



U

UNIVERSITAT DE BARCELONA

B

DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ÒPTICA

Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona

**CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES
TRIBOLÓGICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS
DUROS**

Maryory Astrid Gómez Botero

Memoria presentada para optar al grado de Doctora

Barcelona, Diciembre de 2005

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

En este capítulo se presenta la caracterización de las propiedades mecánicas de los recubrimientos duros estudiados. En una primera parte se hace una descripción detallada del equipo experimental utilizado para las medidas de la dureza y módulo de elasticidad y los procedimientos experimentales desarrollados. El equipo empleado para estas caracterizaciones fue el nanoindentador (NanoTest 550), en el cual también se realizaron en algunos casos medidas de adhesión. Seguidamente, se presentan los resultados de dureza y módulo de elasticidad relacionados con los parámetros de depósito y con las propiedades constitutivas de los recubrimientos. Para finalizar el capítulo se describen brevemente los equipos y los procedimientos realizados para las medidas de tensiones residuales y de adhesión. Además, se presentan los resultados de estas pruebas con su discusión.

Recordando, la dureza H es la presión crítica necesaria para superar el límite elástico en compresión de un material e inducirle deformación plástica permanente. (La dureza H es una medida de la resistencia que presenta un material a la deformación permanente). El módulo de elasticidad E es la relación entre el esfuerzo aplicado y la deformación elástica que sufre un material. (El módulo de elasticidad E es una medida de la resistencia que presenta un material a deformarse plásticamente).

3.1. SISTEMA EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA LAS MEDIDAS DE DUREZA Y MÓDULO DE ELASTICIDAD

Para la medida de la dureza y del módulo elástico se emplea el “método de indentación dinámica” mediante indentador piramidal de diamante. Para efectuar esta medida es necesario presionar la punta piramidal del indentador sobre la superficie de la muestra con fuerzas progresivas bien calibradas y medir continuamente la penetración resultante del indentador dentro de la muestra con muy buena precisión. Este método es atractivo porque permite medir las propiedades mecánicas de los materiales a partir los datos registrados de la indentación (carga – profundidad de indentación) sin necesidad de evaluar la impresión residual en la muestra (métodos convencionales). Los sistemas de instrumentación modernos permiten realizar medidas tanto de la fuerza como de la profundidad de indentación con la precisión necesaria para poder efectuar ensayos de micro y nanoindentación. En el mercado se encuentran diversos modelos de nanoindentadores que se diferencian en la configuración (muestra horizontal-diamante vertical o muestra vertical-diamante horizontal) y en los mecanismos para aplicar la fuerza normal y para medir la profundidad de indentación.

El equipo utilizado en esta tesis está basado en el sistema inicialmente desarrollado por Newey et al. (1982) [Newey], su denominación comercial es NanoTest 550 y fue fabricado por la compañía Micro Materials Ltd, Wrexham U.K. La figura 3.1 muestra una fotografía de este equipo. El sistema está constituido por un péndulo que en su extremo soporta el indentador de diamante y que al bascular permite acercarlo a la muestra con gran precisión, el péndulo lleva acoplada una bobina que permite ejercer fuerzas bien calibradas sobre el indentador, con resolución de 0.1 mN y también lleva acoplado un condensador de placas paralelas de separación variable que permite determinar el desplazamiento del indentador hacia la muestra con resolución de 0.1 nm. El sistema NanoTest 550 completo incluye dos péndulos con sus respectivos indentadores de distinto tamaño: (a) para realizar medidas nanométricas NT (NanoTest) y (b) para realizar medidas micrométricas MT (MicroTest). Una plataforma de desplazamiento motorizada (c) permite ubicar el portamuestras enfrente del péndulo MT o del péndulo NT o bien enfrente del microscopio. El portamuestras (d) está equipado con un posicionador motorizado de tres ejes que ejecuta la posición exacta de la muestra enfrente del indentador y permite así realizar múltiples indentaciones en una

misma muestra o bien intercambiar entre varias muestras fijadas contiguamente en el portamuestras. El equipo está dotado de un microscopio óptico de alta resolución (g) que permite seleccionar previamente la zona exacta de la muestra donde se quiere realizar una indentación. El sistema está ubicado en una cabina de aislamiento acústico y térmico, la temperatura en su interior está controlada a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Para amortiguar las vibraciones provenientes del suelo, el sistema se encuentra suspendido sobre cámaras neumáticas.

