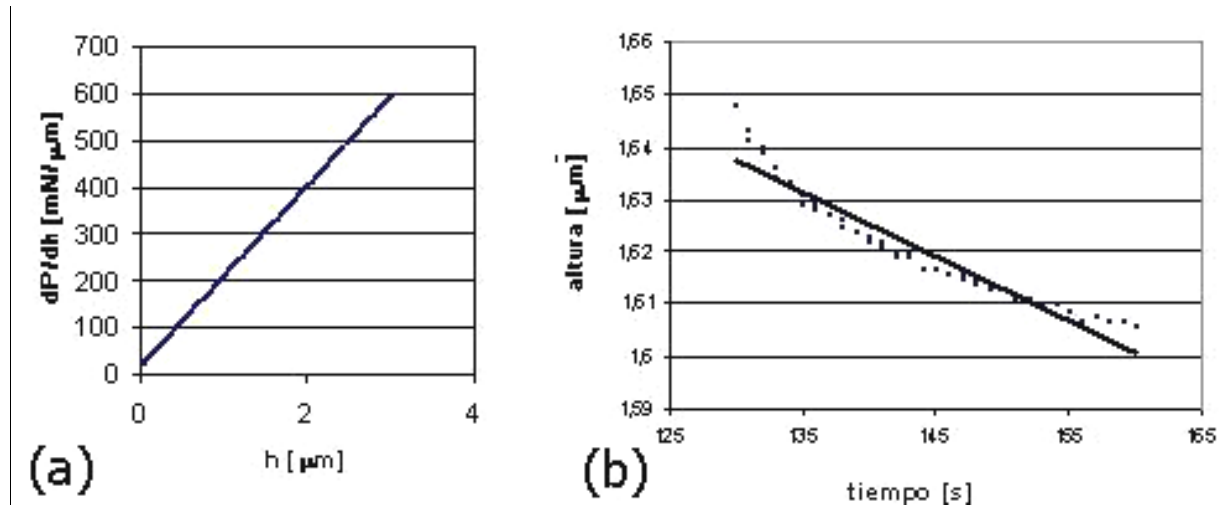


figura 6. 11 respuesta de vidrio a indentación dinámica a) gráfico dP/dh para determinar si es necesario corregir los datos debido a la rugosidad de la muestra. b) gráfico h Vs t para la curva de creep final para determinar la influencia de la dilatación térmica.

En la figura 6. 12 se muestra una curva L típica de un material homogéneo sin la presencia de capas de óxidos ni recubrimientos. Esta curva fue obtenida para vidrio con una carga de 1000 mN la cual es lineal como se espera de lo discutido en el capítulo 3.5. Sin embargo se debe tener cuidado a la hora de su interpretación debido a que como se muestra en las figura 6. 13 a y b, a cargas de 5 mN, típicas en la evaluación de películas delgadas, se muestra una curvatura inicial debida a que la punta del indentador es irregular y no a un cambio en el comportamiento del material. Estas curvas muestran que en materiales blandos como el aluminio el efecto no es importante ya que rápidamente se logran profundidades grandes, mientras que en materiales duros los datos por debajo de 20 nm deben ser descartados para este tipo de análisis.

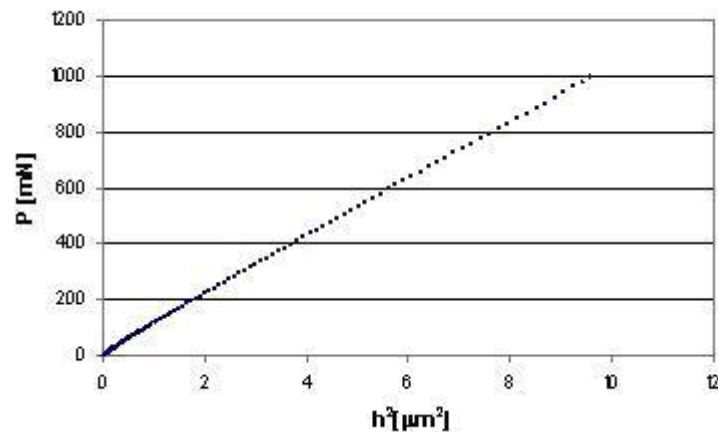


figura 6. 12 Gráfico P Vs h^2 para vidrio que permite determinar un cambio de respuesta en materiales, particularmente en sistemas con recubrimientos.

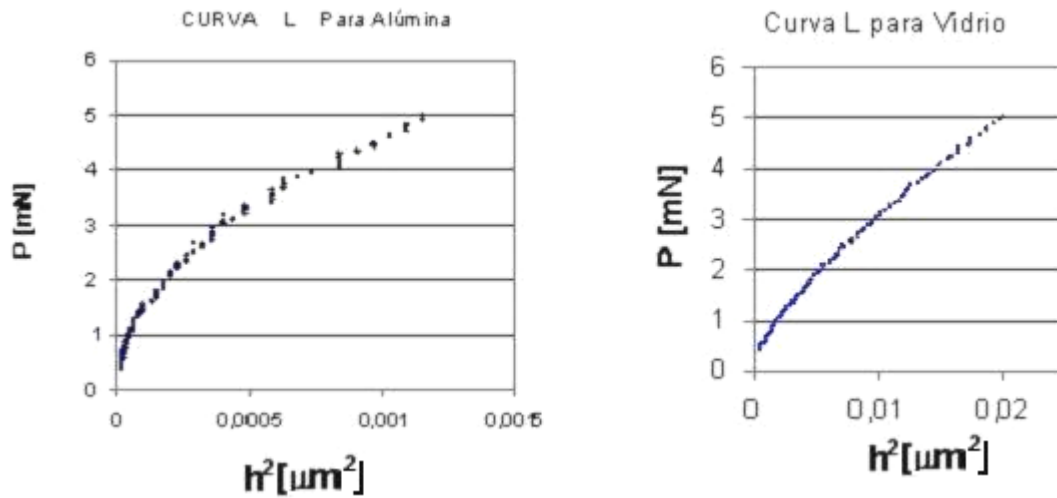


figura 6. 13 Curvas L para alúmina a la izquierda y vidrio a la derecha a baja carga (5mN)

Con estos resultados ahora se puede proceder a realizar los ensayos de nanoindentación sobre los materiales en estudio, la rutina de cálculo implementada utiliza la ecuación (6.2) para el cálculo del área de contacto.

6.2 Evaluación del comportamiento mecánico de los sistemas capa-sustrato

6.2.1 Recubrimientos comerciales

En la figura 6. 14 se muestran las curvas P Vs h/t (RID) para los lotes $M2S-B$, $INOX-B$ y $M2H-L$.

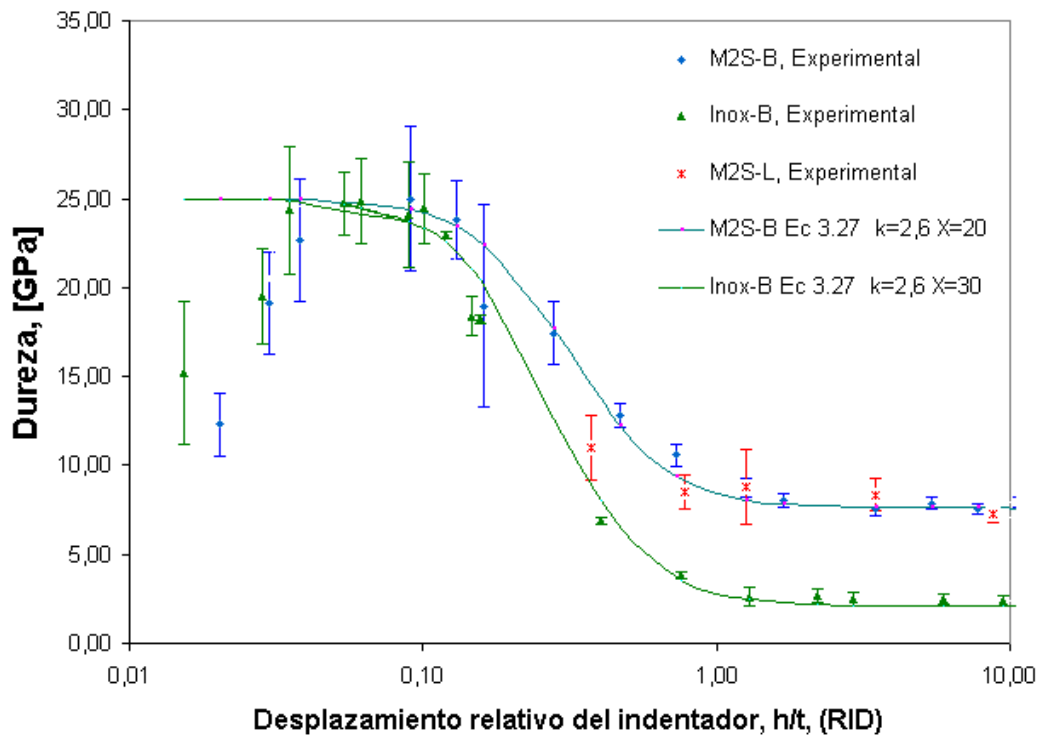


figura 6. 14 Curva RID para los diferentes materiales estudiados.

Esta figura muestra las siguientes características:

En los recubrimientos realizados en la cámara *Balzers*, hay una disminución de la dureza a cargas inferiores a los 15 mN, esto está asociado a dos factores:

El primero es la rugosidad del sistema, la cual es del orden de 40 nm. Las profundidades alcanzadas a esta carga son del orden de 117 nm, mientras que a 5 mN son del orden de 60 nm, lo que implica que en muchos casos el área de contacto será sobreestimada como se muestra en la figura 6. 15, en la que se muestran los eventos posibles de contacto en una superficie rugosa. Esto mismo explica el aumento de la dispersión de los datos en este intervalo de cargas (Bouzakis 2003), lo que también está asociado con lo ya discutido sobre irregularidad de la punta del indentador. Sin embargo debe anotarse que el parámetro *Ra* por si solo no ofrece una completa caracterización topográfica de la superficie y sería adecuado en estudios posteriores el uso de otros parámetros que permitan una mejor descripción de ésta.

Otra de las explicaciones que puede darse es que debido a que el crecimiento es columnar, a medida que la capa crece se tiende a tener una estructura más abierta, o lo que es lo mismo con menos rigidez, por lo que la dureza medida será menor. La suma de estos dos efectos es entonces la responsable del fenómeno observado.

Por otra parte, los valores predichos por la ecuación 6.1 a estas profundidades no muestran una disminución de la dureza, por el contrario esta aumenta como se muestra en la figura 6. 10, lo que significa que la ecuación 6.2 se comporta mejor a bajas cargas.

Otra de las características importantes es que en general los valores de dureza medidos para el lote *Inox-B* presentan menos dispersión que para el lote *M2S-B*, lo que es de esperarse ya que el sustrato de este último lote presenta varias fases y una rugosidad mayor que el lote *Inox-B*.

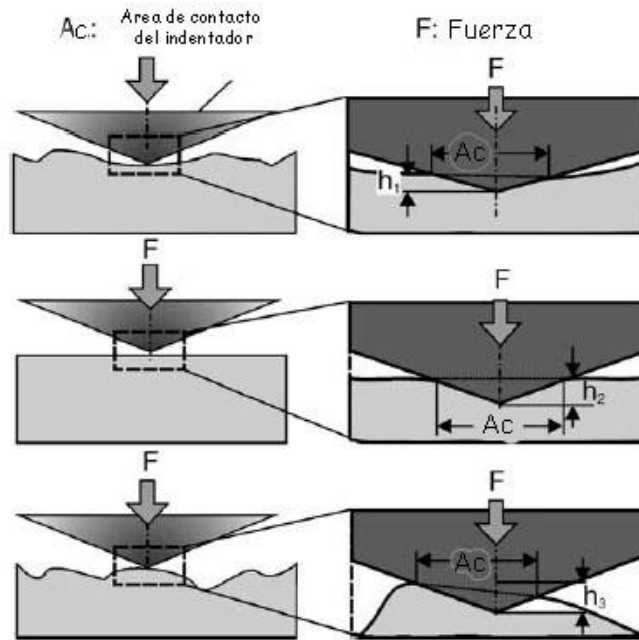


figura 6. 15 Ilustración del efecto de la rugosidad sobre el área de contacto. Nótese que el caso de medir sobre un valle o en una superficie plana no hay problema, mientras que cuando se hace sobre una cresta se sobreestima el área de contacto.

Después de 15mN y hasta unos 50mN se tiene una región plana en la curva de la que se puede concluir que los recubrimientos tienen una dureza del orden de 25 GPa, lo que indica que el espesor de las capas (de 3,1 para el lote INOX-B mayor que el del lote M2S-B de 2,95), no genera diferencia en la dureza del recubrimiento, puesto que a estas cargas las zonas deformadas plásticamente se encuentran dentro de la capa y no se ha producido fluencia del sustrato como se demostrará más adelante.

De aquí en adelante se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

Los valores de las cargas correspondientes a fenómenos como "pop-in" puntos de transición entre regímenes de dominio de la capa (Tc/s) o del sustrato (Ts/s), presentan una variación estadística, cuya desviación estándar es inferior al 10% del valor reportado, sin embargo debido al bajo número de probetas estudiadas no se hace un estudio de esta variación. Los diferentes fenómenos no siempre ocurren en cada una de las indentaciones, así que los resultados y las imágenes mostradas corresponden a eventos que ocurren en la mayoría de las indentaciones para cada uno de los lotes.

Las curvas D y L del lote M2S-B para cargas de 15 y 50 mN mostradas en las figura 6. 16 figura 6. 17 presentan mucho ruido por lo que es difícil identificar fenómenos de agrietamiento. Las imágenes y perfiles obtenidos a 85 mN, mostradas en la figura 6. 18 dan indicios de algún tipo de agrietamiento tal y como parecen indicar los escalones. En la figura 6. 16 b la línea señalada con el número 1 muestra el punto por debajo del cual los datos para el análisis de las curvas L deben ser descartados, esto ocurre aproximadamente a 35 nm. La figura 6. 17 b muestra el punto en el cual el comportamiento del sistema deja de ser dominado por la capa (Tc/s), a aproximadamente 40 mN que corresponden a una profundidad de 210 nm, equivalente a aproximadamente el 7% del espesor de la capa.

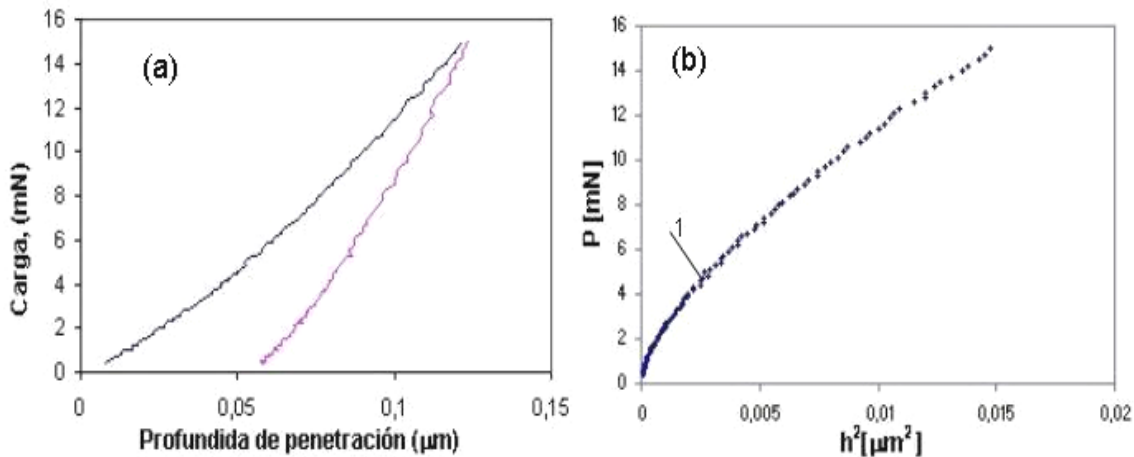


figura 6. 16 (a) Curva $P-h$ (b) Curva $P-h^2$ para lotes M2S-B obtenidas a 15 mN

Los valores de transición de dominio de capa y dominio de sustrato son influenciados fuertemente por el valor de la carga utilizada en el análisis, es decir se puede tener una falsa impresión de linealidad de las curvas dependiendo del intervalo analizado. En la figura 6. 19 se observan las curvas L para los lotes M2S-B e Inox-B obtenidas a 75 mN, se determina de estas que el punto Tc/s se halla a 50 mN para ambos lotes y no a 40 mN como aparenta la figura 6. 17 correspondiente a 50mN de carga; en la figura 6. 19 también se muestran las graficas P Vs $h^{1.5}$,

esto se intentó con base en los estudios de Bolshakov (1998) quien sugiere que las curvas de carga y descarga se modelan como P Vs $h^{1.5}$, independiente del tipo de indentador utilizado. Como se ve en estas graficas las curvas son más lineales, permitiendo una identificación más fácil del punto de transición Tc/s . Ambos gráficos L y $P-h^{1.5}$ producen los mismos valores de Tc/s . Estos estudios y los resultados aquí obtenidos, sugieren que el comportamiento durante el contacto elastoplástico de los materiales, es dominado por el material más que por la geometría del indentador.

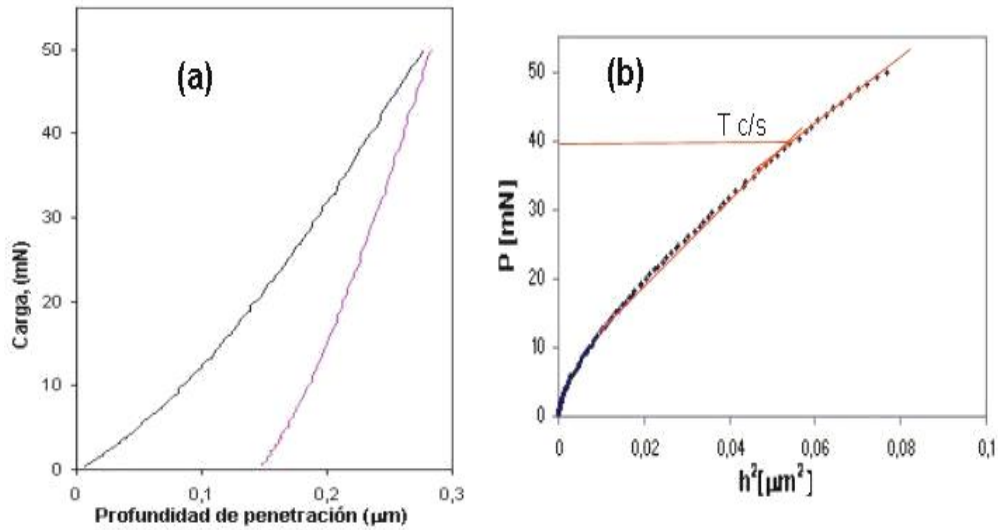


figura 6. 17 Curvas $P-h$ y $P-h^2$ para lotes M2S-B obtenidas a 50 mN

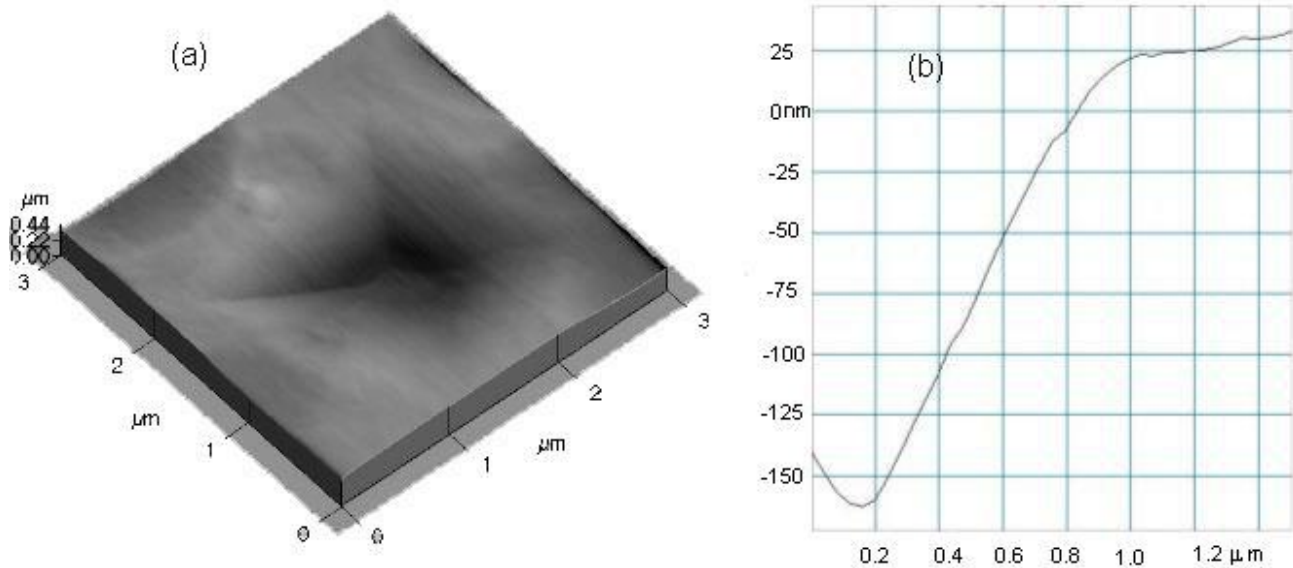


figura 6. 18 (a) imagen MFA de indentación a 85mN en lote M2S-B, en la que no hay evidencia de agrietamiento. (b) corte sobre una de las aristas de la indentación en la que no se aprecia apilamiento

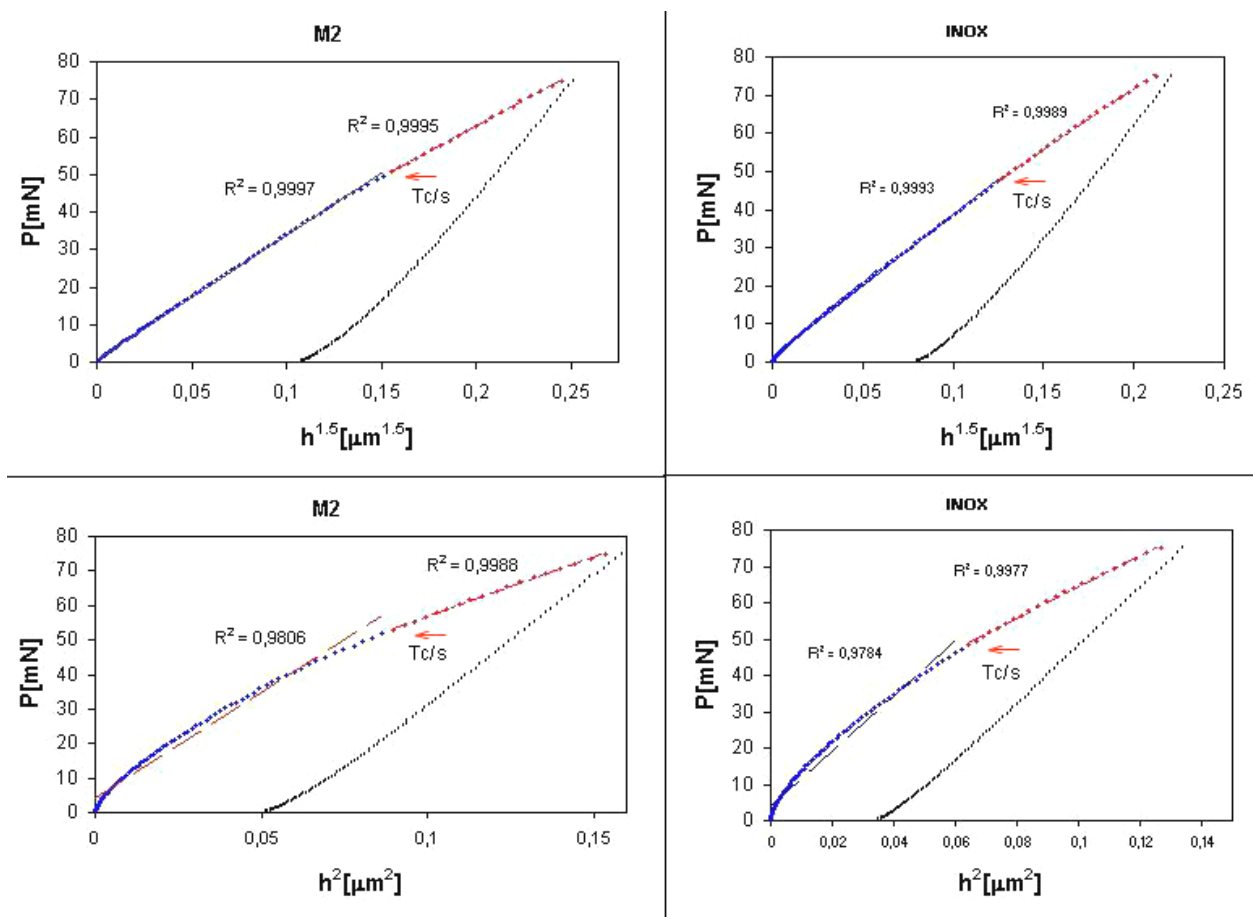


figura 6. 19 Curvas $P-h^2$ y $P-h^{1.5}$ para lotes M2S-B e Inox obtenidas a 75 mN, se muestran los valores de R^2 para cada uno de los segmentos lineales.

Para el lote *Inox-B* los resultados a cargas de 15mN a 50 mN, mostrados en la figura 6. 20 y 6.21, soportan los mismos comentarios que para los obtenidos en los lotes M2S-B, sin embargo, para cargas superiores la capa aplicada en el lote *Inox-B* se comporta distinto a la aplicada sobre el acero M2, como se discute a continuación.

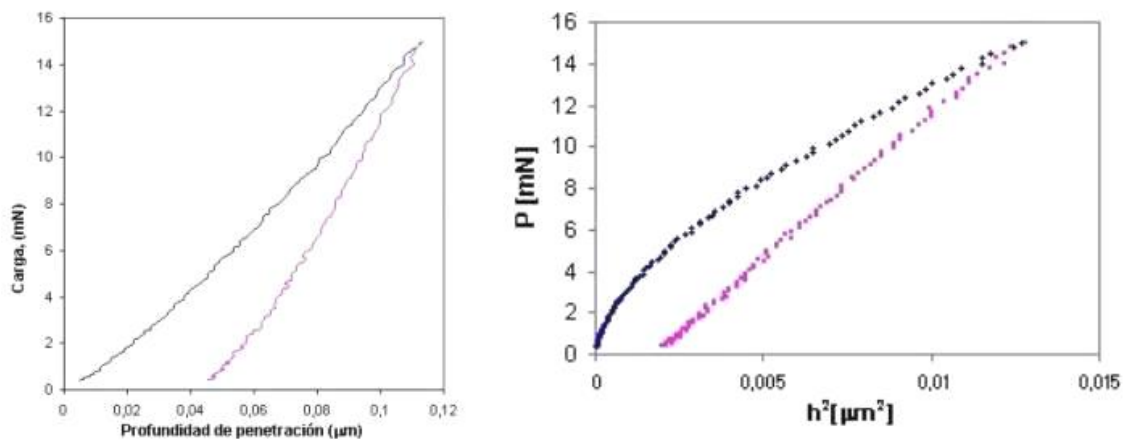


figura 6. 20 Curvas $P-h$ y $P-h^2$ para lotes *Inox-B* obtenidas a 15mN

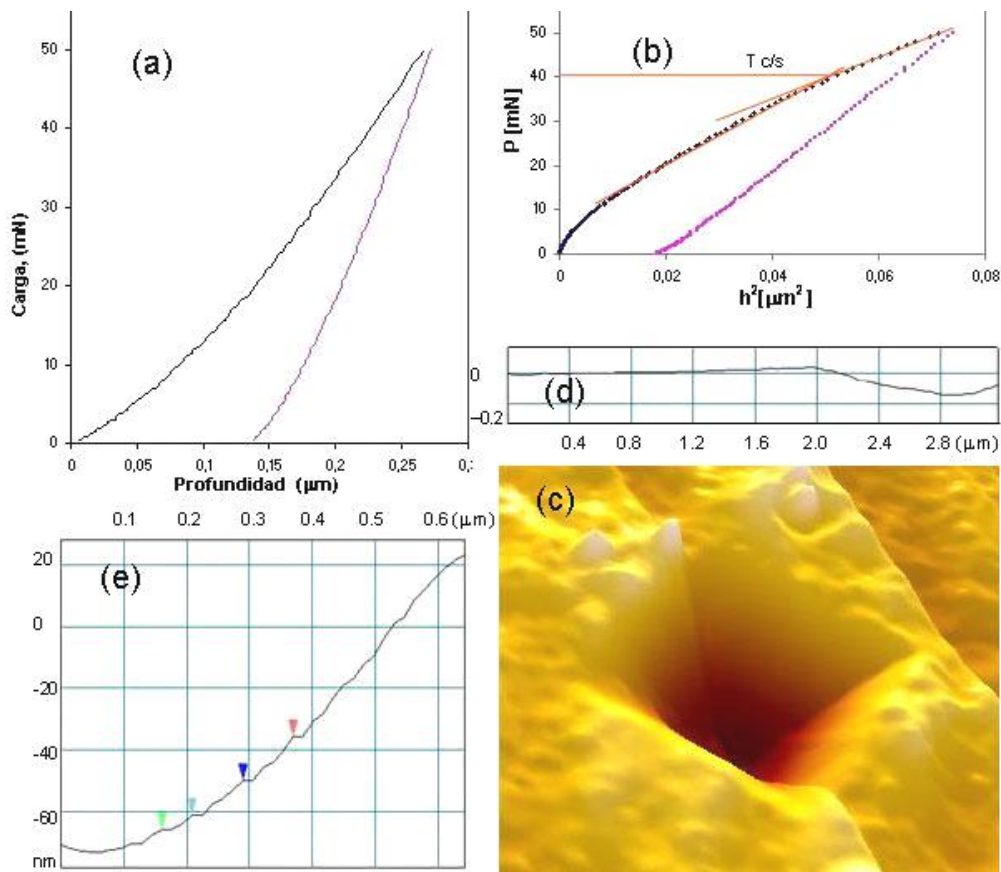


figura 6. 21 imágenes respuesta de los lote Inco-B a indentación a 50mN (a) curva P-h (b) Curva P-h², el punto Tc/s muestra la transición de comportamiento dominado por la capa a un comportamiento en donde el sustrato y las grietas juegan un papel importante. (c) imagen MFA en la que no se evidencia un proceso de agrietamiento que sin embargo parece estar presente como se muestra en. (e) por los escalones producidos en el corte transversal de la indentación por una de las caras). En (d) se muestra un corte transversal que sugiere la presencia de apilamiento.

En las tabla 6. 5 y 6.6, se muestran los resultados predichos por el método de *O&P* para la diagonal y altura final de algunas indentaciones, también se muestran las mediciones hechas de estas longitudes mediante *MFA* y *MEB*. Estos resultados y según las predicciones de Bolshakov (1997, 1998) permiten establecer que para el lote M2S-B no se presenta apilamiento para cargas inferiores a 1000 mN, mientras que para el lote Inco encima de 250 mN este podría ocurrir.

Sin embargo, las imágenes *MFA* (figura 6. 22) sugieren la presencia de apilamiento a cargas de entre 50 y 90 mN. De acuerdo a lo discutido en la sección 3.2, este apilamiento haría que el modelo de *O&P* arroje diferencias en los valores predichos y reales de la altura de contacto. Sin embargo, los valores de mediciones hechas por *MFA* y *MEB* para las diagonales y la altura residual de la indentación (h_f), hecha desde el fondo de la huella hasta el punto más alto (tabla 6. 5), resultaron próximas a las predichas por el método de *O&P*, para este intervalo de cargas.

Debido a que a estas cargas la capa domina el comportamiento del sistema y las huellas tienen la forma de alfiler (cóncava), se puede decir que este apilamiento en el borde de la indentación es poco probable que ocurra y lo que se observa es más bien un efecto ficticio debido a la rugosidad de la superficie, que a estas dimensiones es del orden de las profundidades alcanzadas.

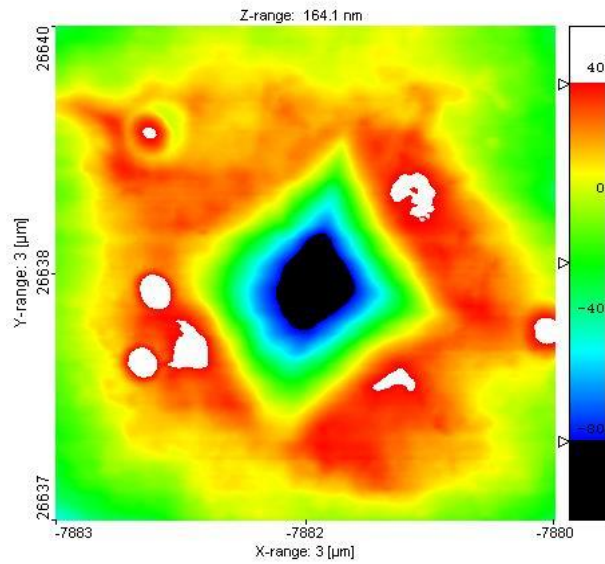


figura 6. 22 Imagen MFA en la que muestra una impresión en forma de “afilera” y apilamiento alrededor de una indentación en lote Inox-B a 50mN.

tabla 6. 5 Algunos parámetros geométricos medidos mediante MFA o MEB y calculados mediante el método de O&P, con la función de área lineal, para una probeta del lote Inox-B

P[mN]	d[μm] O&P	d [μm] MFA	h _f [μm]	h _f -MFA[μm]	h _f /h _m
1000	27,66	25,83*	3,47	-	0,88
500	16,16	13,70	1,97	1,0	0,85
250	8,53	7,57	0,94	0,69	0,76
90	3,13	3,15	0,26	0,26	0,58
85	2,56	2,78	0,19	0,2	0,51
50	2,04	2,02	0,14	0,16	0,50
15	1,11	-	0,04	-	0,38

tabla 6. 6 Algunos parámetros geométricos medidos mediante MFA o MEB y calculados mediante el método de O&P, con la función de área lineal, para una probeta del lote M2S-B

P[mN]	d[μm] O&P	d [μm] MFA	h _f [μm]	h _f -MFA[μm]	h _f /h _m
1000	13,75	13,5	1,45	1,03	0,67
500	8,84	8,6	0,90	0,6	0,66
250	5,36	5,5	0,50	0,47	0,61
100	3,25	3,22	0,28	0,27	0,58
85	2,67	2,73	0,20	0,19	0,51
50	2,00	-	0,13	-	0,48
15	1,15	-	0,04	-	0,38

Al aplicar cargas más altas se comienzan a tener diferencias significativas en la respuesta entre los lotes. El lote Inox-B muestra claramente a 85mN la presencia de *pop-in* tal como se indica en el punto P1 en la figura 6. 23a, mientras que en los lotes M2 hasta 100mN no ha sucedido como se muestra en la figura 6. 24, apenas por encima de 100mN acontecen este fenómeno como se muestra en el punto P1 de la figura 6. 25.

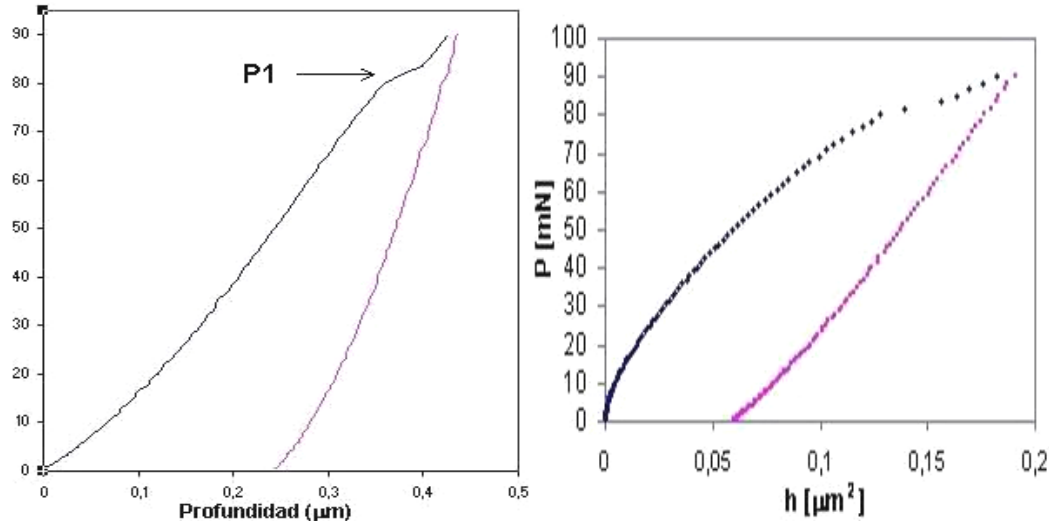


figura 6. 23 lote INOX-B: curvas P-h, y L obtenidas a 90mN

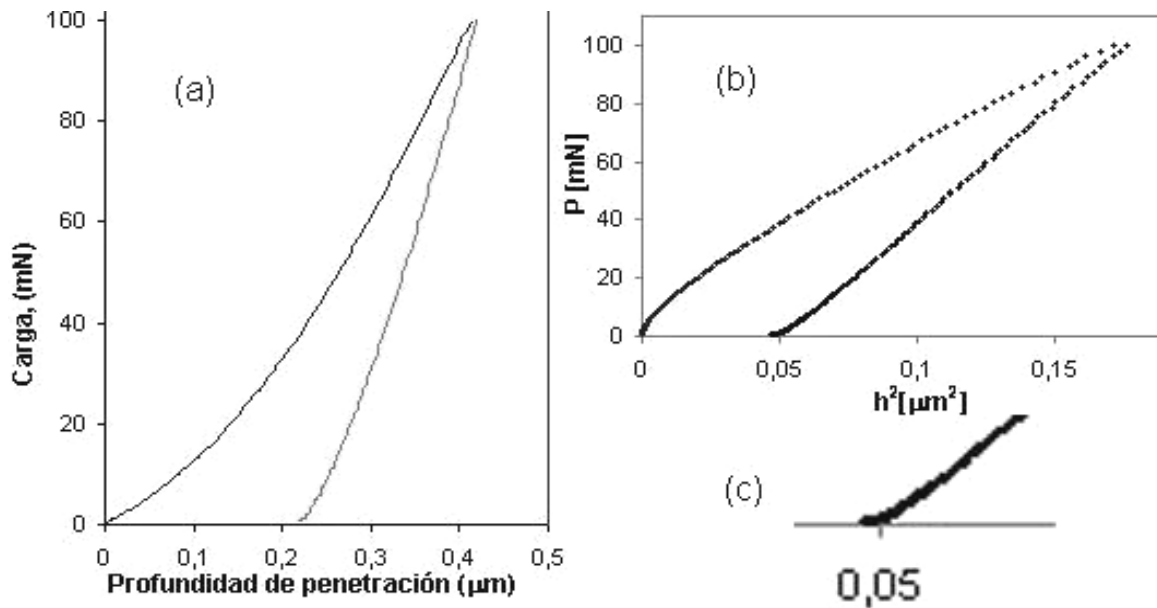


figura 6. 24 curvas para el lote M2S-B obtenidas a 100mN (a) curva P-h, (b) curva L. (c) ampliación de la zona final de descarga de la curva L, que muestra una disminución rápida de la profundidad en este periodo .

En la figura 6. 25 se muestran los resultados de indentaciones a 250 mN para el lote M2S-B: en a) se muestra la curva D en la que se detecta pop-in, en b) y c) se muestra el aspecto de escalones de las grietas generadas en el recubrimiento sobre una de las caras y que son paralelas al borde de la indentación. En d) se muestra la curva D en la cual están los puntos de transición Tc/s y Ts/s .

En la figura 6. 26 se muestran los resultados de indentaciones a 250 mN para el lote *Inox-B*: en *a*) se muestra la curva *D* en la que se detecta una cantidad mayor de *pop-in* que para el lote *M2S-B*. En *b*) se muestra la curva *L* en la cual están los puntos de transición *Tc/s* y *Ts/s*. En *c*) y *d*) se muestra el aspecto de escalones de las grietas generadas en el recubrimiento sobre una de las caras, que aparentemente son del mismo tipo que las del lote *M2S-B* pero su intensidad es mayor. En *e*) se muestran grietas tipo circunferenciales en los bordes. Este tipo de grieta es favorecido por el apilamiento del material, (figura 6. 26d) que está presente para el lote *Inox-B* y que para el lote *M2S-B* no se detectó hasta este nivel de carga.

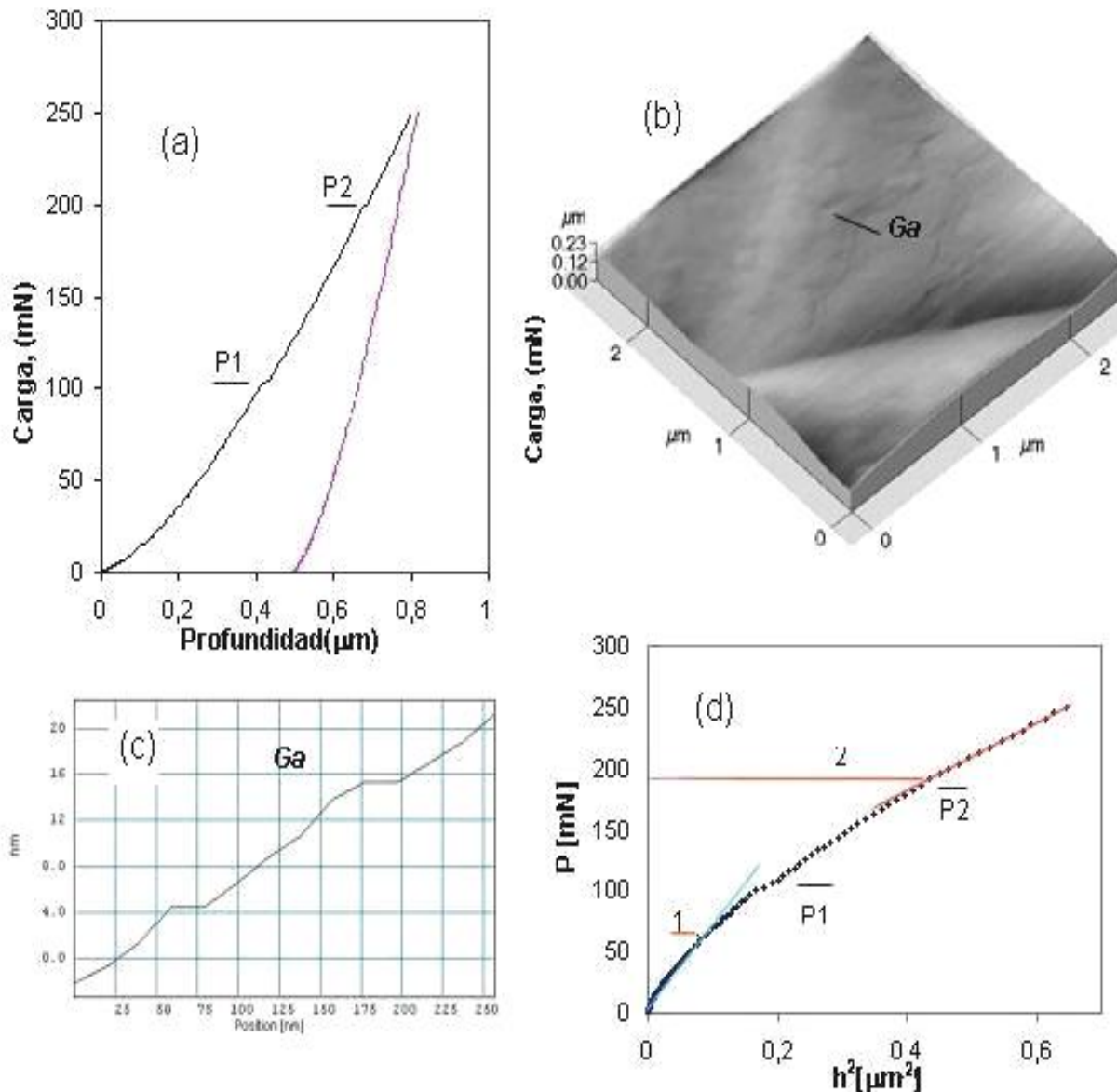


figura 6. 25 Respuesta de los lotes *M2S-B* a indentación a 250mN (a)curva *P-h* en la que los puntos *P1* y *P2* denotan "Pop-in". (b) imagen *MFA* en la que se evidencia un proceso de agrietamiento señalado como *GA* y cuyo corte es mostrado en (c) en la que se evidencian dos escalones. (d) Curva *P-h²*, el punto 1 muestra la transición de comportamiento dominado por la capa a un comportamiento en donde el sustrato y las grietas juegan un papel importante, el punto 2 muestra la transición a un comportamiento dominado en mayor proporción por el sustrato.

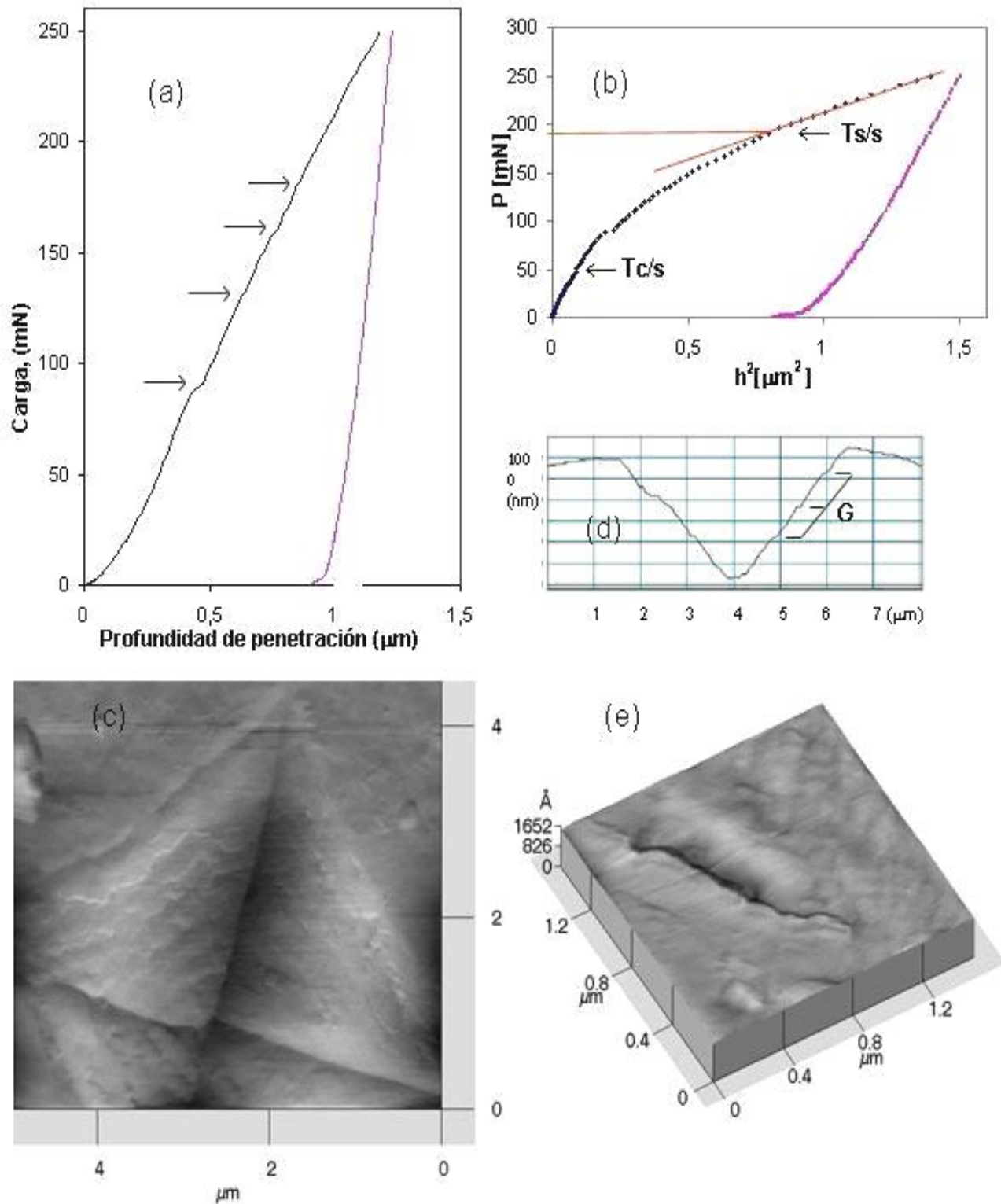


figura 6. 26 imágenes y respuesta de los lotes Inox B a indentación a 250mN (a)curva P-h en la que se muestran con flechas los puntos de "Pop-in"; su identificación se facilita con la curva L mostrada. en (b). En (c) imagen MFA en la que muestra una impresión en forma de "alfiler" y grietas tipo anillo, las que se muestran como escalones en el corte transversal de la figura (d). que además muestra apilamiento. En (e) se muestra una ampliación del vértice de la indentación que permite observar una grieta tipo anillo pero que además permite establecer que esta se propaga hacia en l interior del recubrimiento.