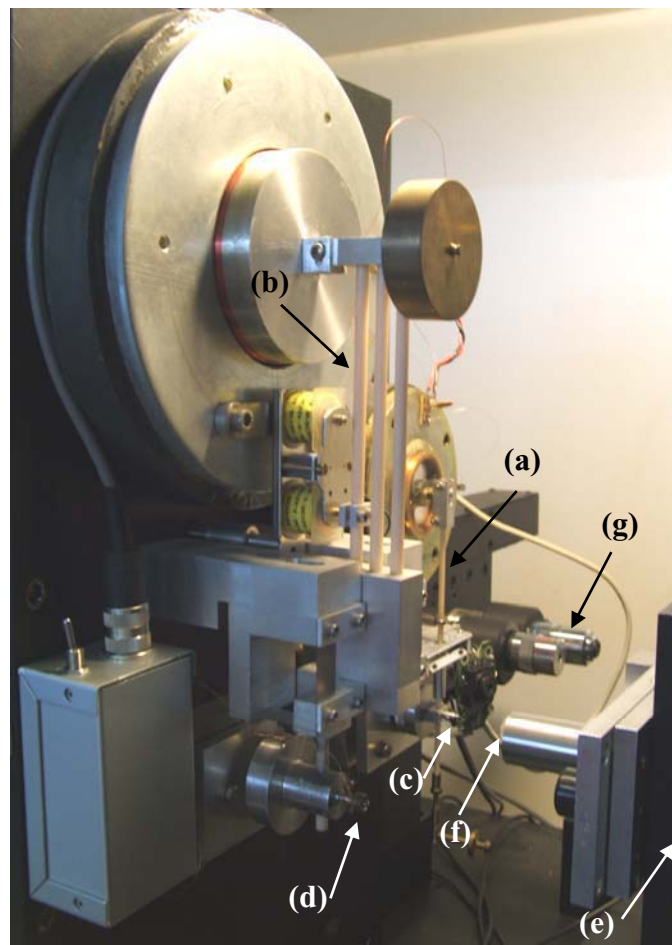


Figura 3.1- Sistema de nanoindentación NanoTest 550 empleado para las medidas de dureza y módulo de elasticidad.

- a: pendulo NanoTest
- b: pendulo MicroTest
- c: indentador diamante NanoTest
- d: indentador diamante MicroTest
- e: posicionador motorizado para el portamuestras
- f: portamuestras
- g: objetivos del microscopio de posicionamiento

Como se ha indicado, el sistema NanoTest 550 dispone de dos péndulos MT y NT y por tanto de dos sistemas de operación relativamente independientes que compartan la misma unidad de control y el mismo computador, de manera que no es posible su utilización simultáneamente. La diferencia básica entre los dos péndulos es el rango de carga en el cual trabajan, el péndulo NT dispone de dos rangos de cargas NT1 (0-47 mN) y NT2 (0-430 mN) y el péndulo MT dispone de un rango de carga mayor (0-20 N). El rango de profundidades de indentación también es diferente, con el péndulo NT se pueden medir profundidades de 0 a 1.8 μm tanto en NT1 como en NT2, mientras que con el péndulo MT se pueden medir profundidades máximas hasta de 80 μm . El péndulo NT es mucho más sensible que el MT, por tanto se puede conseguir muy buena resolución en las medidas que requieren pequeña carga o pequeña profundidad de indentación. Debido a estas características, habitualmente se utiliza el péndulo NT para realizar medidas de nanoindentación en recubrimientos en capa fina, mientras que el péndulo MT se emplea para realizar pruebas de rayado de una pasada, que sólo tienen sentido aplicando cargas grandes.

3.1.1. Principio de operación

El nanoindentador mide la penetración del indentador (punta de diamante) en contacto con la superficie de la muestra. Para realizar medidas de dureza se aplica una fuerza creciente al indentador y se registra esta fuerza y la penetración que en cada instante tiene el indentador dentro la muestra. El NanoTest 550 utiliza un péndulo que se balancea sobre un eje de fricción nula, figura 3.2. La aplicación de la carga o fuerza normal se realiza de forma electromagnética: en el extremo superior del péndulo hay una bobina que es atraída hacia un imán permanente cuando pasa corriente por ella, produciendo balanceo del péndulo y el movimiento del indentador hacia la muestra. El desplazamiento del indentador se mide mediante un condensador de placas paralelas, una fija a la base y la otra fija al indentador. Cuando el indentador se mueve, cambia la capacidad del condensador al variar la distancia entre las placas y este cambio es medido por un puente de capacidades. El puente de capacidades se encuentra en un circuito cerrado ubicado cerca del condensador. El equipo está dotado con dos puentes de capacidades independientes, uno para cada péndulo.

Un límite en el recorrido del péndulo “limit stop” define el movimiento máximo del péndulo hacia la muestra cuando se aumenta la corriente aplicada a la bobina, su posición es manualmente ajustada con un micrómetro. El otro extremo del recorrido es la posición de equilibrio libre del péndulo con corriente aplicada nula, esta posición se ajusta con un pequeño contrapeso regulable. El movimiento máximo del indentador está restringido pues al recorrido que hace el péndulo cuando se balancea sobre su propio eje entre estos dos extremos, el movimiento necesario para ejecutar una indentación es muy inferior, de unas pocas micras. El cabezal MicroTest de 20 N es de principio similar al cabezal NanoTest, pero de dimensiones y rigidez muy superiores.