Aparentemente las curvas D a 250 mN para los lotes $M2S-B$ e $Inox-B$ permiten establecer los puntos de transición a partir de los cuales el comportamiento es dominado por el sustrato; estos se identifican en las figura 6. 25 y 6.26 como Ts/s , el punto en donde la línea roja es tangente a la curva D . Estas indican que la transición ocurre a 180 mN para ambos lotes, o lo que es lo mismo a $0.93\mu\text{m}$ para el lote $Inox$ y a $0.68\mu\text{m}$ para el lote $M2$. Sin embargo como ya se discutió, los valores de transición de dominio de capa y sustrato son influenciados por el valor de la carga utilizada en el análisis, por tanto esto será analizado con más detenimiento más adelante.

En la figura 6. 27 se muestran los resultados de indentaciones a 500 mN para el lote $M2S-B$. En a) se muestra la curva D en la que se detecta la presencia de pop-in; note que es necesario ampliar algunas regiones de la curva para detectar este fenómeno, en la figura b) se muestra el aspecto general de la impresión en la que se identifican grietas circunferenciales en los bordes y dentro de la impresión. En c) se muestra la curva L en la cual está el punto de transición Ts/s que permite establecer que el sustrato comienza a tener mucha importancia a partir de 230 mN.

En la figura 6. 28 se muestran los resultados de indentaciones a 500 mN para el lote $Inox-B$. Los procesos de agrietamiento se acentúan y topográficamente son más fáciles de observar (figuras c y d); sin embargo, a medida que se aumenta la carga el sustrato juega un papel más importante y por lo tanto los fenómenos sucedidos en la capa, como la propagación súbita de grietas, serán difíciles de detectar (figuras a y b). Además la curva L muestra el punto Ts/s a 300 mN.

Finalmente se muestra en las figura 6. 29 y 6.30 las respuestas de los lotes a carga de 1000 mN; el sistema sigue evolucionando de la misma manera que hasta 500 mN. Las imágenes MFA y MEB muestran como aspectos importantes: una morfología más clara del agrietamiento sufrido, tanto en los bordes (grietas circunferenciales) de la indentación como en las caras de esta (grietas tipo nido), la presencia de apilamiento en los bordes de la indentación y también una forma cóncava de la huellas. Estas morfologías son particularmente notorias en el lote $Inox-B$.

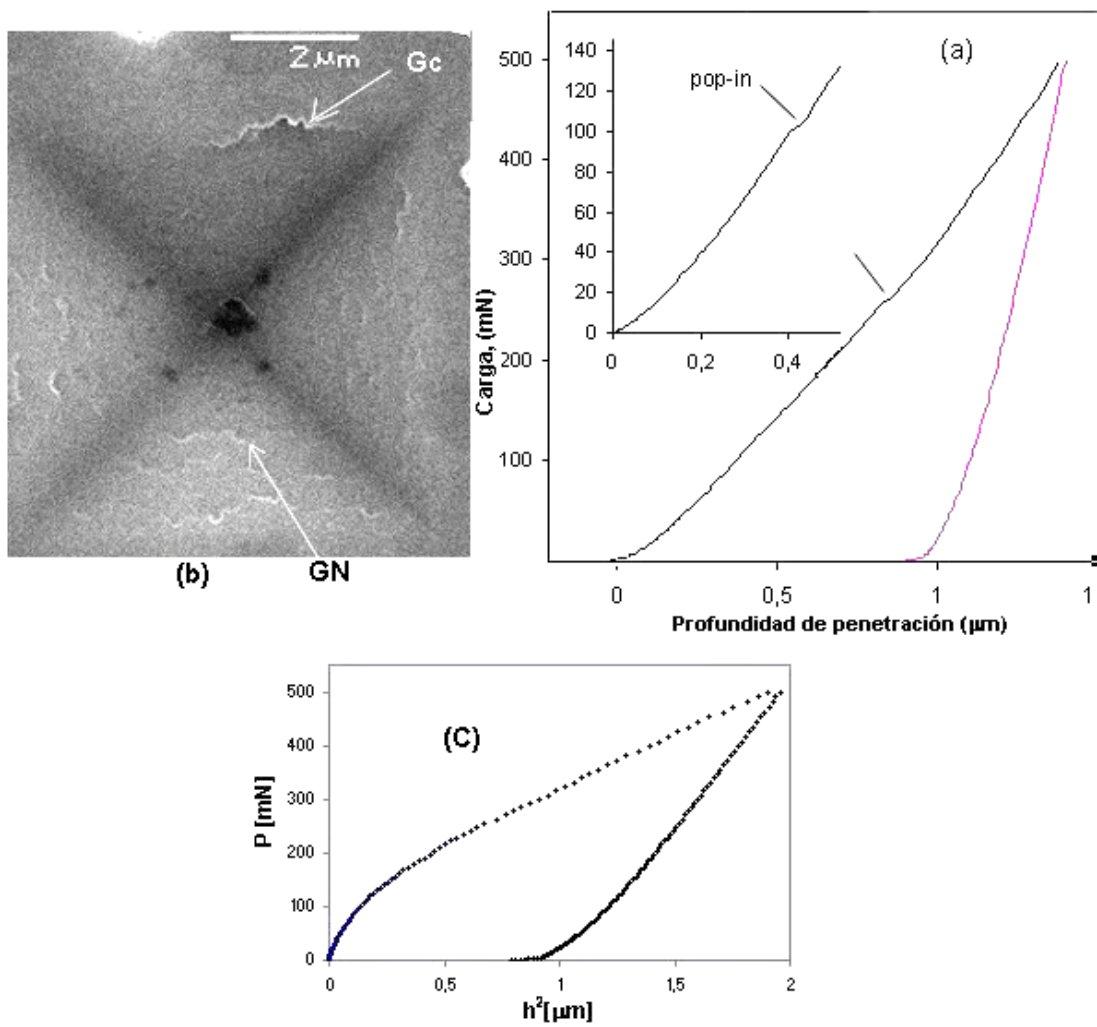


figura 6. 27 imágenes y respuesta del lotes M2S-B a indentación a 500mN (a) curva P-h en la que se muestran puntos de "Pop-in". en la misma se muestra una ampliación de la zona inicial de carga (b) imagen MEB en la que muestra una impresión en forma de "alfiler" o cóncava, (c) Curva P-h² (L)

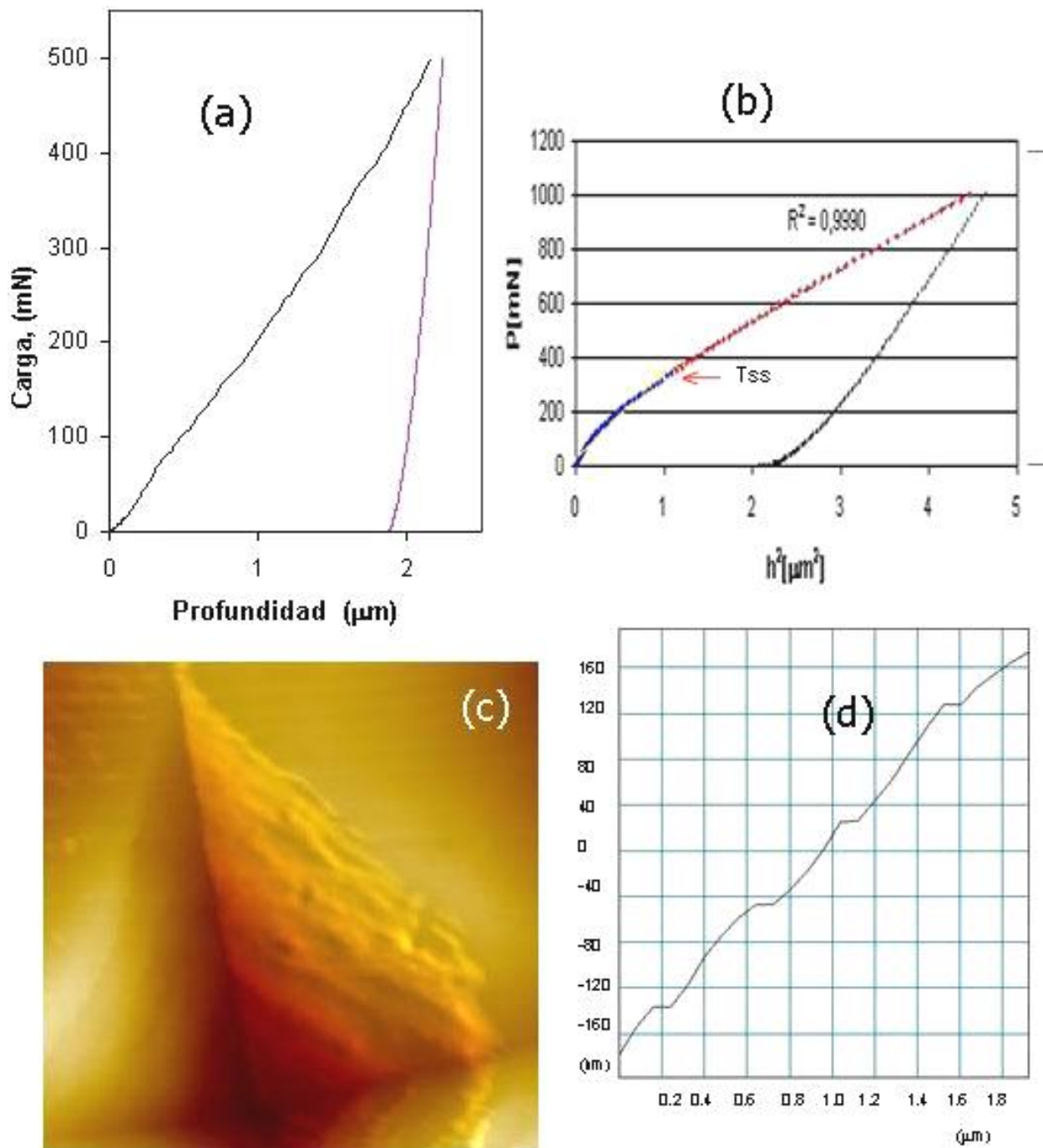


figura 6. 28 indentación a 500mN del lote Inox-B (a)curva P-h, (b) Curva P-h². (c) imagen MFA vista desde abajo que muestra grietas tipo circulares, (d) mediante MFA, cortes a través de la cara mostrada en (c) que muestra la morfología de la zona agrietada.

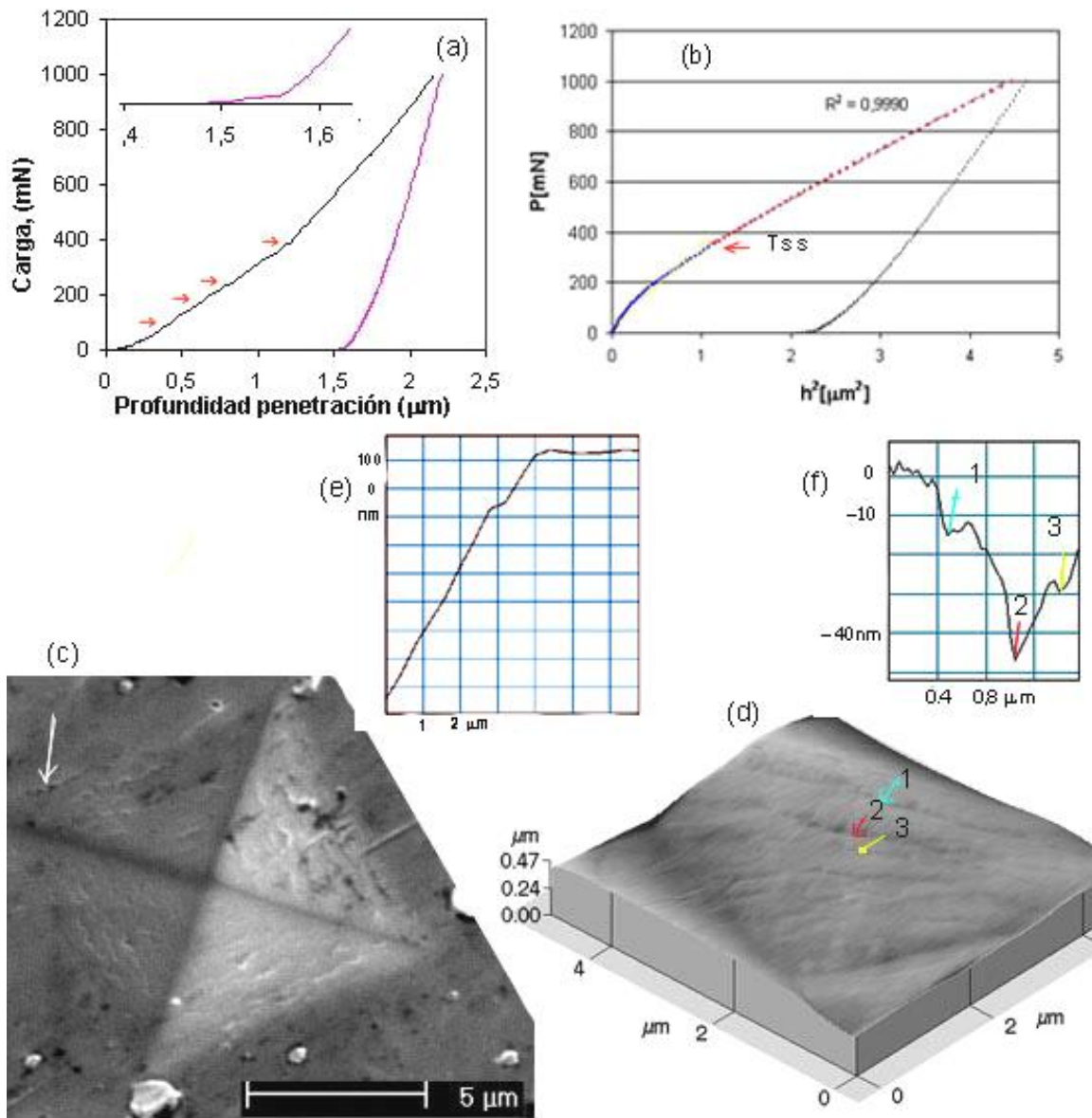


figura 6. 29 Indentación a 1000mN del lote M2S-B (a) curva P-h, en la misma se muestra una ampliación de la zona final de descarga (b) (f) Curva P-h². (c) imagen MEB que muestra grietas tipo circulares, las mismas que son detalladas en (d) mediante MFA, cortes a través de la indentación, en la zona agrietada se muestran en (f). En (e) se muestra el corte transversal de la indentación en la que no se muestra apilamiento.

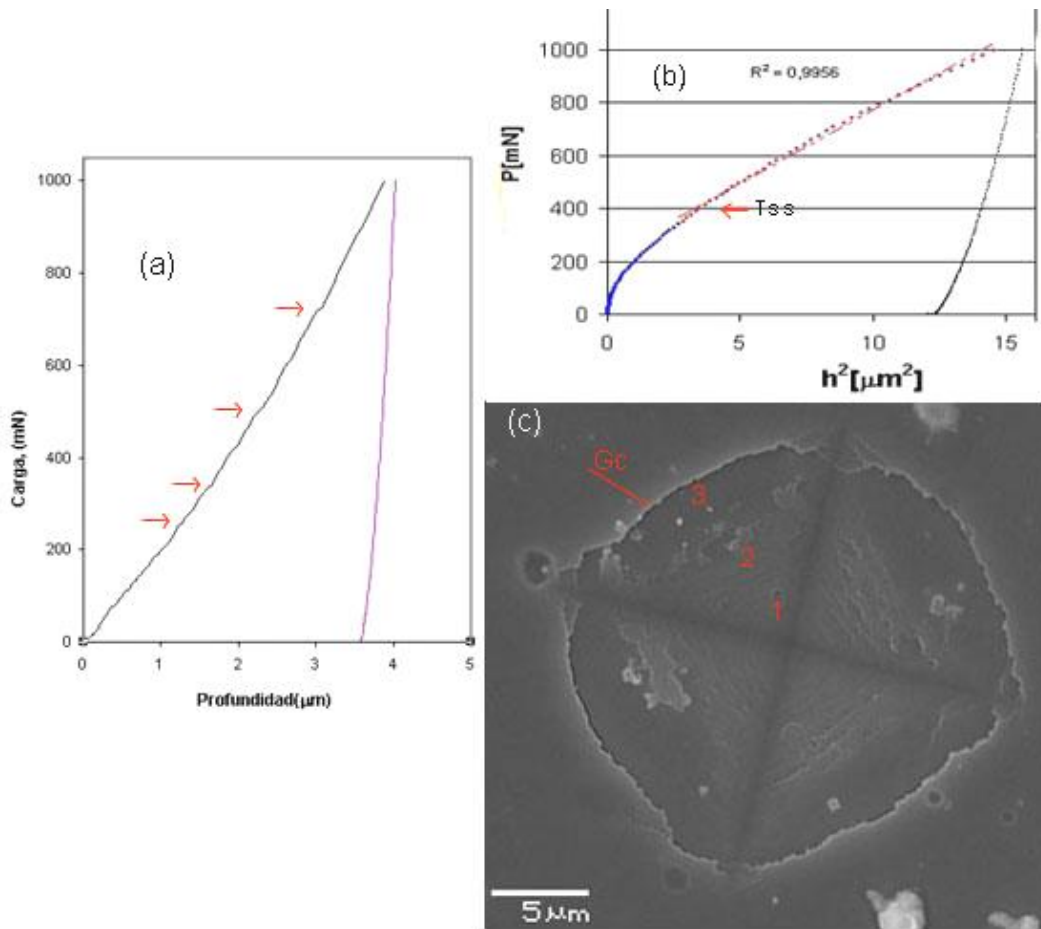


figura 6. 30 imágenes de los lotes Inox-B indentación a 1000mN (a) curva P-h, (b) Curva P-h². (c) imagen MEB que muestra grietas tipo circulares.

Las curvas L a 1000 mN para ambos lotes, según lo discutido, dan más certeza del punto de transición (*Ts/s*) en el cual el sustrato domina el comportamiento; según las cuales esto ocurre a 380 mN para el *M2S-B* y 400 mN para el *Inox-B*. Por otra parte, las graficas P-h^{1.5} para 1000 mN que se muestran en figura 6. 32 sugieren que los puntos *Ts/s* están a 0,33 *RID* y 0,32 *RID* para los lotes *Inox-B* y *M2S-B* respectivamente.

Otra posibilidad de obtener *Ts/s* es definiendo un punto de transición en las curvas *RID*, mostradas en la figura 6. 31, aquí se definió ese punto como un cambio de pendiente que sugiere una transición hacia el dominio de la capa (señalada con flechas horizontales) y que corresponde a profundidades de 0,4 *RID* y 0,5 *RID* para los lotes *Inox-B* y *M2S-B* respectivamente.

tabla 6. 7 puntos *Ts/s* obtenidos mediante las curvas L, P-h^{1.5} y *RID*, se muestra la carga, valor de profundidad relativa y profundidad máxima de contacto a la que ocurren.

Curva	<i>RID</i>			P-h ² (L)			P-h ^{1.5}		
	P [mN]	<i>RID</i>	h [μm]	P [mN]	<i>RID</i>	h [μm]	P [mN]	<i>RID</i>	h [μm]
INOX-B	245	0.4	1.22	400	0.85	2.6	200	0.33	1.081
M2S-B	580	0.5	1,48	380	0.23	0.7	380	0.32	1.094

En la tabla 6. 7 se muestra un resumen de los puntos Ts/s obtenidos mediante las curvas L , $P-h^{1.5}$ y RID . Estos resultados muestran varios aspectos importantes. Las curvas L predicen un comportamiento inesperado puesto que siendo el acero Inoxidable un sustrato mas blando que el acero $M2$, se espera que el lote $M2S-B$ tenga mayor capacidad de soportar carga (entendida como una resistencia a la penetración), de hecho la curva RID mostrada en la figura 6. 31, muestra como este sistema $Inox-B$ pierde dureza más rápidamente que el sistema $M2S-B$, según se definió la transición para la curva RID , se encuentran valores mucho menores de la carga de transición para el lote $Inox-B$, lo que confirma la imprecisión de la curva L para determinar el punto Ts/s .

Un estudio más detallado de las curvas RID muestra que los coeficientes k y x encontrados para el ajuste de la ecuación 3.27 a los datos experimentales son 2,6 y 20 para el lote $M2S-B$ y 2,6 y 30 para el lote $INOX-B$, respectivamente. Los valores de k están relacionados con la capacidad del sistema para soportar carga, esto indica que los dos lotes tienen la misma capacidad, a pesar de poseer sustratos con una respuesta muy diferente a la indentación, de lo cual se esperaría una diferencia marcada en su capacidad. Esto constituye un fuerte indicador de que el coeficiente k no refleja el comportamiento real del sistema o al menos no es tan sensible a ese comportamiento. Este modelo fue utilizado en este trabajo fijando el valor de k en 2 y mostró un buen desempeño, igual que para otros autores (Tuck 1998, 2001).

Por otro lado, el valor de x esta relacionado con el modo de deformación y se muestra más sensible tanto a la influencia del sustrato como al comportamiento de la capa. Valores altos de este parámetro están asociados a sustratos blandos y resistencia a la fractura alta. Según lo cual los sistemas $M2S-B$ (más duro) se desempeñan mejor que los $Inox-B$ soportando carga, pero tendría menos tenacidad a la fractura. Sin embargo, desde el punto de vista del diseño es necesario encontrar otros parámetros ya que la determinación de k y x se muestra bastante sensible a los algoritmos de cálculo, de hecho el valor de k depende de la elección de x (Tuck 2001). Uno de los parámetros que ha sido propuesto se deriva de la ecuación 3.28 la cual puede ser expresada como

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + \left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^x} \quad \text{Ecuación (6.4)}$$

En la cual β_0 es llamado “*parámetro de eficiencia*”. El significado de β_0 se entiende si en la ecuación (6.4) se hace $\beta = \beta_0$, lo que produce.

$$\frac{H_c - H_s}{H_f - H_s} = \frac{1}{2} \quad \text{Ecuación (6.5)}$$

es decir β_0 se puede interpretar como el valor RID al cual el mejoramiento de la fracción de dureza es del 50% del máximo, o como el valor RID al cual la eficiencia de la capa se ha reducido hasta un 50%. En los materiales estudiados esto sucede a $RID = 0,33$ y $0,31$ para los lotes $M2S-B$ e $Inox$ respectivamente, note que estos valores son muy cercanos a los hallados mediante las curvas $P-h^{1.5}$. Además, considerando la dispersión de los datos se puede considerar que estos valores son iguales para ambos lotes, lo que indica que para estas capas independiente de la carga aplicada y del sustrato, al alcanzar un valor de profundidad de indentación $RID = 0,32$

la capa pierde su capacidad de soportar la carga. *Toda esta evidencia muestra que la determinación de los puntos de transición de dominio de capa y sustrato no es una tarea tan fácil como se ha reportado en la literatura. Sin embargo las curvas P Vs $h^{1.5}$ se muestran como una buena alternativa; estos valores junto con las curvas RID y el parámetro β_0 se puede constituir como curvas y parámetros claves para la comparación y el diseño de estos sistemas.*

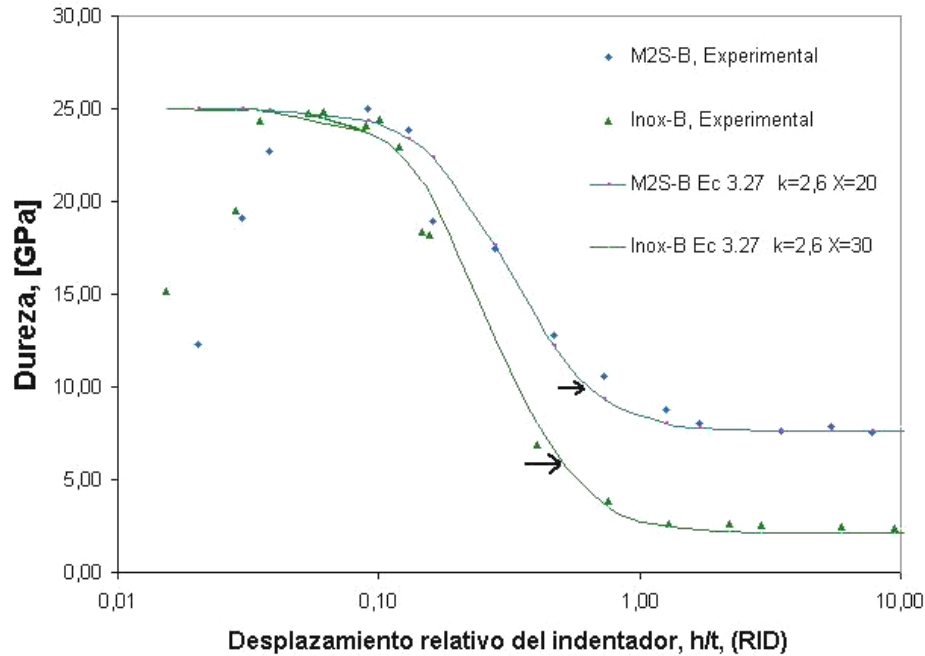


figura 6. 31 Se reproduce la figura 6. 14, curva RID para los diferentes materiales estudiados, se elimina la desviación estándar para mayor claridad.