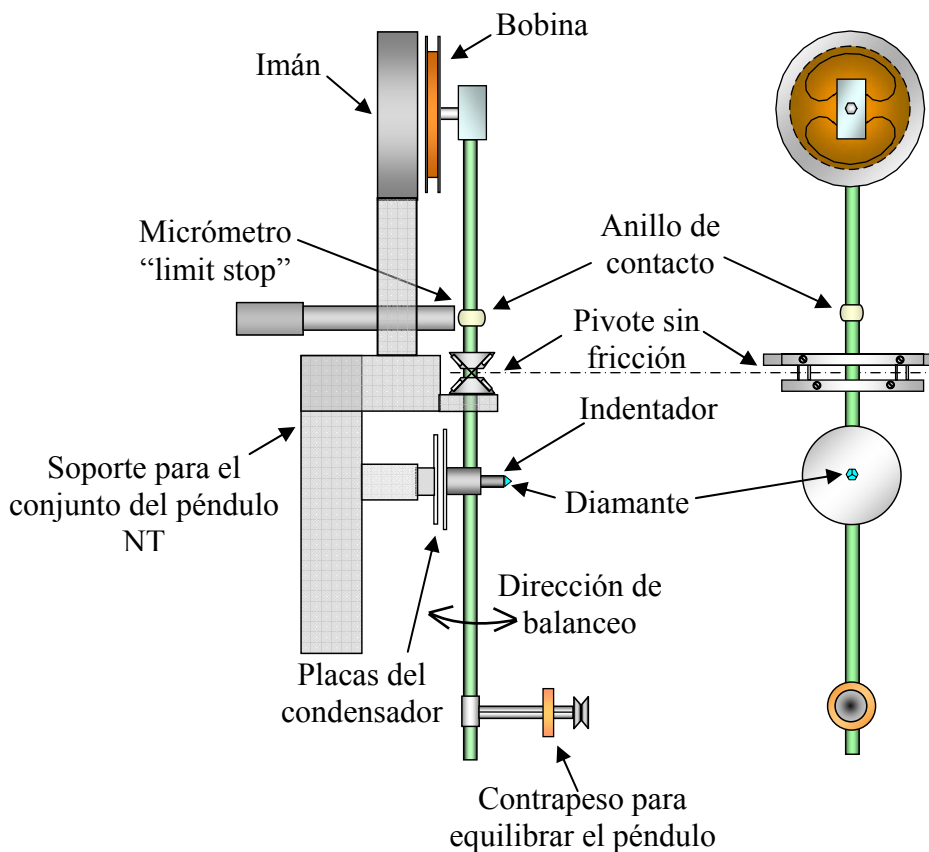


Figura 3.2- Esquema del péndulo y sus principales componentes en el sistema de indentación para cargas pequeñas NT.

Para usar el microscopio de alta resolución y también para desplazar el portamuestras desde el péndulo NT hasta el péndulo MT, el sistema dispone de una plataforma de desplazamiento rápido motorizado que mueve el conjunto entero del

portamuestras entre estas tres posiciones. La situación exacta del portamuestras enfrente del indentador se realiza mediante tres motores paso a paso que actúan sobre tres etapas micrométricas de la marca Ealing, en una configuración XYZ, el control electrónico de los motores se describe más adelante.

A continuación se presenta una descripción más detallada de los diferentes componentes del nanoindentador, los cuales son de tres tipos: mecánicos, electrónicos e informáticos [Manual-NanoTest].

3.1.2. Componentes mecánicos

3.1.2.1. El péndulo

El péndulo NT (fig. 3.2) está constituido por una varilla cilíndrica larga de material cerámico liviano y lo suficientemente rígida para soportar la carga máxima aplicada (430 mN) sin doblarse. El pivote sin fricción del péndulo es un diseño basado en cuatro pequeñas láminas flexibles de acero inoxidable, firmemente sujetas por sus extremos y dispuestas en doble cruz, permite el balanceo del péndulo según el eje de giro horizontal y proporciona extrema rigidez frente a cualquier otro movimiento del péndulo. El transductor para la medida de la posición del indentador está localizado debajo del pivote y está constituido por una capacidad variable formada por dos discos de aluminio paralelos, separados entre 0.3 y 0.5 mm que puede medir con resolución de décimas de nanómetro los desplazamientos del indentador hasta una profundidad máxima de 1.8 μm . El indentador, con punta de diamante, está fijado en el centro del disco móvil del condensador, de manera que el movimiento del diamante sea idéntico al del disco. Durante una medida, se regula la fuerza del indentador contra la muestra mediante el control de la corriente de la bobina que ejerce su atracción hacia el imán permanente.

3.1.2.2. Posicionador motorizado de la muestra

Los motores que se utilizan para la manipulación de la muestra son de corriente continua (DC), usan codificadores digitales magnéticos y van acoplados a sendos ejes roscados de paso fino para alcanzar una resolución de 17.3 nm por cada cuenta del codificador. Estos tres motores están dispuestos en una configuración XYZ como se

puede ver en la figura 3.3. Los motores están acoplados a plataformas desplazamiento lineal de precisión que permiten mover la muestra en los ejes X, Y y Z. El movimiento X de la muestra la aproxima o aleja del diamante o del objetivo del microscopio, según su ubicación. Los movimientos Y y Z desplazan la muestra en direcciones horizontal y vertical, respectivamente. El recorrido total de cada motor es de 50 mm, cada motor tiene un rango de velocidades de 0.5-250 $\mu\text{m/s}$ controlables desde el “software” incorporado al computador.