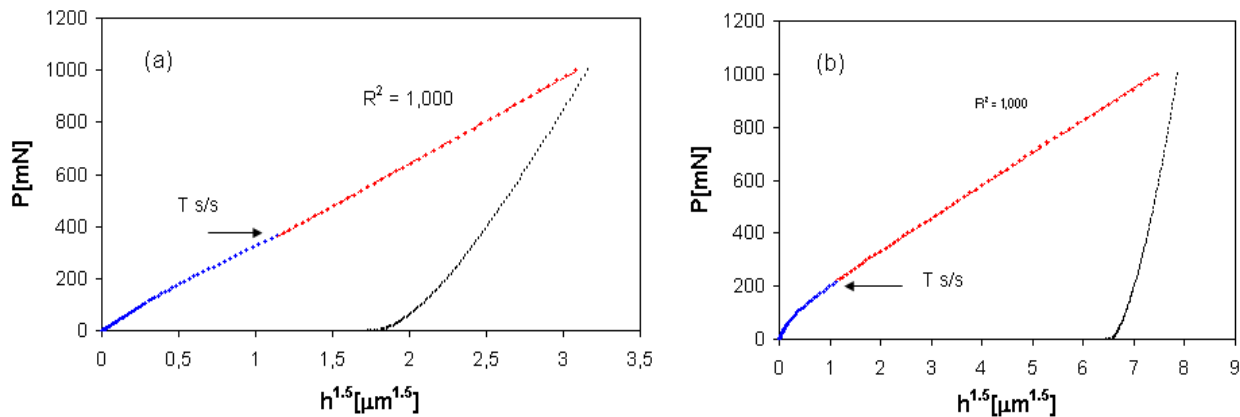


figura 6. 32 Curvas $P h^{1.5}$ a 1000mN (a) lote M2S-B (b) lote Inox-B

Para terminar con el análisis de las curvas L y D , en la figura 6. 33 y 6.34 se muestran varias de estas para sistemas capa sustrato como para sustrato solo, que permiten realizar algunas consideraciones adicionales. Las curvas para los sistemas capa sustrato son representativas de los tres regímenes de deformación: dominado por la capa, dominado por el sustrato y con contribución de los dos.

Al comparar las curvas L (figura 6. 33) del sistema capa sustrato, con la del sustrato solo, se puede determinar la influencia de la capa en el comportamiento del sistema. Por ejemplo la figura

(a) obtenida a 50 mN muestra como tanto la pendiente de descarga como la profundidad máxima es mucho menor para el sistema recubierto que para los aceros desnudos, esto indica una contribución importante de la capa al comportamiento, de hecho a este nivel de carga la capa es quien domina. A medida que se aumenta la carga tanto la h_{max} como la pendiente de descarga del sistema capa sustrato se acercan a los valores del sustrato

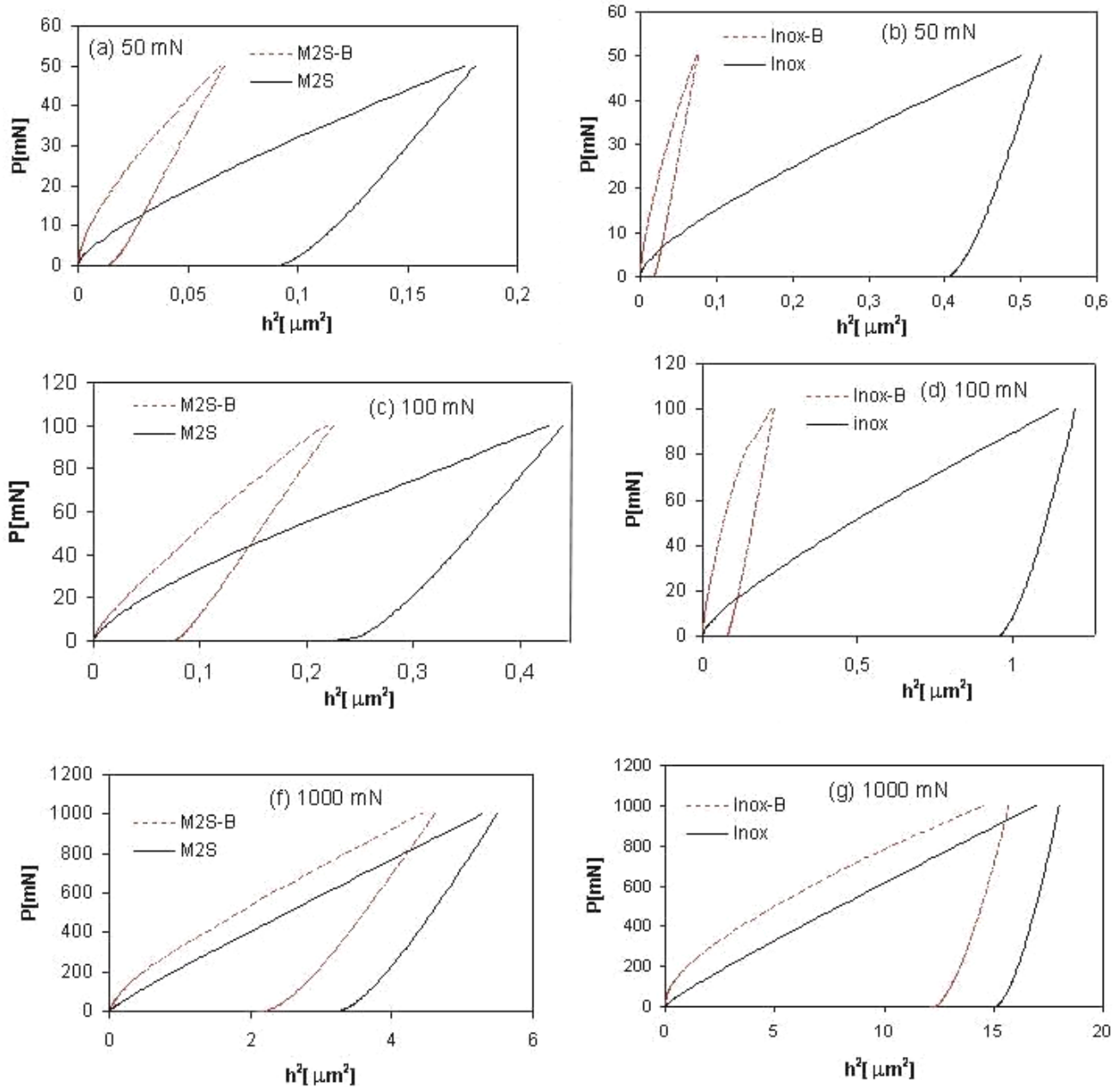


figura 6. 33 Curvas L para sistema capa sustrato (línea discontinua) y para el sustrato solo (línea continua). A la izquierda lotes M2S-B y M2S (sustrato de acero M2), a la derecha lotes Inox-B e inox (sustrato de acero 304L). Los resultados se muestran para cargas de 50 mN (dominio de la capa), 100 mN contribución capa y estrato y 1000 mN dominio del sustrato.

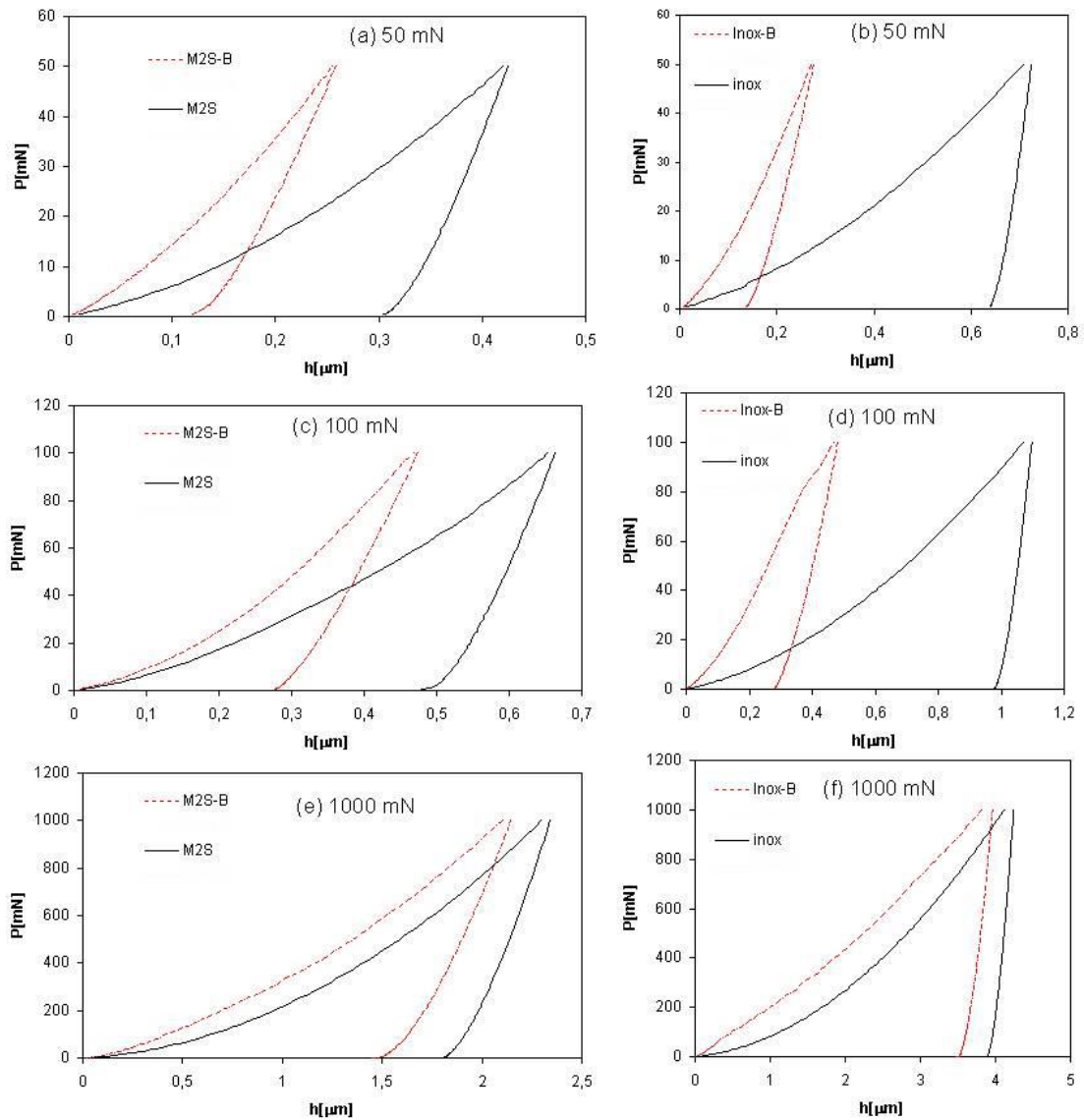


figura 6. 34 Curvas D para sistema capa sustrato (línea discontinua) y para el sustrato solo (línea continua). A la izquierda lotes M2S-B y M2S (sustrato de acero M2), a la derecha lotes Inox-B e inox (sustrato de acero 304L). Los resultados se muestran para cargas de 50 mN (dominio de la capa), 100 mN contribución capa y estrato y 1000 mN dominio del sustrato.

Por otro lado las curvas D mostradas en la figura 6. 34 tienen el mismo comportamiento que las L , sin embargo este es menos notorio, particularmente con la pendiente de descarga, lo que muestra a las curvas L como las más aptas para la apreciación de este comportamiento. La comparación de las curvas D y L para carga de 100 mN del lote *Inox-B*, con el de las curvas del sustrato, corroboran que la capa aún tiene influencia en el proceso, puesto que las pendientes de descarga no son las mismas, lo que implica que el desplazamiento espontáneo observado a 85 mN, no produce una grieta que se propague a través de toda la capa.

El trabajo de aquí en adelante se centra en análisis general de los resultados de mediciones realizadas en las indentaciones y el origen de los distintos tipos de grietas generadas por la aplicación de cargas desde los 5mN hasta 50Kg.

Los valores de h_f hallados mediante *MFA* y *MEB* y reportados en tabla 6. 5 y 6.6 se reproducen de nuevo en la figura 6. 35. Según estos resultados los valores de h_f calculados por el método de *O&P* resultan sobreestimados para valores *RID* superiores a 0.3 que corresponden a una profundidad de 0,8 μ m. Esto se puede atribuir a que el escáner de 100 x 100 μ m del equipo de *MFA* utilizado, presenta problemas de resolución para profundidades superiores a 1 μ m; a esto podría sumarse el efecto de deadhesión espontánea de la capa que hace que esta sufra una recuperación elástica aún después de retirado el indentador, sin embargo su magnitud es imposible de estimar a no ser que se utilicen métodos como microscopía acústica electrónica (*SEAM*) como lo han hecho algunos autores (Hainsworth S. 1998). Este fenómeno se discute más adelante.

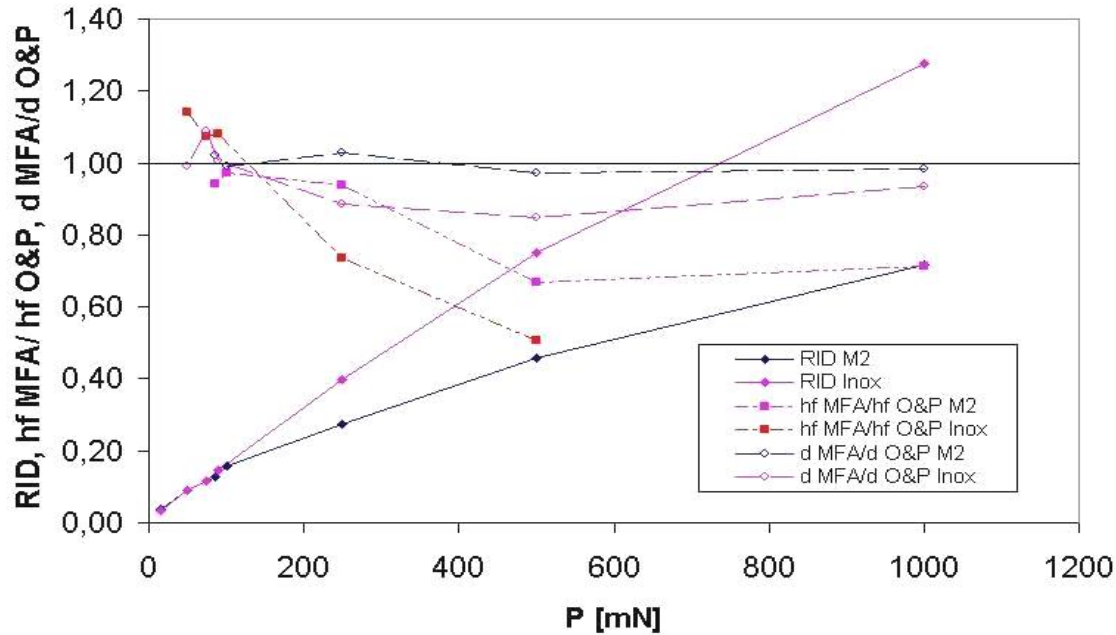


figura 6. 35 Curvas para los lotes inox-B y M2S-B. *RID* Vs *P*, altura medida h_f / altura predicha *O&P* Vs *P*, diagonal predicha *O&P* Vs *P*.

En la figura 6. 35 también se observa que las diagonales medidas y predichas para el caso del lote M2S-B resultan iguales, mientras que para el lote Inox-B, a cargas altas, valores de *RID* > 0.3, el método de *O&P* las sobreestima. Esto se puede explicar de la siguiente manera:

El material del sustrato es muy blando y además tiene un índice de endurecimiento alto y según la discusión de la sección 2.5.3, el material se apilará produciendo un patrón como el mostrado en la figura 2. 16, reproducido aquí en la figura 6. 36c (parte izquierda de la indentación) y visto en planta en la figura 6. 36b. Estas figuras muestran varias zonas: una en la cual la capa esta en contacto con el indentador durante la aplicación de la carga (llamada *ZC*), por lo que ahí se generan las grietas tipo nido (*GN*), otra zona en la cual el indentador no esta en contacto (llamada *ZNC*) y no presenta grietas *GN*. Cerca del borde más alto del apilamiento hay elevados esfuerzos de tracción en la dirección radial que generan grietas tipo circulares (*GC*), nótese la correspondencia del patrón esperado con el obtenido a 1000 mN, mostrado en la figura 6. 36a.

Debido a que el material sufre poca recuperación elástica, la altura de contacto a carga máxima (h_m) es próxima a la altura de contacto (h_c), mostrada en la figura 6. 36c, por lo que el modelo de *O&P* produce un área de contacto mayor, asociada a un radio de contacto mayor ($r_{O&P}$), que el área real (asociada a un radio de contacto (r_{MFAI}))

Los perfiles obtenidos con *MFA* para una carga de 500 mN (figura 6. 37) muestran que en efecto se obtiene el patrón de apilamiento "lejos del borde de la indentación"; por lo que se espera que el diámetro de la indentación predicho por el método de *O&P* sea mayor que el medido después de la descarga por técnicas como *MFA* y *MEB*.

La disparidad de los resultados en el caso del lote *Inox-B* contrasta con el modelo de elementos finitos desarrollado por Bolshakov et al (1997 1998), por varias razones: en el caso del lote *Inox-B* para cargas mayores a 250 mN los valores de h_f/h_m son mayores a 0.7, valores para los que éste modelo no puede predecir si ocurrirá apilamiento junto al borde de la indentación, aunque como el índice de endurecimiento del acero *Inox* es alto se espera que no ocurra. Según esto no habría diferencia entre los valores de la diagonal hallada por el método de *O&P* y los medidos por técnicas de microscopía.

Es importante mencionar que los elementos finitos son herramienta poderosa para el modelamiento de los problemas de contacto, los resultados obtenidos no pueden ser considerados como una regla general y su interpretación siempre debe estar acompañada de evidencia experimental; en nuestro caso una de las razones por las que el modelo de Bolshakov no funciona es que éste está basado en comportamiento lineal de endurecimiento, no hay agrietamiento y no existen capas. Todo esto limita el modelo solamente a condiciones muy restringidas, que no siempre se cumplen en el caso de capas cerámicas, sobre sustratos blandos.

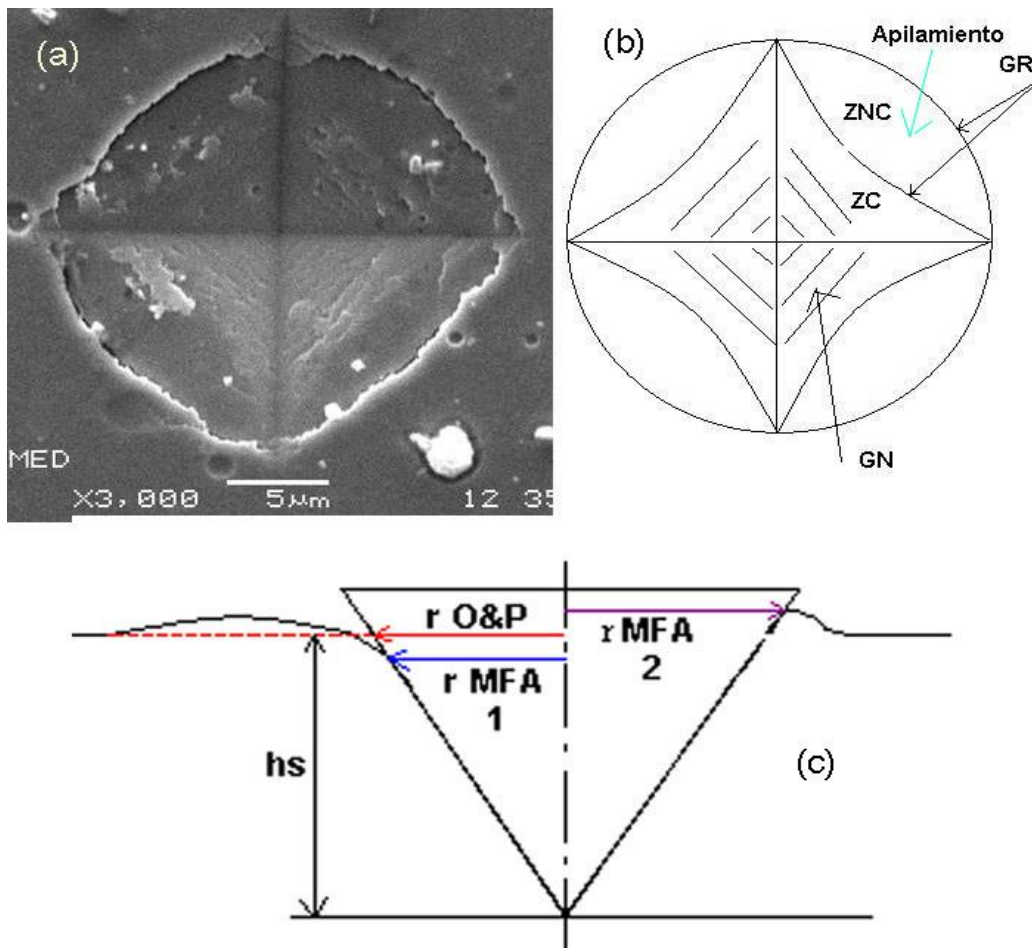


figura 6. 36 a) Patrón de indentación a 1000mN en acero *Inox-B*. b) esquema de este patrón.

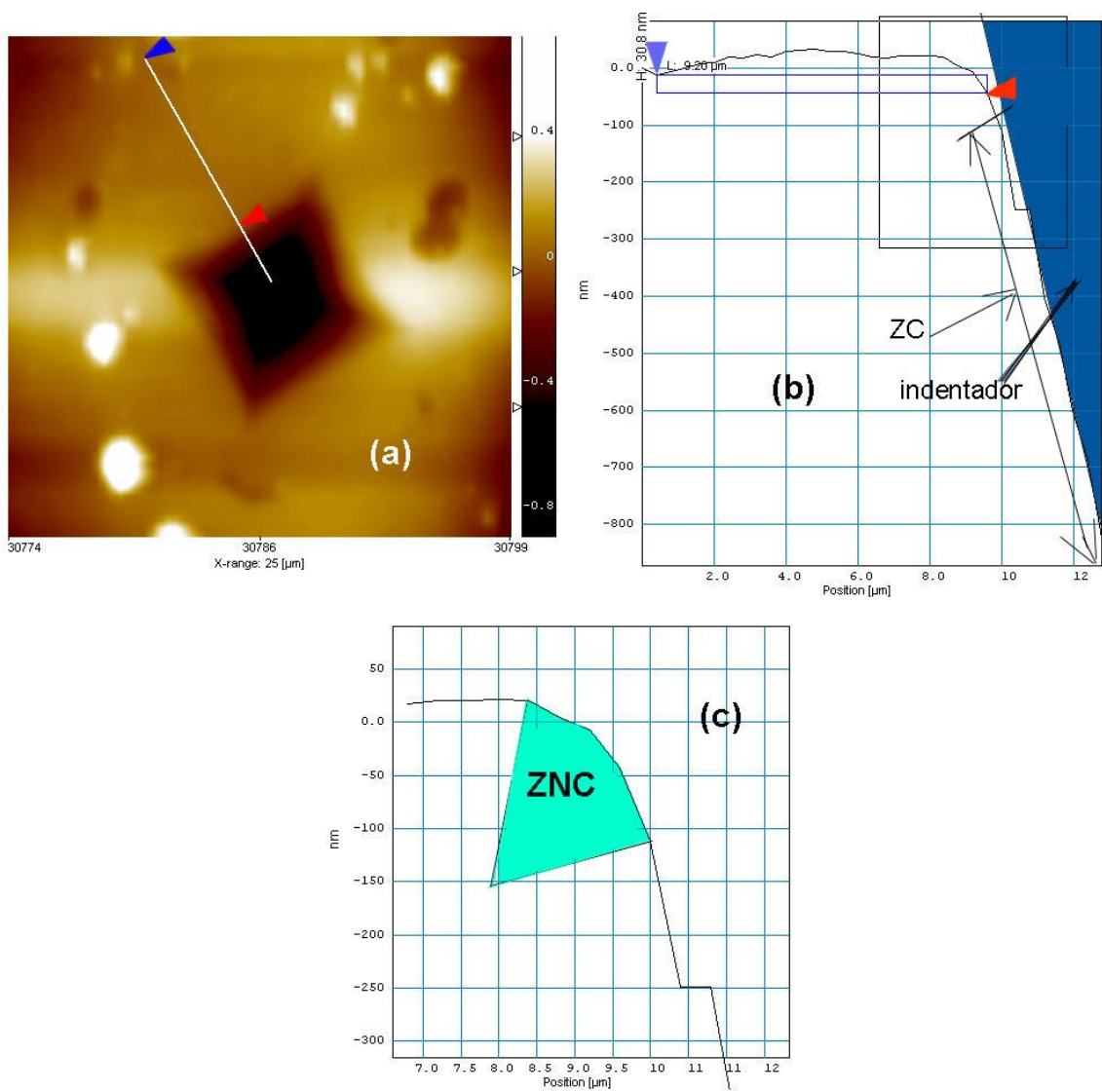


figura 6.37 a) vista topográfica de una indentación a 500 mN para el lote Inox.B, la flecha roja muestra el punto en donde el indentador pierde contacto con la muestra, debido al apilamiento "lejos del borde de la indentación" el cual es mostrado en la (b) el mismo que en detalle en (c) muestra un cambio de pendiente de la superficie a partir de este punto y de limita la zona ZNC

PATRONES DE AGRIETAMIENTO

Para discutir el origen de los distintos tipos de grietas generados durante el proceso de indentación, se necesita conocer la distribución de esfuerzos. Con base en las discusiones previas se asume que los modelos *MEF* para indentaciones esféricas pueden ser utilizados para el caso de indentadores piramidales y *Rockwell C*.

Nanoindentación

Las grietas observadas en las indentaciones entre 50 y 1000 mN para los lotes *M2S-B* e *Inox B* se pueden agrupar en dos tipos tal y como se muestra en la figura 6.36b.

- Grietas circunferenciales en el borde de la indentación (*GC*).
- Grietas circunferenciales al interior de la indentación, llamadas grietas tipo nido (*GN*)

Un análisis de las grietas *GR*, de acuerdo a la distribución de esfuerzos en sistemas capa-sustrato (sección 3.5.3), indica que existe la posibilidad de una propagación de estas bajo la acción de esfuerzos radiales de tracción que son de mayor magnitud durante la descarga. En el lote *M2S-B* a cargas de entre 250 y 1000 mN este tipo de grietas son poco definidas, mientras que en el *Inox-B* se muestran claramente debido al fenómeno de apilamiento cerca al borde de la indentación generado por el aumento de la carga. Esto favorece la generación de grietas circunferenciales, debido a que la capa esta obligada a seguir el flujo plástico del sustrato, generando esfuerzos altos esfuerzos radiales de tracción en la capa.

En la zona interior de la huella los esfuerzos radiales durante el periodo de carga son de compresión y durante la descarga, dependiendo del espesor de la capa pueden convertirse en esfuerzos de tracción, dejando la posibilidad de que las grietas tipo *GN* se propaguen bajo esfuerzos radiales de tracción. Sin embargo, en esta zona también se tienen esfuerzos cortantes, que aumentan hacia el borde de la indentación, introducidos por la fricción entre el indentador y la capa. Sin embargo, estas grietas tienen forma de escalones como lo muestran los cortes de *MFA*, lo que indica que estas corresponden a los “*Escalones de Corte*” reportados en la literatura como “*Shear steps*” coincidiendo con hallazgos recientes de Bhowmick S. et al (2003).

Además, la microestructura juega un papel importante en este proceso de agrietamiento; el ancho de estos escalones está próximo al diámetro de las columnas, lo que sugiere que los escalones son formados por el desplazamiento de las columnas en la dirección del esfuerzo de corte. Este resultado sugiere que las grietas tipo nido (*nested cracks*), generadas a cargas bajas dentro de la impresión parecen tener origen en esfuerzos de corte y no en esfuerzos radiales. Finalmente el espaciado uniforme de los escalones se puede explicar por el criterio de deformación crítica.

A cargas entre 0 y 80 mN las secciones transversales de *MFA* muestran “*escalones*” que según lo discutido hacen pensar que correspondan a grietas generadas cuya altura esta entre 30 nm para cargas de 50 mN y 120 nm para cargas de 1000 mN.

Esta morfología tiene estrecha relación con los resultados de nanoindentación a través de las curvas *D* y *L*. A cargas superiores a 80 mN se detectan en las curvas *D* desplazamientos espontáneos, los cuales según la literatura (Hainsworth S. 1998, Li X 1997 1998) corresponden a

la generación de grietas circunferenciales en el borde de la indentación, o a liberación espontánea de esfuerzos residuales. Según se muestra en la figura 6. 26d, para el lote Inox-B en el borde de la indentación a 250 mN hay grietas con una profundidad que aparentan ser diferentes que las generadas en la zona interior de la impresión. Para el lote M2B-S estas grietas difícilmente son detectadas en el borde. La determinación de la propagación de estas grietas en la capa es difícil de establecer, mientras no se tengan secciones transversales físicas de la indentación. Sin embargo, suponiendo que estas grietas son tipo circulares y que su C_R es igual al diámetro de la indentación, al utilizar la ecuación 3.19 para calcular K_{IC} , se obtuvieron para el lote Inox-B a 85mN valores de $U= 0.073$ nJ y $K_{IC}= 0.71$ MPa m^{1.5}, y para el lote M2S-B valores de $U= 0.2$ nJ y $K_{IC}= 1.1$ MPa m^{1.5}. Estos valores son muy inferiores a los 2MPa m^{1.5} reportados en la literatura, (Ding J 2000). De esto se puede concluir que el valor de la energía liberada en este proceso es inferior al esperado, lo que implica que la grieta no se ha propagado hasta el sustrato, o que las llamadas grietas circulares no se adecuan al modelo de Li X et al. Particularmente no sucede propagación espontánea de grietas circunferenciales asociadas a fenómenos de pérdida de adhesión y *spalling* por esfuerzos laterales.

Finalmente, algunas de las curvas D y L parecen mostrar el fenómeno de propagación de grietas debido a la pérdida de adhesión del sustrato, detectada como un desplazamiento espontáneo del indentador durante el periodo final de la descarga. Sin embargo, en las indentaciones hechas sobre los sustratos se observó el mismo fenómeno, ilustrado en la figura 6. 38, de lo que se puede concluir que no se existe deadhesión, si no que la descarga espontánea cerca de 0,4 mN es propia del equipo.



figura 6. 38 porción final de curva D obtenida en acero inoxidable 304L sin recubrir, en la que se muestra una descarga final abrupta.

Micro y macroindentacion

En las figura 6. 39 a 6.43 se muestra la evolución a cargas de micro y macroindentacion Vickers y Rockwell C para los lotes M2S-B e Inox-B:

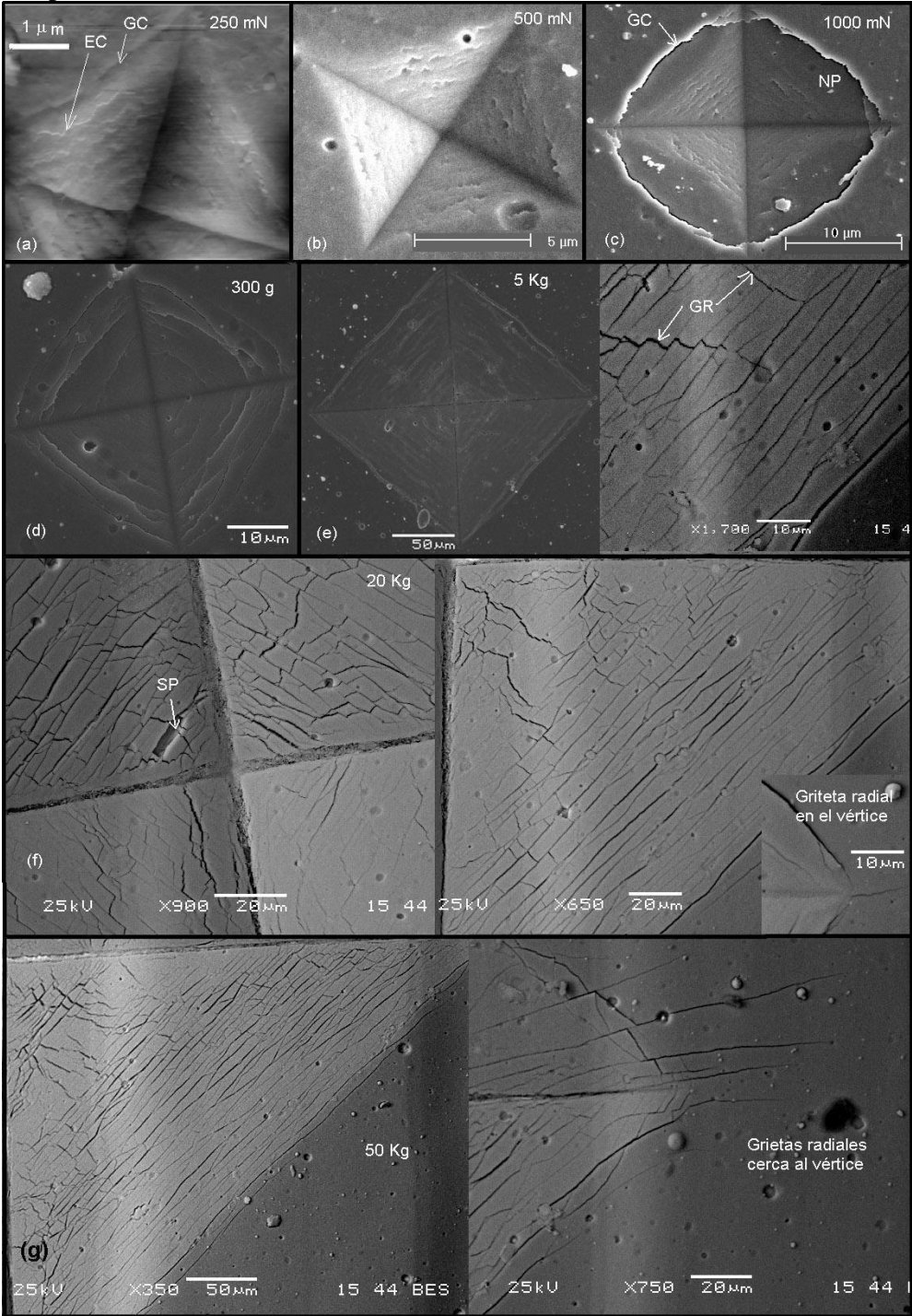


figura 6. 39 Patrones de agrietamiento Vickers a diferentes cargas para lote Inox-B

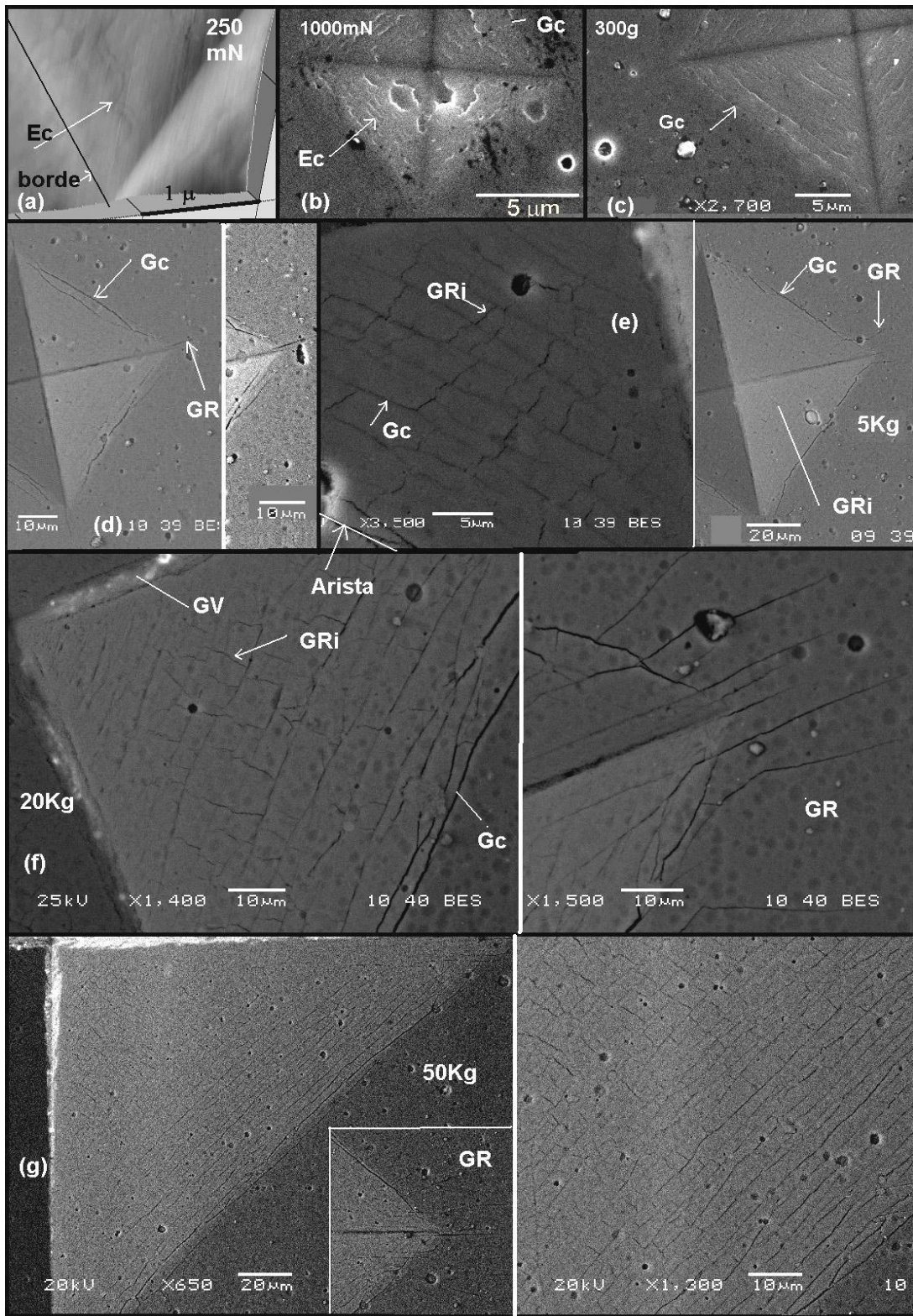


figura 6. 40 Patrones de agrietamiento Vickers a diferentes cargas para lote M2S-B

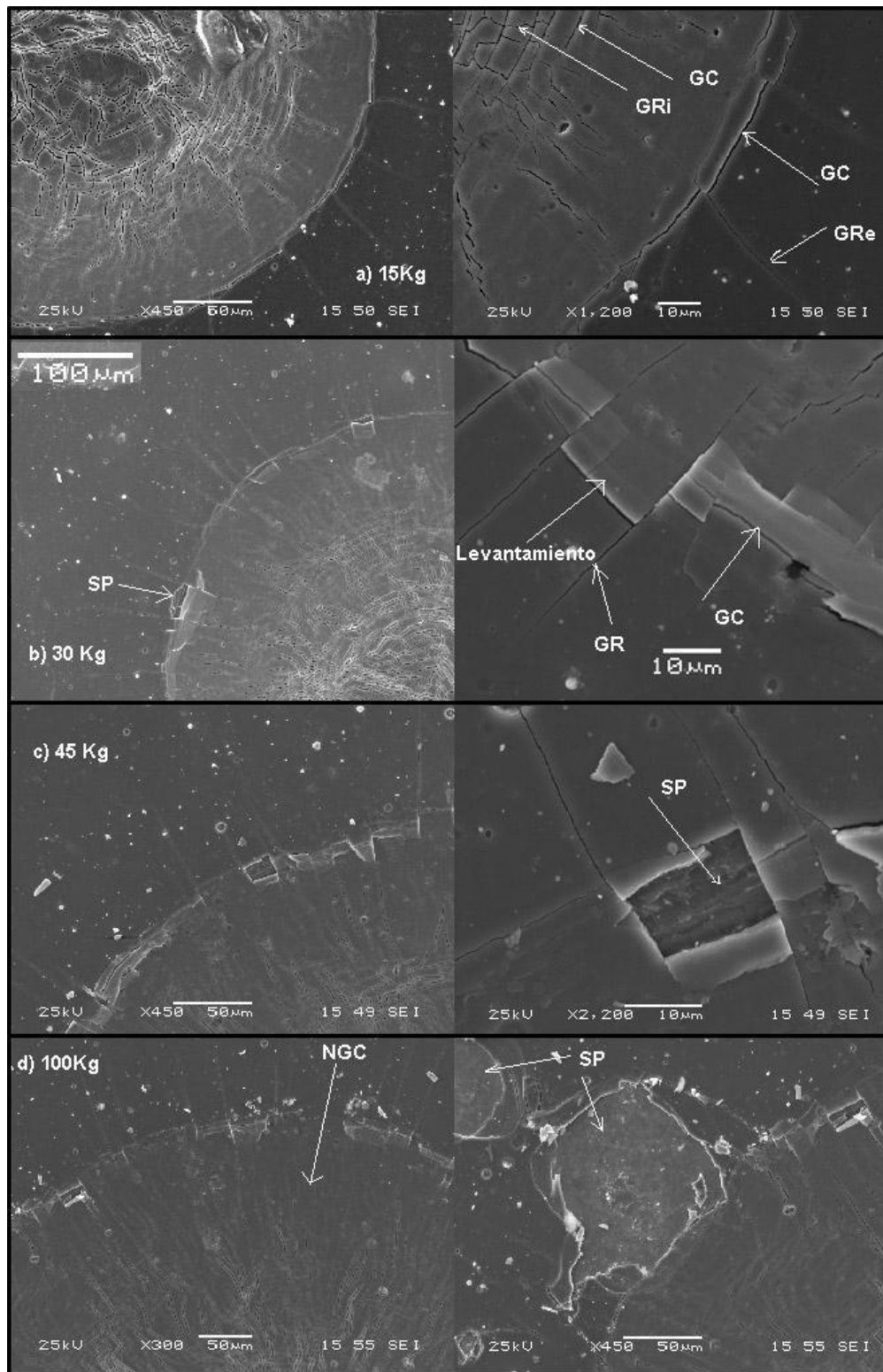
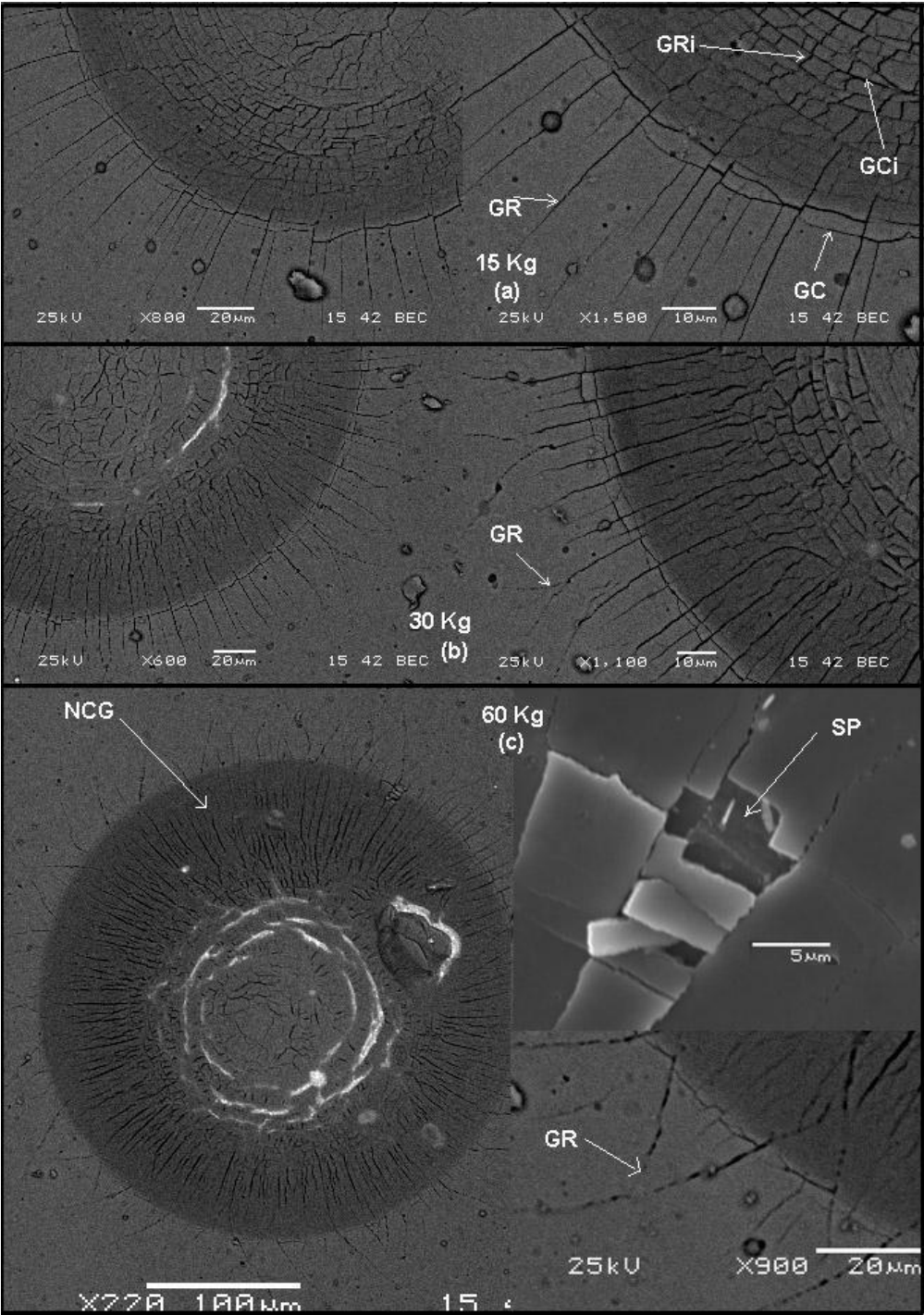


figura 6. 41 Patrones de agrietamiento Rockwell C a diferentes cargas para lote Inox-B



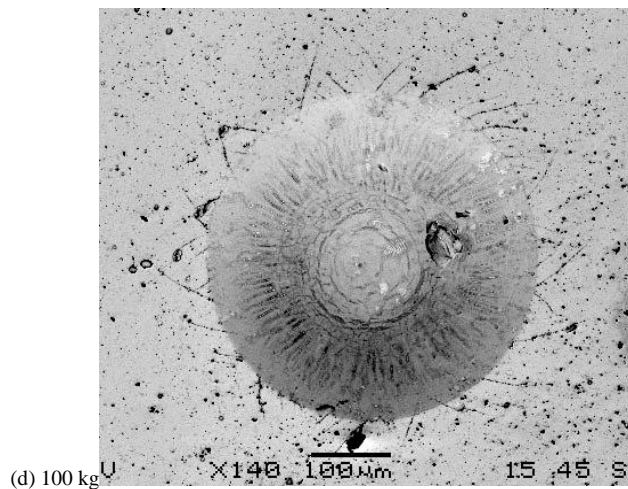


figura 6. 42 Patrones de agrietamiento Rockwell C a diferentes cargas para lote M2S-B

En la figura 6. 43 se resume los aspectos más relevantes de estas huellas que se describen a continuación.