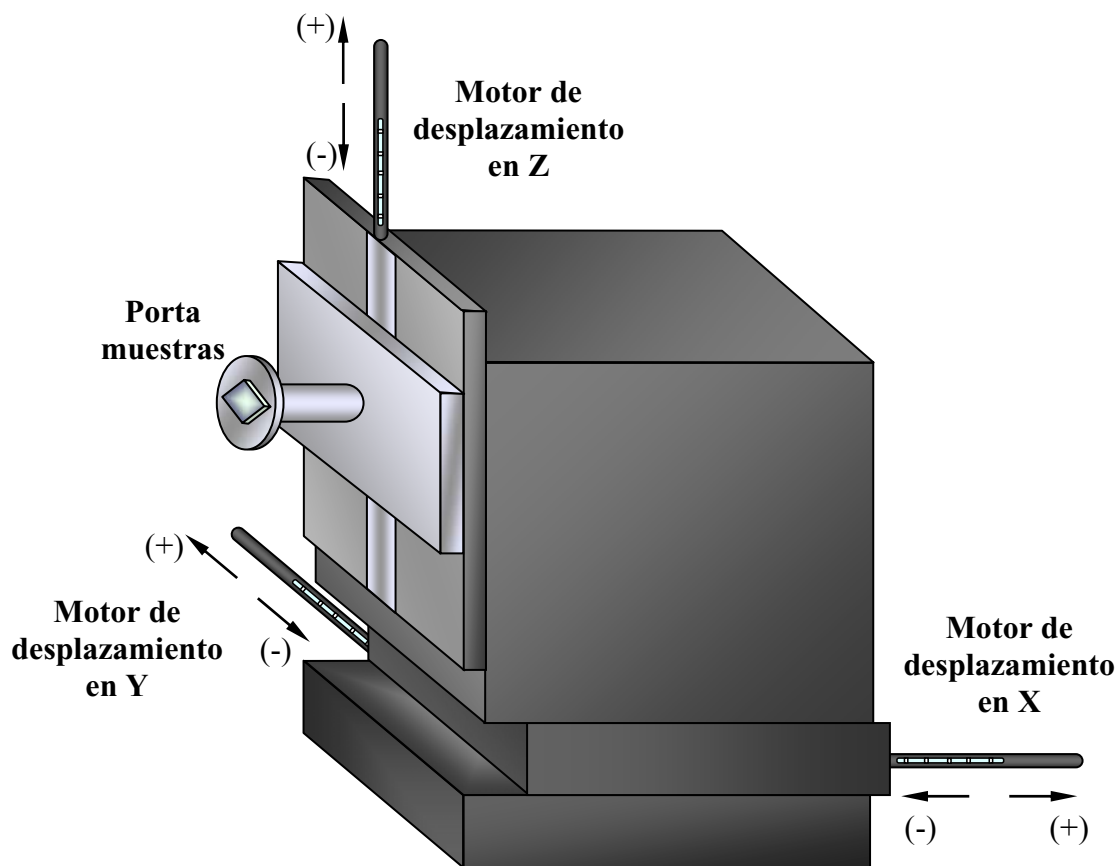


Figura 3.3- Esquema de los tres motores que efectúan el desplazamiento de las muestras.

3.1.3. Componentes electrónicos

Los componentes electrónicos del sistema están agrupados en dos unidades separadas: la “unidad de control principal” que controla los indentadores y los sensores y la “unidad de control de los motores” que controla los motores de posicionamiento de

la muestra. Ambas unidades se comunican con el computador a través de un bus GPIB IEEE.

3.1.3.1. Unidad de control principal

La unidad de control principal contiene los siguientes elementos:

(a) Un circuito multifunción analógico-digital que digitaliza las señales analógicas generadas en el instrumento y envía los datos a la computadora a través del bus GPIB IEEE.