- **Indentaciones Vickers**

Las figuras 6.39 y 6.40 se muestran los patrones de agrietamiento obtenidos con pirámide Vickers, para diferentes cargas.

Se generan grietas circunferenciales (G_c), que con el aumento de la carga quedan dentro de la huella. Su espaciado es mayor en el caso del lote *Inox-B* que el *M2S-B*, además éste es constante en cada lote. Las grietas G_c están ausentes fuera de la huella, salvo para el caso del lote *Inox-B* en cargas inferiores a 500gf.

A cierta carga crítica se generan grietas radiales cerca del vértice de la indentación (GR_i), que se extienden por toda la zona de contacto hasta el borde. A medida que se aumenta la carga estas son suprimidas cerca del borde, mientras que hacia el vértice hay una alta densidad, particularmente en el lote *M2S-B*. Por otro lado *en* y alrededor de los vértices exteriores de la indentación también se generan grietas radiales (GR_v), esto sucede a cierta carga crítica que es mayor que la necesaria para generar las grietas cerca del vértice (GR_i) y se propagan con mayor longitud y número que para el *Inox-B*.

En las aristas de la indentación se genera un microagrietamiento denso; a estas grietas se les llama GV .

En algunas de las fotografías se observa desprendimiento o "spalling" (SP) de la capa al interior de la huella aunque este es un evento poco frecuente en los ensayos Vickers aquí realizados.

Finalmente se observa un fenómeno de expulsión de microgotas dentro y cerca de la huella y apilamiento en los bordes la indentación (figura 6. 44).

- **Indentaciones Rockwell C (RC)**

Estos patrones fueron generados con cargas entre 15 Kg y 150 Kg y se muestran en las figuras 6.41 y 6.42. En general los patrones de agrietamiento descritos para las indentaciones Vickers son similares a los observados en las indentaciones Rockwell C, con algunas particularidades que se describen a continuación.

Presentan grietas circunferenciales dentro del área de contacto. Para cargas altas cerca del borde de la indentación estas presentan menos contraste por lo que son más difíciles de detectar, sin embargo están presentes y su densidad disminuye.

Las grietas radiales se propagan dentro y fuera de la zona de contacto para todas las cargas aplicadas, su intensidad es mayor para el lote M2S-B.

Se produce *spalling*, particularmente en el borde de la indentación y en mayor cantidad para el lote *Inox* y ocurre apilamiento en los bordes la indentación.

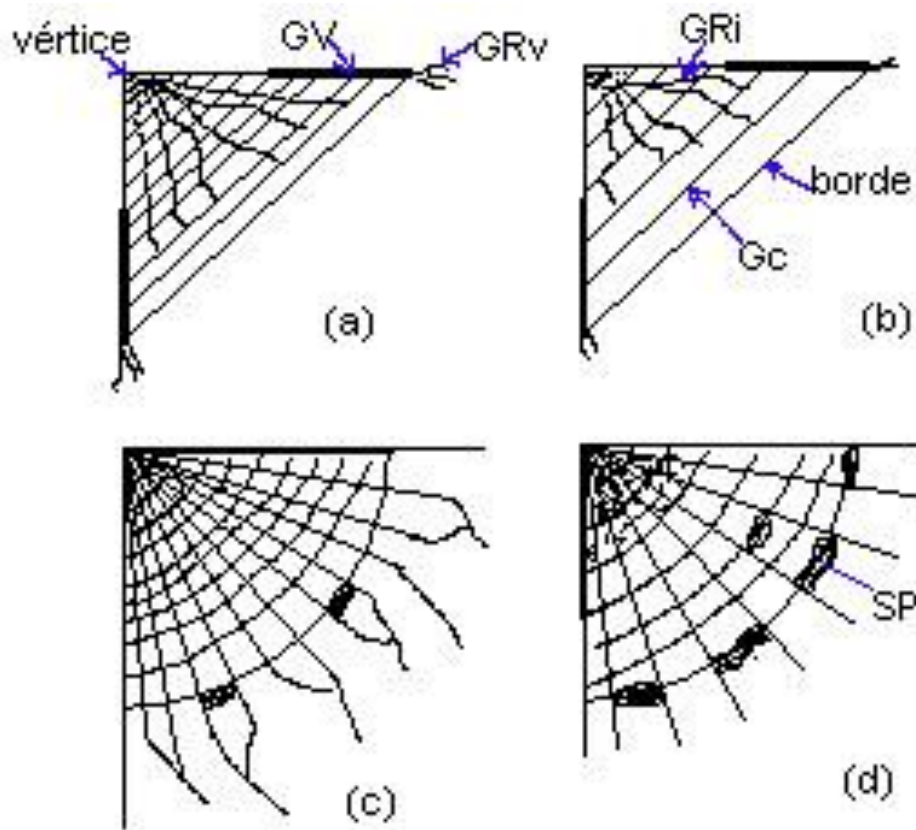


figura 6. 43 sumario de los patrones observados para indentaciones Vickers: a) Lote M2S-B. b) Lote Inox-B. e indentaciones Rockwell C: c) Lote M2S-B. d) Lote Inox-B

De la misma forma como se explicaron los patrones de agrietamiento producidos en nanoindentación, A continuación se explican los patrones de micro y macroindentación Vickers y Rockwell C, con base en la distribución de esfuerzos de contacto producidos en el sistema capa sustrato, con indentadores esféricos.

La generación de las grietas circunferenciales se explica por esfuerzos radiales de tensión fuera de la zona de indentación, que a medida que aumenta la carga, quedan dentro de la huella sometidos a esfuerzos de compresión. Sin embargo, su propagación para cargas inferiores a 5 Kg, que hasta el año pasado se había dado por hecho que era a través de todo el espesor de la capa, parece no ser así, tal como lo muestra Bhowmick S. (2003) estas se flectan 90° y corren paralelas a la superficie, lo cual sería explicado por un campo de tensiones compresivas.

La alta densidad de grietas radiales cerca del vértice de la indentación se puede explicar por esfuerzos circunferenciales de tensión los cuales según las predicciones de Souza son de la misma magnitud que los esfuerzos radiales, sin embargo en las indentaciones Vickers estas grietas circunferenciales aparecen primero, lo que está asociado a un alivio de esfuerzos circulares por la generación de grietas en los vértices (*GV*). Por otro lado, cerca de los bordes a cargas altas, no se detecta la existencia de grietas radiales, una de las posibilidades para que esto ocurra es que debido al apilamiento sufrido por el material, se generen altos esfuerzos radiales que generan las grietas circunferenciales, mientras que los esfuerzos circunferenciales en esta zona son todavía pequeños y además debido a la presencia extensiva de las grietas en los vértice (*GV*) estos se ven fuertemente disminuidos, quedando en la capa islas en forma de anillo sin posibilidad de grietas radiales.

Adicionalmente las grietas radiales, parecen estar más asociadas a la recuperación elástica del sustrato, ya que en el caso del sustrato M2, que sufre mas recuperación elástica que el acero inoxidable 304L, estas grietas se presentan a cargas más bajas y el número y longitud de estas es mayor a cada carga. Este resultado, suponiendo que la tenacidad a la fractura de la capa sea independiente del sustrato, significa que las grietas tipo radiales no servirían para predecir esta propiedad como acontece en materiales en volumen, más bien ellas están asociadas a la capacidad de todo el sistema de soportar carga.

Por otro lado en las indentaciones *RC* las grietas radiales están tanto dentro de la impresión como afuera. Debido a la simetría de la indentación y a que no se tienen grietas tipo *GV*, los esfuerzos circunferenciales no tienen la posibilidad de aliviarse y como estos son de tracción generarán las grietas. El cambio en la dirección de propagación de estas, fuera de la zona de contacto esta de acuerdo con las trayectorias de esfuerzos principales para una cavidad semiesférica sometida a presión en régimen elástico modelada por Evans (1976a)

Por su parte las grietas circunferenciales en la indentación *RC* tienen origen tanto por esfuerzos radiales producidos por el apilamiento como por la naturaleza misma del contacto, se nota que para cargas altas este tipo de grieta es disminuido hacia el borde de la indentación, esto probablemente se debe a que la capa al estar forzada a seguir el apilamiento redistribuye la presión para disminuir los esfuerzos, provocando spalling lo que genera un alivio de esfuerzos en la dirección radial, con una disminución en la generación de grietas circunferenciales hacia esta zona.

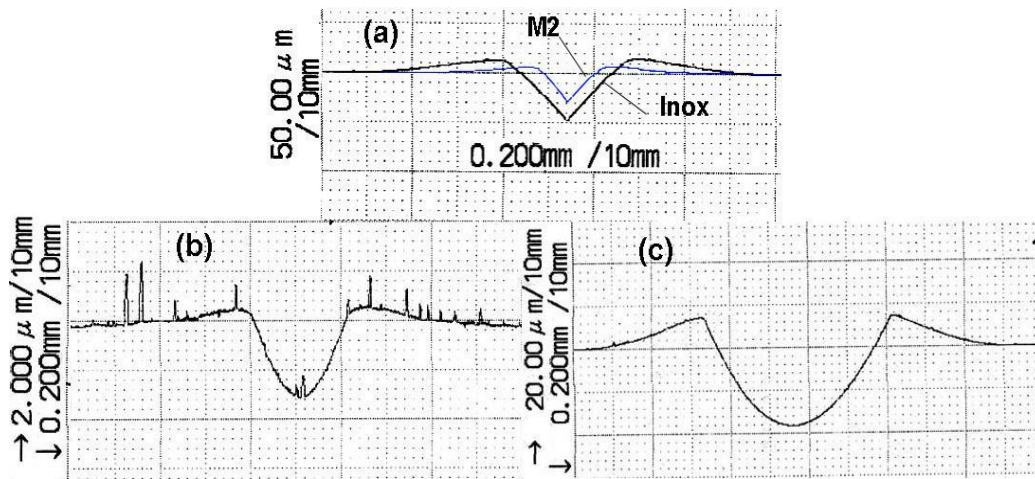


figura 6. 44 Perfiles de indentaciones 50 Kg obtenidas por perfilometría. a) Indentación Vickers a para los Lotes M2S-B e Inox-B, y para indentaciones Rockwell C en b) lote M2S-B, c) Lote Inox-B

Respecto al fenómeno de *Spalling*. Como se ve en las indentaciones *Vickers* este es un evento aislado, mientras que en las *Rockwell C* es un evento importante, y siempre ocurre entre dos grietas radiales y es producto de la gran presión lateral que ejerce el apilamiento sobre la capa razón por la que en el caso de lote Inox B este se produce a 30 Kg, mientras que en el M2S-B ocurre a 60 Kg, ya que este apila menos material y por tanto la presión lateral es menor que para el lote Inox-B. Esto muestra que este ensayo es el más adecuado para la medición de la adherencia de la capa al sustrato.

6.2.2 Recubrimientos LAFIP

Los patrones de agrietamiento producidos en los Recubrimientos LAFIP para cargas de entre 50mN y 50 Kg se muestran en la figura 6. 45. Como se ve estos son más complejos que los de las capas producidas en el reactor *Balzers*.

La curva *RID* mostrada en la figura 6. 14 muestra que para capas de tan bajo espesor no se logra detectar el comportamiento único de la capa, debido a la resolución del equipo y la redondez de la punta del indentador. Sin embargo se nota una tendencia al aumento de la dureza con la disminución de la carga, lográndose medir una dureza de 11.2 GPa para una carga de 5mN, que corresponde a un valor *RID* de 0.37, lo que implica que ya se tiene contribución del sustrato en la medida. Esto se ilustra en la figura 6. 46 , que muestra que las pendientes de descarga de las curvas *L* de 500 mN y 1000mN son las mismas, lo que indica que hay un dominio absoluto del sustrato. Debido a esto no se puede extraer mucha información importante de las curvas *L*, *D* ni *RID*, relacionadas con el comportamiento mecánico, por ejemplo en la figura 6. 46 no se logra detectar ningún fenómeno asociado que produzca desplazamientos súbitos.

En la figura 6. 47 se muestra una imagen de MFA obtenida a 500 mN, la cual muestra que el indentador ha traspasado y separado buena parte de la capa, solo una pequeña parte del indentador esta en contacto con la capa y opone resistencia a su desplazamiento.

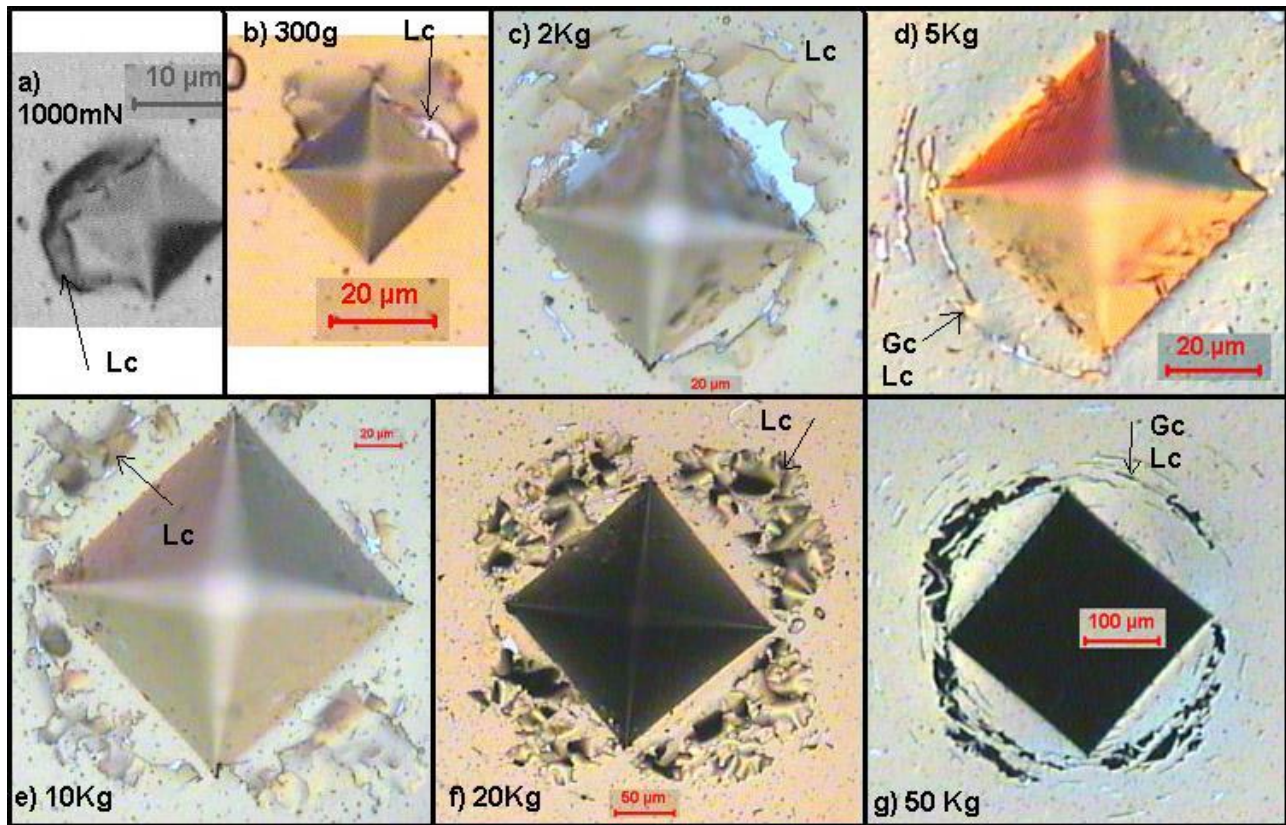


figura 6. 45 Patrones de agrietamiento producidos en los Recubrimientos LAFIP para cargas de entre 1000mN y 50 Kg

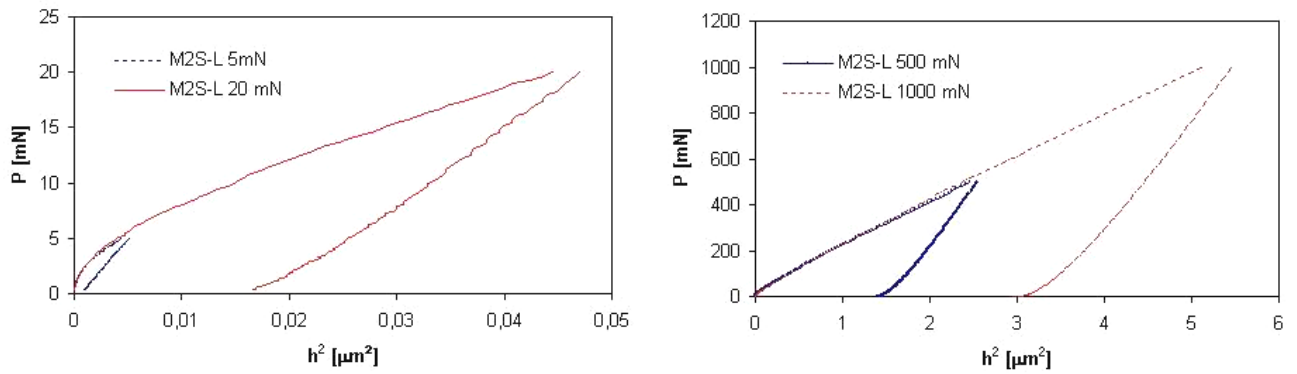


figura 6. 46 Curvas L para el lote M2S-L.

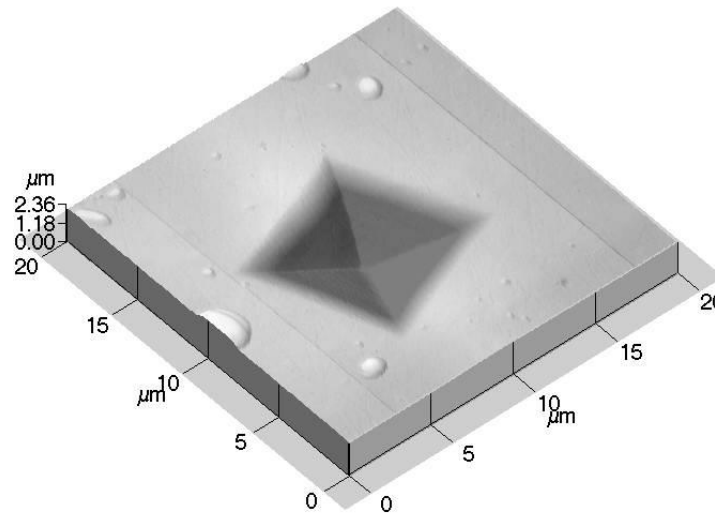


figura 6. 47 Imagen de MFA obtenida para indentación a 500 mN en lote M2S-L

A cargas de 1000mN se muestra la presencia de grietas laterales (L_c) que salen hasta la superficie haciendo que la capa pierda adhesión por completo, sin embargo estas no se adecuan al modelo propuesto por Chiang et al para la medición de K_{IC}^{INT} , ya que se pudo verificar que estas se propagan durante un periodo de hasta 30 segundos después de la descarga, lo que significa que su crecimiento además de tener como fuerza motora los esfuerzos residuales es promovida por efectos atmosféricos. Como se observa los patrones generados no son únicos algunas veces se genera grietas circunferenciales (G_c) en todo el perímetro fuera de la indentación y en otras solo en parte, además en algunos casos estas aparentemente limitan el crecimiento de las grietas laterales. En cargas superiores a 10 Kg cerca del borde de la impresión no hay presencia de ningún tipo de agrietamiento, lo que significa que la capa dentro de la huella está aislada del resto, y que cerca del borde de la huella la capa esta viajando con el apilamiento sin estar sometida a esfuerzos de tracción, probablemente debido que no esta adherida al sustrato. Donde el apilamiento termina la capa vuelve a estar sometida a esfuerzos de tracción que generan las grietas circunferenciales. Otra observación importante es que la extensión de las grietas laterales es bastante variable para cada carga. Esto significa que probablemente la distribución de esfuerzos residuales no es uniforme, además esto es promovido por que el espesor de la capa es variable.

En ninguno de los casos se observó grietas radiales ni dentro ni fuera de la huella, esto probablemente se debe a que para capas de este espesor la distribución de esfuerzos circunferenciales puede ser compresiva tanto para la carga como la descarga (Souza R. 2001), de cualquier manera debido a la propagación de grietas laterales que desligan la capa a del sustrato ya no hay posibilidad de transmitir ningún esfuerzo circunferencial durante la descarga, que como se demostró es quien tiene mayor importancia en la propagación de estas grietas.

Como conclusión se puede decir que la calidad de las capas producidas en el reactor experimental no es la adecuada para aplicaciones en citaciones de contacto severo, debido a su espesor variable así como una pobre adherencia, lo que se debe principalmente a la temperatura baja y la imposibilidad de polarizar el cuerpo a recubrir durante el proceso de fabricación.

Finalmente en la figura 6. 48 se muestra los valores del módulo de elasticidad medidos para los lotes *M2S-L*, *M2S-B*, *Inox B*, y sustratos *M2* e *Inox*. El comportamiento de estas curvas para el caso de los capas Balzers es el mismo que para la dureza, y se puede ver que el módulo de elasticidad de las capas sin influencia del sustrato es de aproximadamente 400 GPa; a medida que el sustrato influye en la medida se disminuye el valor de este hasta alcanzar el valor del sustrato que es de 250 GPa para el acero M2 y de 180 GPa para el acero inoxidable 304L, todos estos valores están de acuerdo con lo reportado en la literatura.

Por otro lado para las capas producidas en el reactor experimental, para todas la cargas se obtuvo un valor de módulo de elasticidad inferior al del sustrato, lo que solo puede ser explicado si los procesos de agrietamiento modifican este valor, sin embargo el valor de dureza calculado para carga de 1000 mN coincide con el del sustrato, por lo que esto no pudo ser explicado.

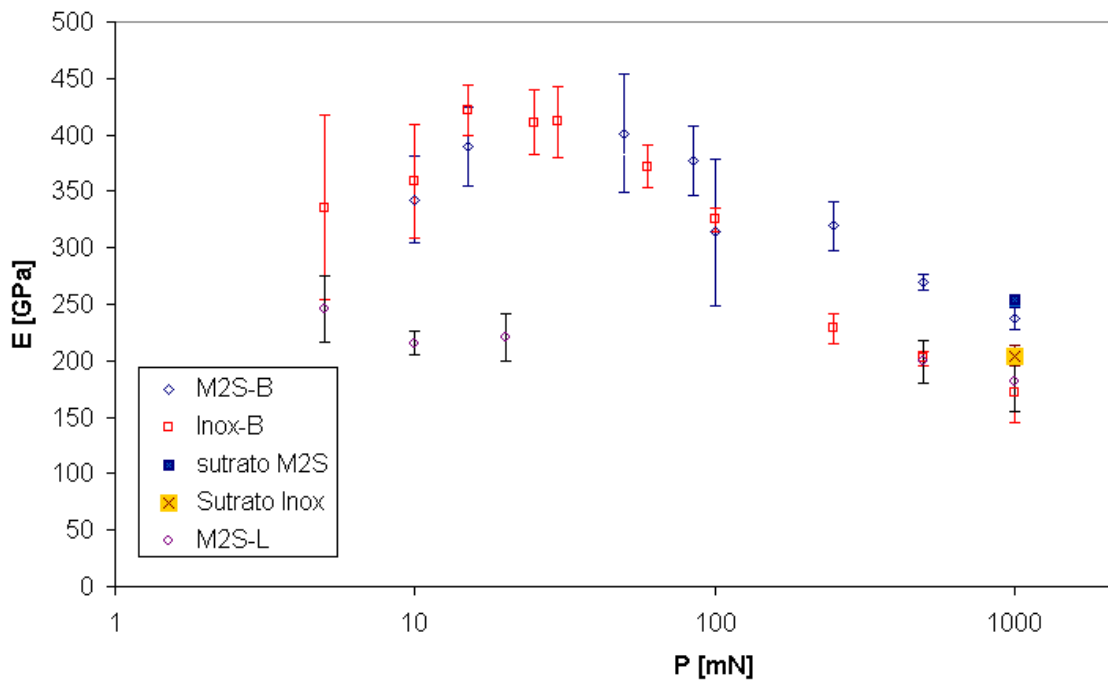


figura 6. 48 Valores del módulo de elasticidad medidos para los lotes *M2S-L*, *M2S-B*, *Inox B*, y sustratos *M2* e *Inox*.

7. SUMARIO

La aplicación de recubrimientos cerámicos es un área de gran interés en varios campos de la ingeniería. En el área de procesos de manufactura su aplicación ha permitido obtener herramientas más eficientes para el maquinado; en la ingeniería mecánica se ha logrado mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión de componentes, aumentando su vida útil. La aplicación de estos recubrimientos en el caso de implantes biocompatibles también ha sido explorada.

El hombre aún tiene que aprender bastante de la naturaleza y en el caso que nos concierne el sistema que debe ser imitado y estudiado con más detalle es de la estructura de los dientes, que tienen una capa dura llamada esmalte sobre un sustrato de menor dureza llamado dentina. Estos sistemas tienen una capacidad de soportar cargas muy altas así como también una resistencia al desgaste y a la corrosión que son muy superiores a cualquier sistema fabricado por el hombre. Su comportamiento está íntimamente relacionado con la estructura de estos materiales y para poder develarla se necesita de equipos con resolución nanométrica, de la misma manera que la respuesta mecánica debe ser estudiada con equipos que tengan resolución submicrométrica en la aplicación de carga. Este es el reto que se plantea para el hombre y afortunadamente estos equipos hoy en día existen y están permitiendo cumplir con esta tarea. Adicionalmente nuevos procesos tecnológicos permiten la fabricación de materiales que imitan sistemas naturales.

En particular en el caso de herramientas de corte la combinación de capas cerámicas de alta dureza y resistencia a la erosión han sido desarrolladas por procesos como el PVD, y se han aplicado sobre sustratos de alta tenacidad y menor dureza que la capa, sin embargo la fragilidad de estos recubrimientos impone límites a la utilización de estos sistemas. Esto significa que se debe trabajar en dos direcciones para mejorarlos:

Mejoramiento de la morfología y la microestructura de las capas y sustrato.

Estudio de los mecanismos de deterioro de estos sistemas en aplicaciones específicas.

En este trabajo se estudiaron varios sistemas capas TiN sobre acero Inoxidable y acero de herramienta y se realizó la caracterización microestructural, morfológica y composicional mediante las técnicas *MO*, *MFA*, *DRX*, *MEB*. Las capas se aplicaron por *arc-PAPVD* en un reactor *Balzers* y reactor experimental.

En el caso de la cámara experimental las capas mostraron crecimiento columnar con espesores que variaron entre 120 nm y 250 nm. Las capas presentaron problemas microestructurales debido al control manual de la cámara durante su operación que introduce variaciones en el proceso. Además, la imposibilidad de controlar la temperatura del sustrato y de polarizarlo genera problemas de adherencia debido a la baja difusión en la intercara.

Por otro lado, en la cámara *Balzers* los recubrimientos obtenidos crecieron columnarmente con un espesor aproximado de 3 micras. Uno de los retos que se tiene es eliminar esta estructura columnar y disminuir el espesor de las capas debido a que ella es altamente anisotrópica lo que genera gradientes de deformación y disminuye su desempeño. Esta situación tiende a mejorar con la disminución del espesor de la capa

En los sistemas fabricados, las propiedades mecánicas de dureza, tenacidad a la fractura y adherencia al igual que el módulo de elasticidad de las probetas se determinaron mediante la

técnicas de indentación, con indentadores *Vickers* y cónicos tipo *Rockwell C* con cargas entre los 5 mN consideradas de nanoindentación hasta cargas de 1500N o de dureza.

Para esto se calibró un equipo de nanoindentación *Fisher H 100V*. Se demostró que la implementación de correcciones debidas a la dilatación térmica del sistema, rugosidad del cuerpo de prueba, profundidad inicial, rigidez del equipo y geometría del indentador son fundamentales para medir de manera precisa el modulo de elasticidad y dureza. También se encontró que el método propuesto por Oliver y Pharr para hallar la función de área del indentador no produce resultados adecuados para el indentador del equipo utilizado. Por otra parte el método de calibración lineal para este propósito propuesto por Antunes J. mostró ser más adecuado y mucho más fácil de implementar.

Respecto a la calibración del equipo de nanoindentación se mostró como la corrección del efecto de dilatación térmica conduce a mejorías notables en las mediciones realizadas. Es importante mencionar que en este equipo, en las condiciones en las que fue utilizado, no es posible diferenciar fenómenos como flujo plástico en el tiempo del material estudiado y dilatación térmica del sistema.

Adicional a los argumentos dados en la discusión del capítulo 6 la explicación para el *bajo* valor medido de la rigidez inversa del marco del equipo (C_f) y *para la* no convergencia del método de Oliver y Pharr, se considera que la dispersión de los datos en estos ensayos es alta, lo que significa que los métodos de regresión lineal no son los más adecuados cuando se requieren procesos iterativos, lo que impone la necesidad de nuevos algoritmos de cálculo, o nuevos métodos como el de calibración lineal. Sin embargo la determinación precisa de C_f solo tendría como solución la medición de las áreas de contacto, lo que obviamente impone otro tipo de restricciones. Todo esto sugiere que se necesitan técnicas de calibración más eficientes.

Una vez conocida esta función de área, se implemento el modelo de Oliver y Pharr para la medición de dureza y modulo de elasticidad, se encontró que este tiene una buena capacidad predictiva, siempre y cuando se mantenga la condición de no apilamiento del sustrato y en este caso la definición de dureza convencional (carga sobre área proyectada) conduce a valores de diagonales de indentación similares a las producidas por la definición de dureza de nanoindentación (carga máxima sobre área de contacto plástica). Este resultado muestra claramente la limitante más importante de la técnica de nanoindentación y, además, que la dureza no es una propiedad del material, sino que depende de cómo determina su valor. Sin embargo, cada una de las definiciones existentes tienen alguna importancia dependiendo del tipo y aplicación del material, por ejemplo en el caso de capas superduras (dureza mayor a 60 GPa) debido a la imposibilidad de eliminar deformaciones en el indentador, es preferible el uso de la dureza definida como carga máxima sobre área calculada obtenida a través de la altura máxima de contacto. Por otro lado en materiales que sufran endurecimiento por deformación la dureza más útil es la definida como carga máxima sobre área recuperada, ya que esta da información sobre la presión real de contacto durante la carga máxima.

Se encontró durante la evaluación de los materiales fabricados, a niveles de carga entre a 5mN y 50mN, que la rugosidades de las probetas (menor que 40 nm) y la irregularidad de la punta del indentador, tienen una gran influencia en los valores medidos, particularmente debido a la pérdida de planitud de la zona indentada, lo que genera sobreestimaciones del área de contacto y falsa apariencia de apilamiento, esto efectos solo pueden ser disminuidos aplicando cargas más

pequeñas, utilizando indentadores con puntas mejor definidas y o disminuyendo la rugosidad del sistema estudiado. Esto impone una restricción al equipo aquí utilizado, puesto que el estudio de capas consideradas como "finas", de espesores inferiores a 500 nm, no puede ser llevado a cabo con plenitud, como aconteció en este trabajo con las capas producidas en el reactor experimental. Además, no se encontraron diferencias en los valores de Dureza y módulo de elasticidad para los materiales producidos en el reactor Balzers, esto a pesar de que ellos tienen ligeras variaciones en composición química y textura.

Un estudio detallado de las curvas de nanoindentación, particularmente de las curvas carga-desplazamiento ($P-h$), carga-desplazamiento relativo (RID) y $P-h^2$, así como también de los patrones de agrietamiento es necesario para predecir el comportamiento de los sistemas en servicio. En particular las curvas $P-h^2$ son efectivas para comparar la influencia del sustrato en las propiedades mecánicas (pendientes de descarga), sin embargo se encontró que estas curvas no resultan tan eficientes como se ha reportado en la literatura para determinar los valores de transición hacia dominio de capa (Tc/s) y hacia dominio de sustrato (Ts/s). Este trabajo propone que en vez de estas las curva $P-h^{1.5}$ permiten hallar estos puntos de transición, si bien no de manera más fácil, sí produce valores coherentes. Esto se debe a que el comportamiento de los materiales no obedece a la relación $P \propto h^2$ si no a $P \propto h^x$, en donde x es muy próximo a 1.5, lo que muestra que las teorías de contacto elástico no pueden ser extrapoladas al caso de contacto elastoplástico y probablemente la única forma de predecir este comportamiento sea a través de *MEF*.

Debido a la complejidad de determinación del punto de transición Ts/s se exploró otras vías para la determinación de este valor, encontrándose que el parámetro que parece dar más información a este respecto es el llamado "parámetro eficiencia de la capa β_o ", definida como el valor de la profundidad relativa RID al cual la eficiencia de la capa se ha reducido hasta un 50%. Además del significado físico de este parámetro se encontró que los valores predichos coinciden con los hallados mediante las curvas $P-h^{1.5}$, indicando que este parámetro puede ser muy útil para el diseño de estos sistemas.

Por su parte las curvas $P-h$ se mostraron aptas para la detección de desplazamientos espontáneos del indentador. Sin embargo, en algunos casos, estas parecen no ser respuesta a propagación espontánea de grietas a través de la capa, ya que los patrones de agrietamiento encontrados para indentación Vickers de capas producidas en reactor comercial de 3 micras de espesor, muestran que a cargas inferiores a 100mN las grietas conocidas en la literatura como "Nestled Cracks" no tienen origen en esfuerzos de tracción, si no en esfuerzos de corte introducidos por la fricción entre el indentador y la superficie indentada y son influenciados por la anisotropía de la capa, mientras que a cargas de entre 100 mN y 2 Kg, las grietas conocidas como circulares aparentemente no se propagan hacia el sustrato.

A cargas altas estas grietas aparentemente se propagan a través de la capa debido a los altos esfuerzos de tracción en la dirección circunferencial. Al mismo tiempo se generan grietas radiales que están asociadas a la recuperación elástica del sustrato ya que el acero *M2* presenta mayor recuperación elástica y muestra mayor densidad de este tipo de grietas, además éstas presentan una carga crítica para su generación. Esto indica que ellas reflejan un comportamiento tanto de la capa como del sustrato, lo que excluye el uso de estas para la medición de la tenacidad a la fractura de la capa.

Debido a la forma compleja y simultánea como se producen varios tipos de agrietamiento, ninguno de los modelos de medición de la tenacidad a la fractura pudieron ser aplicados. También se encontró que los modelos disponibles de elementos finitos para la distribución de esfuerzos en la capa y sustrato no son capaces de predecir completamente los procesos de deformación y agrietamiento. Esto muestra que el estado del arte a este respecto aún está en sus inicios y constituye un problema bastante complejo.

Respecto a la evaluación de la adherencia se encontró que las indentaciones Vickers no se muestran aptas para este propósito, debido a que estas están asociadas a la generación de grietas radiales que a cargas altas son suprimidas hacia los bordes debido a la liberación de tensiones en la dirección circular por la presencia de agrietamiento extensivo en los vértices de la indentación. Por su parte las indentaciones Rockwell C mostraron ser adecuadas para este propósito debido a que generan grietas radiales en toda el área de contacto y la zona aledaña. También se encontraron que la pérdida de adherencia se debe además de las grietas radiales a altas presiones laterales inducidas por el apilamiento del material alrededor de la impresión. Debido a que las capas depositadas sobre el acero inoxidable sufren más apilamiento estas tienen una carga crítica de adherencia de 30 Kg., menor que las aplicadas sobre el acero M2 a 60 Kg.

A pesar de que en el caso de las capas obtenidas en la cámara experimental se tuvo dificultad en la medición de la dureza y módulo de elasticidad, debido a su bajo espesor alta fragilidad y redondez de la pirámide del nanoindentador, los patrones de agrietamiento muestran grietas laterales que salen hasta la superficie produciendo descascaramiento, que además es dependiente de las condiciones atmosféricas, particularmente de la corrosión que promueve la propagación de estas, esto impide el uso de cualquier modelo para la medición de K_{IC} y K^{ICINT} .

Es importante resaltar que desde el punto de vista de la evaluación industrial de los sistemas capa-sustrato, que tienen espesores de entre 1 y 5 micras para herramientas de corte, resulta más útil el uso de técnicas de micro y macroindentación, ya que con ellas se puede evaluar la dureza y adherencia de las capas. Sin embargo dada la tendencia a la disminución de los espesores como ya sucede en la industria electrónica, es imperativo el uso de técnicas de nanoindentación.

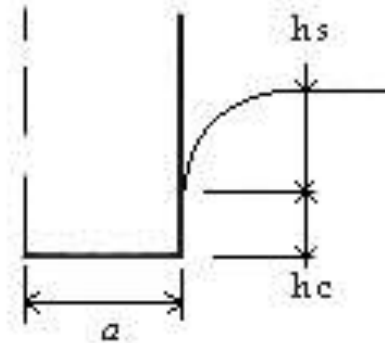
8. CONCLUSIONES

- Los modelos de elementos finitos desarrollados para sistemas capa-sustrato en contacto hertziano en el régimen elástico no son adecuados para predecir el comportamiento real de estos sistemas. El sustrato presenta un comportamiento elastoplástico, la capa sufre fractura y deformación plástica.
- Los patrones de agrietamiento superficial generados por contacto con indentadores Vickers y Rockwell C en los sistemas capa sustrato fabricados en este trabajo, fueron establecidos, y muestran algunas diferencias con respecto a los reportados en la literatura. Estos patrones a cargas consideradas de nanoindentación se muestran influenciados por la microestructura que tiene forma columnar, de lo que no se encontró evidencia a cargas altas.
- Los patrones de agrietamiento obtenidos con ensayos de indentación Rockwell C, permiten hacer mediciones cuantitativas de la adherencia de la capa al sustrato; esos patrones están asociados a altas presiones laterales inducidas por el apilamiento generado alrededor de la zona indentada.
- Se logró calibrar el equipo de nanoindentación mediante el método lineal propuesto por Antunes, encontrándose mejorías notables con respecto a calibraciones previas realizadas en el equipo basadas en el método de Oliver y Pharr.
- Los valores de dureza y modulo de elasticidad para los materiales fabricados en el reactor experimental no pudieron ser medidos debido a limitaciones impuestas por el equipo de nanoindentación y las características de la capa. En cambio en los materiales fabricados en el reactor comercial estos valores fueron de 25 GPa y 400 GPa para la dureza y modulo de elasticidad respectivamente.
- La interpretación de los datos obtenidos mediante la técnica de nanoindentación debe hacerse a través de las curvas $P-h^2$, $P-h$ y RID y debe ser acompañada de imágenes de MFA y o MEB , lo que permite detectar distintos fenómenos como generación de grietas, influencia del sustrato y apilamiento.
- Se encontró que las curvas $P-h^{1.5}$ son más útiles para encontrar el límite de carga en el cual el comportamiento es regido por la capa o por el sustrato. Sin embargo los puntos no son de fácil identificación y se demostró que el parámetro " β_o " (eficiencia de la capa) es de mayor utilidad que las curvas $P-h^{1.5}$ y $P-h^2$ para este propósito.
- Se encontró que los modelos de Li et al, Chiang et al y Evans et al para la medición de K_{IC} y K^{ICINT} , no son aplicables para las capas fabricadas en este trabajo, debido a que los patrones de agrietamiento no corresponden a los de los modelos mencionados.

ANEXO A3 MODELOS DE CONTACTO ELÁSTICO PARA VARIOS INDENTADORES

INDENTADOR TIPO PUNZÓN PLANO (CF figura A3.3.1)

figura A3.3.1. Indentador tipo punzón plano durante la aplicación de la carga P , h_c es la profundidad de contacto, h la profundidad alcanzada por el indentador.



En este caso el comportamiento se modela suponiendo régimen elástico, las ecuaciones provienen del análisis de Sneddon, según el cual $h_s = 0.36h$

$$P = 2E^* ah \quad [A1] \text{ derivando}$$

$$\frac{dP}{dh} = 2E^* a \quad [A2] \text{ reemplazando } a \text{ y despejando}$$

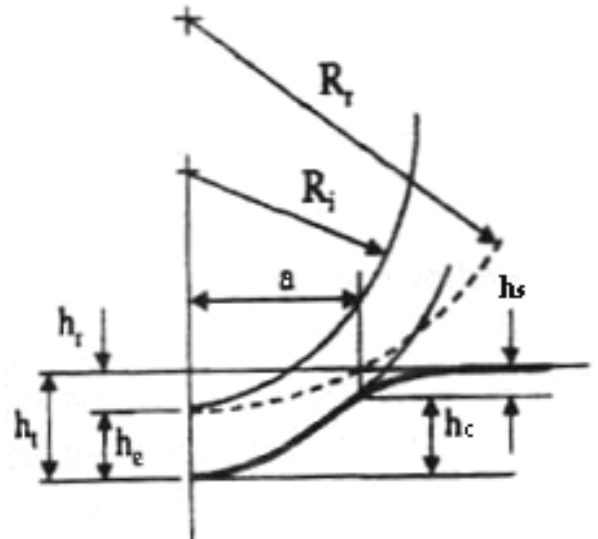
$$E^* = \frac{dP}{dh} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{Ac}} \quad [A3] \text{ sustituyendo en [A2] [A1] se tiene}$$

$$P = h \frac{dP}{dh} \quad [A4] \quad h_s = P \frac{dh}{dP} \quad [A5]$$

INDENTADOR ESFÉRICO

(C:F figura A3.32)

figura A3.3.2 Sistema indentador esférico de radio R_i en contacto con un casquete de radio R_r dejado después de un contacto elastoplástico producido por una carga P_{max} que después de retirada sufre una recuperación elástica h_e , h_c corresponde a la altura de contacto para la que $Ac = \pi a^2$



según lo descrito en la sección 2.1.2, se puede predecir el comportamiento del contacto elastoplástico en descarga como si fuese completamente elástico (modelo de tabor (1948))

de la ecuación 2.7

$$P = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} h_e^{3/2} \quad [A6]$$

también se puede demostrar que

$$h_e = a^2 / R \quad [A7], \text{ y } h_s = h/2 \quad [A8] \text{ derivando [A6]}$$

$$\frac{dP}{dh} = 2E^* R^{1/2} h^{1/2} \quad [A9] \text{ sustituyendo [A7] y el área de contacto}$$

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{dP}{dh} \frac{1}{\sqrt{A_c}} \quad \text{[A10] y sustituyendo [A9] en [A6]}$$

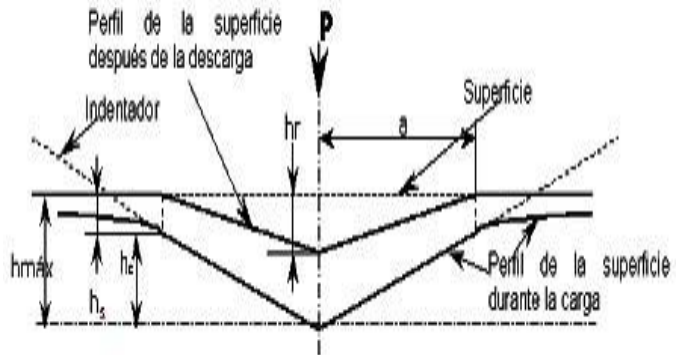
$$P = \frac{2}{3} h \frac{dP}{dh} \quad \text{[A11] sustituyendo [A8] se obtiene}$$

$$h_s = \frac{3}{4} P \frac{dh}{dP} \quad \text{[A12]}$$

INDENTADOR CÓNICO

(C: F figura A 3.3.3)

Figura 3.3.3 Sistema indentador cónico de ángulo α en contacto con una superficie plana por una carga P_{max} que después de retirada sufre una recuperación elástica h_e y deja una superficie cónica de ángulo $\alpha' > \alpha$, h_c corresponde a la altura de contacto para la que $A_c = \pi a^2$



El proceso de descarga completamente elástico se modela según Sneddon (1963):

$$P = \frac{\pi a}{2} h_c E^* \quad \text{[A13]}$$

Según las ecuaciones de desplazamiento en la dirección de la indentación la altura H_0 es:

$$h_s = \left(\frac{\pi - 2}{2} \right) h_c \quad \text{[A14]}$$

de la figura A3.3 se tiene

$$h_c + h_s = h \quad \text{[A15] y } a = h_c \tan \alpha \quad \text{[A16]}$$

de las que se puede obtener h en función de h_c :

$$h_c = \frac{2h}{\pi} \quad \text{[A17]}$$

sustituyendo [A16] y [A17] en [A13] se obtiene:

$$P = \frac{2}{\pi} E^* h^2 \tan \alpha \quad \text{[A18] derivando:}$$

$$\frac{dP}{dh} = \frac{4E^*}{\pi} h \tan \alpha \quad \text{[A19] sustituyendo el área de contacto se obtiene:}$$

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{dP}{dh} \frac{1}{\sqrt{A_c}} \quad \text{[A20]}$$

sustituyendo [A19] en [A21]

$$P = \frac{1}{2} h \frac{dP}{dh} \quad \text{[A21] y reemplazando } h \text{ por } h_s \text{ se obtiene:}$$

$$hs = \left(\frac{2(\pi - 2)}{\pi} \right) P \frac{dh}{dP} \quad [A22]$$

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{dP}{dh} \frac{1}{\sqrt{Ac}} \quad [A22]$$

Por otro lado el valor de hs que determina el Ac depende del tipo de geometría del indentador y obedece a la ecuación [A23]

$$hs = \xi P \frac{dh}{dP} \quad [A23]$$

en la que P y dP/dh están evaluadas en carga máxima y ξ es una constante igual a 1, 0.75, 0.72 para indentadores cilíndricos, esféricos y cónicos respectivamente.

De estos desarrollos se puede observar que para efectos del cálculo del módulo de elasticidad utilizando la pendiente de la curva de descarga evaluada en P_{max} , obedece a la ecuación [A20] independientemente de la geometría de los indentadores aquí estudiados, sin embargo esta ecuación parece tener validez en otro tipo de geometrías como lo predicen King y Phar

ANEXO B3
MODELO DE CONTACTO ELASTOPLÁSTICO PARA INDENTADORES VICKERS
(MODELO DE LOUBET ET AL)

Si sometemos una superficie plana a la acción de una carga **P** a través de un indentador tipo Vickers hasta alcanzar una altura total **h** y hemos superado el límite elástico del material se comportara como se muestra en la curva de carga en la figura 3.2, la que nos permitirá calcular el valor de dureza del material a través de la carga máxima **P_{max}** y el área de contacto **A_c** relacionada con la altura de contacto **h_p**, Sin embargo este procedimiento no provee información sobre el grado de deformación plástica con respecto a la elástica, que es muy útil. Uno de los pocos modelos que provee esto es el de Loubet et al que será mostrado a continuación

En la carga el comportamiento se puede modelar como:

$$P = Kh_{ep}^m \quad [B1]$$

La diferencia de [B1] con la ecuación (3.1) es que la profundidad **h** de esta es solo elástica, mientras que en [B1] la profundidad alcanzada está compuesta por deformaciones elásticas y plásticas.