(b) La unidad del puente de capacidades, que contiene un generador de tensión sinusoidal de 5 kHz que alimenta el puente. El puente lo conforman dos resistencias y dos condensadores variables; uno de ellos externo al circuito, formado por dos discos metálicos de separación variable, constituye el sensor posición del indentador y es el que permite cuantificar las medidas de indentación. Se ajusta el puente hasta su posición de equilibrio y después se desequilibra ligeramente, este pequeño desequilibrio proporciona una pequeña tensión de 5 kHz que es rectificadora y amplificada en el circuito (a) y enviada a la computadora como “rectified signal”. Así es posible registrar hasta el más pequeño cambio en la señal debido a una variación en la capacidad del condensador asociado al péndulo. Esto corresponderá a muy pequeños cambios en la profundidad de indentación cuando el equipo está midiendo.

Adicionalmente, la unidad de control (circuito a) contiene un generador de rampa $I(t)$ que suministra la corriente a la bobina. El voltaje a través de la bobina es medido, amplificado, digitalizado y de nuevo transferido vía el bus IEEE al computador, esto permite leer la fuerza o carga que el indentador aplica sobre la muestra en cada momento.

3.1.3.2. Unidad de control de los motores

Esta unidad controla los tres motores de posicionamiento X – Y – Z del porta-muestras proporcionándoles las señales eléctricas para su funcionamiento a velocidad controlada. También controla la señal de los codificadores magnéticos de cada motor, transmite a la computadora la posición actual de cada motor y ejecuta el proceso de

corrección de “backlash” antes de cada cambio de sentido de desplazamiento, a fin de reducir errores de re-posicionamiento.

3.1.4. Componentes informáticos

El equipo se controla desde el computador mediante el programa Materials Testing Platform Versión 2.35 desarrollado por la compañía MicroMaterials fabricante del equipo y opera sobre plataforma Windows. El “software” incluye:

- La opción de posicionamiento de la muestra (Sample Position) permite realizar los desplazamientos de la muestra enfrente del microscopio o del indentador con una exactitud de +/- 20 nm y también la aproximación de la muestra hasta el punto de contacto con el diamante (con parada automática al detectar el contacto).
- Un apartado operativo (Schedule Experiment) en el que se definen operaciones a realizar para cada serie de medidas como: número de calibraciones de carga cero (Zero Load Calibration), y los demás parámetros de medida que son: límite de indentación máxima, límite de carga aplicada máxima, carga inicial, velocidad de carga y descarga, número total de indentaciones en cada muestra y su distribución en fila o en matriz, así como también el nombre y ubicación de los ficheros de salida.
- Otro componente importante del programa es el apartado de calibraciones (Calibrations) esta parte del programa permite realizar todas las calibraciones requeridas por el NanoTest 550 como son: carga (Load calibration), profundidad (Depth calibration), rigidez del sistema de medida (Machine Compliance), función de área del diamante (Diamond Area Function) y factor de calibración del transductor de fricción (Friction Transducer Calibration).
- Además, contiene los programas de presentación de los resultados experimentales (curvas de carga y descarga) y de análisis de las propiedades mecánicas (dureza y módulo elástico) y finalmente de presentación de los resultados en distintos formatos. Esta parte del “software” puede funcionar independientemente en otros computadores que estén desconectados del equipo de medida.

Los datos obtenidos (carga-profundidad) son analizados para afinar los resultados de acuerdo a las calibraciones que preceden el equipo y para calcular la

dureza y el módulo de elasticidad, según el método de Oliver y Pharr [Oliver]. Después de analizados los archivos pueden ser extraídos desde el programa y recuperados desde un procesador de texto o desde un programa de representación gráfica. Como archivos se pueden extraer tres clases de ficheros: (a) un reporte del ensayo que es un archivo de texto, (b) datos de carga-profundidad con extensión .txt y (c) los datos de cada curva como carga y profundidad máxima, profundidad plástica, dureza y módulo de elasticidad con extensión .txt.