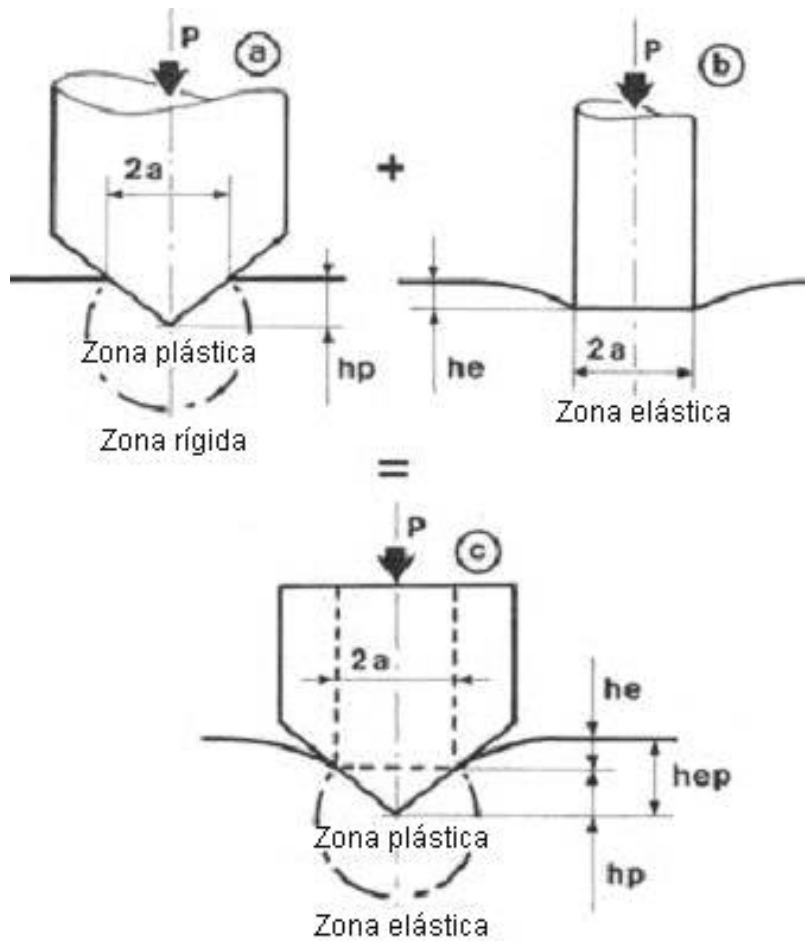


figura B1 Modelo de contacto elastoplástico para indentadores Vickers (curva de carga)

Suponiendo una material con comportamiento elastoplástico perfectamente rígido se tendrá:

$$P = K_{ep} h^2 \quad [B2]$$

Si comparamos con el modelo de Johnson (modelo de compresión ecuación 2.23), en el cual:

$$H/Y = \frac{2}{3} \left[1 + Ln \frac{E^* \cot \theta}{3Y} \right] \quad (2.21)$$

entonces K_{ep} estará relacionado con E, Y, v y θ . De la figura B1 se puede observar que:

$$P = K_p h p^2 \qquad P = K_e h e^2 \quad [B3]$$

En donde K_p es función de Y, y k_e es función de E, v, θ .

Además el efecto de estas constantes (k_p y k_e) como un todo se modela como la suma de dos resortes en serie y así hallar K_{ep}

$$P = K_{ep} (h p + h e)^2 \quad [B4]$$

Para el cálculo de K_p se supone

$$H = C Y = P / A_c \quad [B5]$$

$$P = 24.5 h_p^2 H \quad [B6]$$

$$\text{De donde } K_p = 24.5 H \quad [B7]$$

Para el cálculo de K_e se adopta el modelo de deformación producido por un indentador cilíndrico plano, el cual relaciona h_e con P el área de contacto E y v (ecuación [A 3.1]).

$$P = 2 E^* a h_e \quad [B8]$$

igualando el área de contacto del cilindro de radio a, con la de la pirámide Vickers proyectada de diagonal D se obtiene:

$$a = \frac{D}{\sqrt{2\pi}} = \sqrt{\frac{P}{\pi H}} \quad [B9]$$

$$P = \frac{4 E^*}{\pi H} h_e^2 \quad [B10]$$

con lo que

$$K_e = \frac{4 E^*}{\pi H} \quad [B11]$$

Combinando las ecuaciones [B2] a [B4] se obtiene:

$$K_{ep} = (K_p^{-1/2} + K_e^{-1/2})^{-2} \quad [B12]$$

Finalmente sustituyendo los valores de K_e y K_p en esta y luego en [B2] se obtiene:

$$h = \left[\frac{1}{\sqrt{24.5}} \left(\frac{P}{H} \right)^{1/2} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{P}{E^*} \left(\frac{H}{P} \right)^{1/2} \right] \quad [\text{B13}]$$

Que es expresable como

$$h^2 = (P/E^*) \left[\frac{1}{\sqrt{24.5}} \left(\frac{E^*}{H} \right)^{1/2} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{H}{E^*} \right)^{1/2} \right]^2 \quad [\text{B14}]$$

o lo que es lo mismo

$$h^2 = (P/E^*) \left[0.20203 \left(\frac{E^*}{H} \right)^{1/2} + 0.886223 \left(\frac{H}{E^*} \right)^{1/2} \right]^2 \quad [\text{B15}]$$

que generalmente es expresada como:

$$h^2 = (P/E^*) \left[\Phi \left(\frac{E^*}{H} \right)^{1/2} + \Psi \left(\frac{H}{E^*} \right)^{1/2} \right]^2 \quad [\text{B16}]$$

Loubet desarrollo esta ecuación para $H\nu$, lo que hace que las constantes ψ y Φ en el modelo original sean un poco mayores

Referencias

- Arango Y. C., Devia A., "Diseño de una fuente de potencia controlada para generar arcos eléctricos pulsados en un proceso PAPVD" *Rev. Col. Fis.* **33** [2], 429-434, (2001)
- Arroyave M. F., Devia A. C., "Identification by Force Modulation Microscopy of Nanodroplets generated in Vacuum Arcs,"
- Antunes J., Cavaleiro A., Menezes L., Simoes M., Fernández J., "Ultra-Microhardness testing Procedure UIT Vickers Indenter," *Surf. Coat. Tech.* **149**, 27-35, (2002)
- Arias D., Tesis Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Manizales. (2003)
- Ashby M. F., "Materials selections in mechanical design," Pergamon Press 1992.
- Bolshakov, A., Pharr, G.M. "Influences of pile up on the measurement of mechanical properties by load an depth sensing indentation techniques," *J. Mater. Res.*, **13** [4], 1049-1058, (1998).
- Bolshakov, A., Oliver W. C., Pharr, G.M. "Finite element studies of the influence of pile-up on the analysis of nanoindentation data," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **436**, 141-146, (1997).
- Bolshakov, A., Pharr, G.M. "Influences of pile up on the measurement of mechanical properties by load an depth sensing indentation techniques," *J. Mater. Res.*, **13** [4], 1049-1058, (1998).
- Bouzakis K. D., Michaidilis N., Hadjiyiannis S., Skordaris, Erkens G., "The effect of specimen roughness and indenter tip geometry on the determination accuracy of thin hard coatings stress-strain laws by nanoindentation," *Mater. Charact.*, **49**, 149-156, (2003)
- Bhowmick S., Kale A. N., Jayaram V., Biswas S. K., "contact damage in TiN coating on steel," *Thin Solid Films.*, **436**, 250-258, (2003)
- Bruhl S., "Recubrimientos por Plasma PVD" En: Rodrigo A., Kawabe T., (Eds) Quinto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. CNEA, Buenos Aires, Argentina, pp 105-122 Agosto de 2002
- Carvalho N. J. M., "Low friction and wear resistant coatings, Microstructural and mechanical properties," Tesis Doctoral, Universidad de Groningen, Noruega. (2001)
- Cay X., Bangert H., "Hardness measurements of thin films-determining the critical ratio of depth to thickness using FEM," *Thin Solid Films*, **264**, 59-71, (1995)
- Diao D. F., Kato K., Hokkirigawa. K., "Fracture mechanisms of ceramic coating in indetation," *Trans. ASME. J. Tribol.*, **116**, 860-869, (1994)
- Devia A., et al, "Desarrollo de aplicaciones tecnológicas del plasma en tecnología de superficies en el laboratorio de física del plasma de la Universidad Nacional de Colombia," En: Pedro Prieto Pulido.(Ed). Red Temática VII tecnológica de materiales, Proyecto competitivo VII.7 "Producción y caracterización de recubrimientos duros" Cali, Colombia, 113-123 Junio de 2000
- Chechenin N. G., " A hydrostatic core model of elastic deformations in an indented film/substrate system," *Thin Solids Films*, **304**, 78-82, (1997)
- Chiang, S. S., Marshall, D. B., Evans A. G., "The Response of Solids to Elastic/Plastic Indentation. I. Stresses and Residual Stress," *J. Appl. Phys.* **53** [1], 298-311, (1982)
- Chiang, S. S., Marshall, D. B., Evans, A. G., "The Response of Solids to Elastic/Plastic Indentation-II. Fracture Initiation," *J. Appl. Phys.* **53** [1], 312-317, (1982).

- Chaudhri M.M. "A note on a common mistake in the analysis of nanoindentation data," *J. Mater. Res.* **16** [2], 336-339, (2001)
- Chiang, S. S., Marshall, D. B., Evans, A. G. , "A simple method for adhesion measurements," en *Surface and interfaces in ceramics and ceramics-metals system*. Ed Pask, J. A., and A. G. Evans. Plenum press, New York. 603-617. (1981)
- Cullty B. D., "Elements of X Ray Diffraction," Addison Wesley, MA (1979)
- Diao D. F., Kato K., Hokkirigawa., "Fracture mechanisms of ceramic coating in indetation," *Trans. ASME. J. Tribol.* **116**, 860-869, (1994)
- Doerner, M.F., Nix, W.C, "A method for interpreting the data depth-sensing indentation instruments,," *J. Mater. Res.*, **1** [4], 601-609, (1986).
- Dieter George, E., "Mechanical Metallurgy"; McGraw-Hill. 1988
- Ding J., Meng Y., Wen S., "Mechanical properties and fracture toughness of multiplayer hard coatings using nanoindentation". *Thin Solids Films*, **371**, 178-182, (2000)
- Evans, A. G., Wilshaw, T. R., "Quasi-Static Solid Particle damage In Brittle Solid-I. Observation. Analysis And Implications," *Acta Metallurgica*, **24**, 939-56 (1976a)
- Evans, A. G., Charles, E. E, "Fracture Toughness determination by indentation," *J. Amer Cerm. Soc.*, **59** [7-8], 371-372, (1976b)
- Fischer-Cripps, A.C. "A review of analysis methods for sub-micron indentation testing". *Vacuum*, **58**, 569-585, (2000).
- Frank, F. C., Lawn, B. R., "On the Theory of Hertzian Fracture," *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A299**, 291-306, (1967)
- Franco Jr. A.R, Pintaúde G; Sinatora A., Pinedo C. E., Tschiptschin A.P., "Mechanical properties of materials determination by indentation-part 1: Elasticity modulus" submitted *Mater. Res.* (2003)
- Franco Jr. A.R, Pintaúde G; Sinatora A., Pinedo C. E., Tschiptschin A.P., "Mechanical properties of materials determination by indentation-part 2: Hardness" submitted *Mater. Res.* (2003)
- Franco Jr. A.R., Tschiptschin A.P "Calibration of Fisher HV 100 nanoindenter machine," 4th scientific relatory FAPESP, pag 24-37, (2002)
- Franco Jr. A.R, "Obtenção de revestimentos dúplex por nitretação a plasma e PVD-TiN em aços ferramenta AISI D2 e AISI H13," Tesis doctoral, Universidad de São Paulo, EPUSP, (2003)
- Forlerer E., "Tribología y Recubrimientos" En: Rodrigo A., Kawabe T., (Eds) Quinto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. CNEA, Buenos Aires, Argentina, pp 275-293 Agosto de 2002
- Frohlich F., Grau P., Grellmann W., "Performance an analysis of recording microhardness tests," *Phys. Stat. Sol.*, **A 42**, 49-80, (1977)
- Gane, N., "The direct measurement of the strength of metals on a submicrometer scale," *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A 317**, 367-391 (1970)
- Gaviria, G. X. "Recubrimientos Vítreos para aceros inoxidables por el método Sol Gel," Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Septiembre de 2002
- Hagan, J. T., "Micromechanims of crack nucleation during indentation," *J. Mater. Sci.*, **14** [12], 2975-2980, (1979)
- Hainsworth S.V., McGurk M.R., Page T. F., "The effect of coating cracking on the indentation response of thinhard-coated systems," *Surf. Coat. Tech.* **102**, 97-107 (1998)

- Hainsworth S.V., Soh W.C., "The effect of the substrate on the mechanical properties of TiN coatings," Surf. Coat. Tech., **163-164**, 515-520, (2003)
- Hancock, P; Vales da Silva, M.F, & Nicholls, J.R. "Measurement of mechanical properties of multilayer coating by nanoindentation," Mat. Sci. and Tech., **18**, 827 (2002)
- Hay, J.C.; Bolshakov, A. & Pharr, G.M. – "A critical examination of the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data," J. Mater. Res., **14** [6], 2296-2305, (1999).
- Herrmann K., Jennett N., Wegener W., Meneve J., Hasche K., Seemann R., "Progress in determination of the area function of Indenters Used for nanoindentation," Thin Solid Films, **377-378**, 394-400, (2000)
- Hill, R. G., Lee, H. "The theory of wedge indentation of ductile materials," Proc. Roy. Soc. Lond., **A188**, 273-289, (1947)
- Hill, R. "The Mathematical theory of plasticity," Clarendon Press, Oxford, (1950).
- Hirst, W., Howse, W., "The indentation of materials by wedges," Proc. Roy. Soc., **A 311**, 429-444, (1969)
- Hysitron. Measuring of the radius of curvature of a tip probe. En www.Hysitron.com, (1999)
- Iphorski M., "Técnica de microscopía electrónica" En: Rodrigo A., Kawabe T., (Eds) Quinto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. CNEA, Buenos Aires, Argentina, pp 217-250 Agosto de 2002
- ISO/FDIS 14577-1 to 3. Metallic material- Instruments indentation test for hardness and material parameters. (2002)
- Johnson, K. L., "On the correlation of indentation experiments," J. Mech. Phys. Solids., **18**, 115-126, (1970)
- Johnson, K. L., "Contact Mechanics," Cambridge University Press. (1985)
- King, R.B., "Elastic analysis of some punch problems for a layered medium," Int. J. of Solid. Struc., **23 [12]**, (1987).
- Kim J., Jeonga J., Leeb K., Kwona D., "A new indentation cracking method for evaluating interfacial adhesion energy of hard films," Thin solid films, **441**, 172-179, (2003)
- Korsunsky A. M., McGurk M. R., Bull S. J., Page T., "On the hardness of coated systems," Surf. Coat. Tech., **99**, 171-183, (1998)
- Laursen T. A., Simo J. C., "A study of the mechanics of microindentation using finite elements," J. Mater. Res., **7[3]**, 618-626, (1992).
- Lawn, B. R., Wilshaw, T. R., "Indentation fracture: Principles and applications," J. Mater. Sci., **10 [6]**, 1049-1081, (1975)
- i
Lawn, B. R., Evans, A. G., Marshall, D. B., "Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System," J. Am. Ceram. Soc., **63 [9-10]** 574-81 (1980)
- Lawn, B, R. "Fracture of Brittle Solids," (Cambridge Solid State Science Series). Cambridge Univ Pr. 2nd edition (1993)
- Lawn, B. R., "Indentation of Ceramics With Spheres: A Century After Hertz" J. Am. Ceram. Soc., **81 [8]** 1977-94 (1998)
- Lee K., Chung Y., Chan C., Bello I., Lee S., Karimi A., Patscheider J., Delplancke M., Yang D., Bpyce B., Buchheit T., An international Round Robin experiment to evaluate the consistency of nanoindentation hardness measurements of thin films, Surf. Coat Tech., **168**, 57-61 (2003)

- Leyland A., Matthews A., "On the significance of the H/E ratio in wear control: a nonocomposite coating approach to optimised tribological behaviour," *Wear* **246**, 01-11, (2000)
- Li Xiandong, Diao D., Bhushan B., "Fracture mechanisms of thin amorphous carbon films in nanoindentation," *Acta Met.* **45** [11], 4453-4461, (1997)
- Li Xiandong, Bhushan B., "Measurement of fracture toughness of ultra thin amorphous carbon films," *Thin Solids Films*, **315**, 214-221, (1998)
- Loubet J., Georges J., Marchesini O., Meille G., "Vickers Indentation Curves of Magnesium oxide," *J. Tribol.*, **106** [43], (1984)
- Loubet J., Georges J., Meille G., "Vickers Indentation Curves of elastoplastic Materials," In: Blau P. J., Lawn B.R. (Eds.), *Microindentation Techniques in Materials science an Engineering ASTM STP 889*, American Society for testing and Materials, Philadelphia, PA, p. 72-89 (1986)
- Marshall, D. B., Noma, T., Evans, A. G., "A Simple Method for Determining Elastic-Modulus-to-Hardness Ratios using Knoop Indentation Measurements," *Comm. of the Am. Ceram. Soc.*, **65** [10], 175-176, (1982).
- Marsh., D. M. "Plastic Flow in Glass," *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A279**, 420-435, (1963)
- McColm I. J., "Ceramic hardness," Plenum Press, N. Y., 1990
- Meza, J. M., "Tenacidad a la Fractura en Cerámicos," Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Septiembre de 2001
- Mingolo N., Ortiz M., "Caracterización Recubrimientos y superficies por Difracción de rayos X," En: Rodrigo A., Kawabe T., (Eds) *Quinto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma*. CNEA, Buenos Aires, Argentina, pp 251-260 Agosto de 2002.
- Mulhearn T. O., "The deformation of metals y Vickers-type pyramidal indenters," *J. Mech. Phys. Solids.*, **7**, 85-96, (1959)
- Munz, D., Fett, T., "Ceramics: Mechanical Properties, Failure Behavior, Materials Selection," (Springer Series in Materials Science, Vol 36, Springer Verlag (1999)
- Newey D., Wilkins M. A., Pollock H. M., "An ultra-low load penetration hardness tester," *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, **15**, 119-122, (1982)
- Nix W. N., "Elastic an plastic properties of thin films on substrates: nanoindentation techniques," *Mater. Sci. Eng.* **A234-236**, 37-44, (1997)
- Olaya J. J., "Recubrimientos de TiN sobre acero AISI M2 por el método de sputtering reactivo," Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, Bogota, (2002)
- Oliver W., Hutchings R., Pethica J., "Measurement of Hardness at Indentation as Low As 20 nanometers," In: Blau P. J., Lawn B.R. (Eds.), *Microindentation Techniques in Materials science an Engineering ASTM STP 889*, American Society for testing and Materials, Philadelphia, PA, p. 90-108 (1986)
- Oliver, W.C., Pharr G.M, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mater. Res.*, **7** [6], 1564-83, (1992)
- Ossa C., Rico M., "capas Sol Gel aplicadas sobre sustrato metálico," Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Septiembre de 2000
- Oviedo C., "Análisis Químico de superficies," En: Rodrigo A., Kawabe T., (Eds) *Quinto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma*. CNEA, Buenos Aires, Argentina, pp 261-274 Agosto de 2002

- Page T., Hainsworth S., "Using nanoindentation techniques for the characterization of coated systems: a critique," *Surf. Coat. Tech.*, **61**, 201-208, (1993)
- Perrott, C. M., "Elastic-Plastic indentation: Hardness and Fracture," *Wear.*, **45**, 293-309, (1977)
- Pethica, J.B; Hutchings, R., Oliver, W.C., "Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm," *Philosophical Magazine*, **A 48 [4]**, 593-606, (1983).
- Pharr, G.M, Oliver, W.C. & Brotzen, F.R., "On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation," *J. Mater. Res.*, **7 [3]**, 613-617, (1992).
- Pharr, G.M, "Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation," *Mat. Sci. Eng.*, **A 253**, 151-159, (1998)
- Pollock H., Maugins D., Barquins M., "Characterization of Submicrometre Surface Layers by Indentation," In: Blau P. J., Lawn B.R. (Eds.), *Microindentation Techniques in Materials science an Engineering ASTM STP 889*, American Society for testing and Materials, Philadelphia, PA, p. 47-71 (1986)
- Puchi-Cabrera E. S., Berrios J. A., Teer D. G., "On the computation of the absolute hardness of thin solid films," *Surf Coat. Tech.*, **157**, 185-196, (2002)
- Pulzara A., Pineda P., Arias D., Arango J., Devia A., "ZrB Hard coating by PAPVD". *Rev. Col. Fis.*, **34 [1]**, 95-99, (2002)
- Quinn, J. B., Quinn, G. D., "Indentation Brittleness of Ceramics: a Fresh Approach," *J. Mater. Sci.*, **32**, 4331-4346 (1997)
- Quinn, G. D., "Indentation Hardness Testing of Ceramics," *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 8, ASTM, 244-251, (1999)
- Richter J., "Application of Vickers indentation for assessment of PVD TiN coated new nonledeburitic high-speed steels," *Surf. Coat. Tech.*, **162**, 119-130 (2003)
- Rodrigo A., "Caracterización de adherencia, dureza y espesor de Recubrimientos duros" En: Rodrigo A., Kawabe T., (Eds) *Quinto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma*. CNEA, Buenos Aires, Argentina, pp 195-216 Agosto de 2002a
- Rodrigo A., "Efecto de las variables de procesos reactivos de deposición por plasma sobre las propiedades de Recubrimientos duros" En: Rodrigo A., Kawabe T., (Eds) *Quinto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma*. CNEA, Buenos Aires, Argentina, pp 141-162 Agosto de 2002b
- Rodrigo A., "Procesamiento de materiales por plasma. Conceptos introductorios" En: Rodrigo A., Kawabe T., (Eds) *Quinto Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma*. CNEA, Buenos Aires, Argentina, pp 1-20 Agosto de 2002 c
- Samuels L. E., "Microindentations in Metals," In: Blau P. J., Lawn B.R. (Eds.), *Microindentation Techniques in Materials science an Engineering ASTM STP 889*, American Society for testing and Materials, Philadelphia, PA, p. 5-25 (1986)
- Samuels L. E., Mulhearn T. O., "An experimental investigation of the deformed zone associated with indentation hardness impressions," *J. Mech. Phys. Solids.*, **5**, 125-134, (1957)
- Sneddon, I.N. – "Boussinesq's problem for a rigid cone," - In: *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **44**, 492-507 (1948).
- Suárez, F. A., "Análisis Del Modelo De Archard Para Desgaste Por Deslizamiento En Seco," Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Septiembre de 2002
- Souza R. M., Mustoe J. J., Moore G. G. W., "Finite element modeling of the stresses, fracture and delamination during the indentation of hard elastic films on elastic-plastic soft substrates," *Thin solid films*, **392**, 65-74, (2001)

- Souza R. M., Sinatora A., Moore G. G. W., Mustoe J. J. "Numerical and experimental study of the circular cracks observed at the contact edges of the indentations of coated systems with soft substrates," *Wear*, **251** [1-12], 1337-1346, (2001)
- Souza R. M., Cuppari M. G. V., Pintaude G., Vilcarromero J., Carreño M. N. P., Pereyra I., Sinatora A., "Evaluation of the fracture toughness of silicon carbide thin films through two different indentation techniques," unpublished work (2003)
- Seitzman L. E., "Mechanical properties from instrumented indentation: uncertainties due to tip-shape correction," *J. Mat. Res.*, **13** [10], 2936-2944, (1998)
- Stiwell N., and Tabor D., "Elastic recovery of conical indentations," *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **78** [2], 169-179, (1961)
- Tabor, D., "A Simple Theory of Static and Dynamic Hardness," *Proc. R. Soc.*, **A192**, 247-274, (1948)
- Tabor, D., "The hardness of Metals," Clarendon Press. Oxford, (1951)
- Tabor, D., "The hardness of Solids," *Rev. Phys. Tech.*, **1**, 145-179 (1970)
- Tabor D., "Indentation: Hardness and Its Measurement: Some Cautionary Comments," In: Blau P. J., Lawn B.R. (Eds.), *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering ASTM STP 889*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, p. 129-159 (1986)
- Timoshenko, S., Goodier, J. N., "Teoría de la Elasticidad" Urmo S.A Ediciones, (1968)
- Tuck J. R., Korsunsky A. M., Bull S. J., Davidson R. I., "On the application of the work-of-indentation approach to depth-sensing indentation experiments in coated systems," *Surf. Coat. Tech.* **137**, 217-224, (2001a)
- Tuck J.R., Korsunsky A.M., Bhatc D.G., Bull S.J., "Indentation hardness evaluation of cathodic arc deposited thin hard coatings," *Surf. Coat. Tech.*, **139**, 63-74, (2001b)
- Tsui, T.Y.; Oliver, W.C. & Pharr, G.M. – "Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: Part 1. Experimental studies in an aluminum alloy," *J. Mater. Res.*, **11** [3], 752-759, (1996).
- Usuga, M., Medina, J., 'Recubrimientos Cerámicos,' Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Septiembre de 1994
- Veprek S. "The search for novel, superhard materials," *Journal Vacuum Sci. Technol.* **A 17** [5], 1999
- Wei Y., Hutchinson J., "Hardness trend on micron scale indentation," *J. Mech. Phys. Solids.*, **51**, 2037-2056, (2003)
- Wolf B. "Inference of mechanical properties from instrumented depth sensing indentation at tiny loads and indentation depths." *Cryst. Res. Technol.* **35** [4], 377-399, (2000)