3.1.5. Descripción de los indentadores que utiliza el sistema experimental

3.1.5.1. Diamante Berkovich

Para las medidas de dureza y módulo de elasticidad realizadas en el presente trabajo se utilizaron diamantes piramidales de tres caras denominados Berkovich. El diamante Berkovich tiene la misma relación de área/profundidad (función de área) que un diamante Vickers, su geometría es la ilustrada en la figura 3.4a. Presenta la ventaja que sus tres caras interseccionan siempre en un vértice, a diferencia de la geometría Vickers en la que pueden interseccionar en una pequeña arista. A fin de facilitar el montaje y manipulación del diamante, éste viene incrustado en un pequeño cilindro de acero o titanio figura 3.4b, que se fija a través de un cilindro metálico al centro de la placa móvil del condensador.

La forma del diamante real no es exactamente la forma ideal Berkovich. Teóricamente el diamante no debería sufrir desgaste, pero en la práctica esto ocurre con el tiempo de servicio, produciéndose un redondeo en el vértice de la pirámide, particularmente si se indentan materiales muy duros. Otro factor que afecta la geometría del diamante es la presencia de partículas adheridas a él, especialmente después de indentar materiales blandos. Usando microscopia óptica se pueden examinar las tres caras del diamante para detectar partículas adheridas o la eventual rotura del vértice. Por ejemplo, la figura 3.5 muestra una imagen de microscopia óptica de un diamante con partículas adheridas. Sin embargo, el estado desgastado de la punta no se puede apreciar a esta resolución, para observar el radio de curvatura del vértice es necesario hacer la observación con microscopio de fuerzas atómicas (AFM).

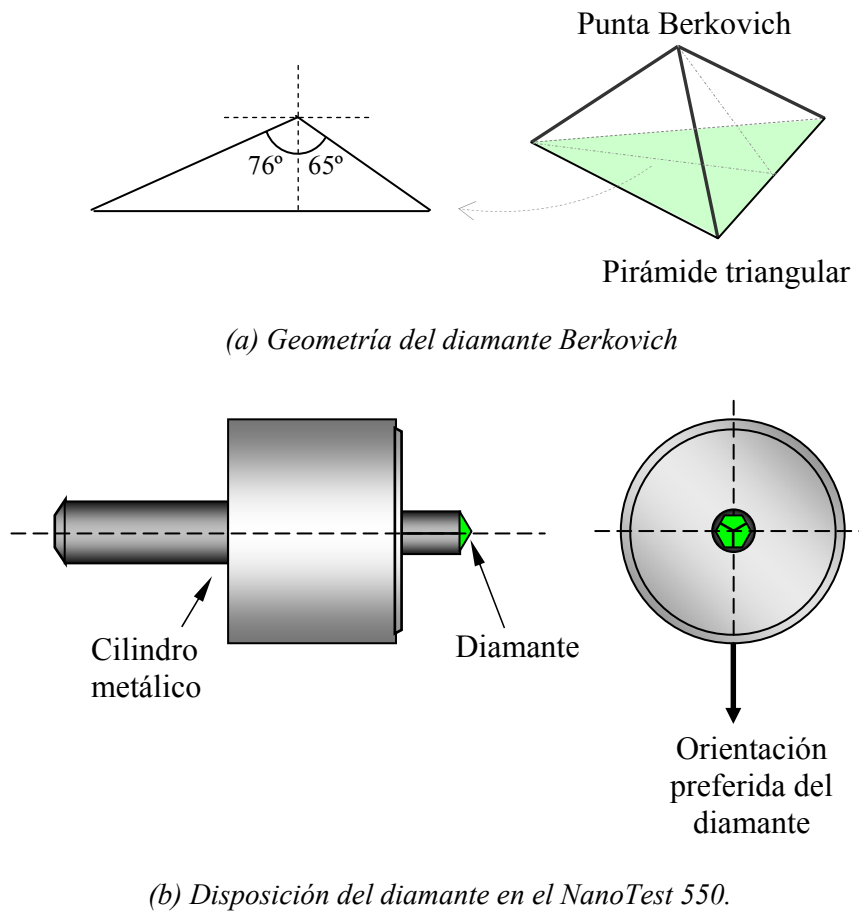


Figura 3.4- Ilustración del diamante Berkovich empleado en medidas de nanoindentación.

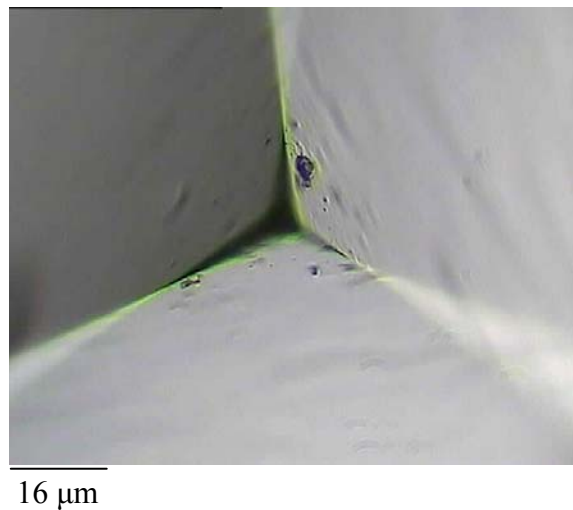


Figura 3.5- Imagen al microscopio óptico de un diamante Berkovich con partículas adheridas.

La figura 3.6 muestra las imágenes de un diamante Berkovich obtenidas por microscopia de fuerzas atómicas (AFM). Como se puede apreciar, el diamante presenta una especie de protuberancias en dos de sus caras que aparentemente no son partículas de desgaste adheridas, parece que estas protuberancias corresponden a defectos superficiales del diamante. Este diamante no ha sido usado, está tal como se recibió del fabricante. La figura 3.6a muestra una imagen bidimensional sombreada donde se aprecian muy claramente los defectos mencionados. En la figura 3.6b se puede apreciar la imagen bidimensional con intensidad de blancos, tal como se obtiene en el microscopio de fuerzas atómicas, donde también se aprecian claramente las protuberancias y la figura 3.6c revela un perfil sobre el trayecto marcado por la línea discontinua en la figura 3.6b. En este perfil es claro el alto relieve de las protuberancias presentes en el diamante. Además, se puede apreciar que un diamante real no termina en una punta aguda como sería la geometría Berkovich, sino que su punta típicamente es redondeada con un radio entre 50 y 200 nm.

3.1.5.2. Diamante de punta esférica

El diamante utilizado en el péndulo MT con el cual se realizaron pruebas de rayado “Scratch Test” tiene una forma cónica terminada en una esfera de radio bien preciso y viene empotrado en una matriz metálica de forma similar al diamante berkovich. La figura 3.7 muestra la geometría de este diamante el cual presenta una punta redondeada con radio de 100 μm , una forma de esfera hasta una profundidad de 60 μm y el ángulo del cono es de 120°.

La figura 3.8 muestra una imagen del diamante utilizado en el péndulo MT para realizar pruebas de rayado de una sola pasada. La imagen fue adquirida después de haber realizado algunas pruebas sobre recubrimientos duros, se pueden apreciar roturas superficiales del diamante (puntos negros). Además, el diamante revela una pequeña deformación (desgaste) en la zona del contacto con la muestra, indicada por la flecha.

Los diamantes son limpiados periódicamente o bien cuando se sospecha de alguna suciedad, a fin de retirar partículas adheridas a las superficies que puedan incidir en las medidas desarrolladas. La limpieza de los diamantes consiste básicamente, en

presionarlos ligeramente contra espuma de poliestireno y también, si es el caso, realizando indentaciones sobre cuarzo.

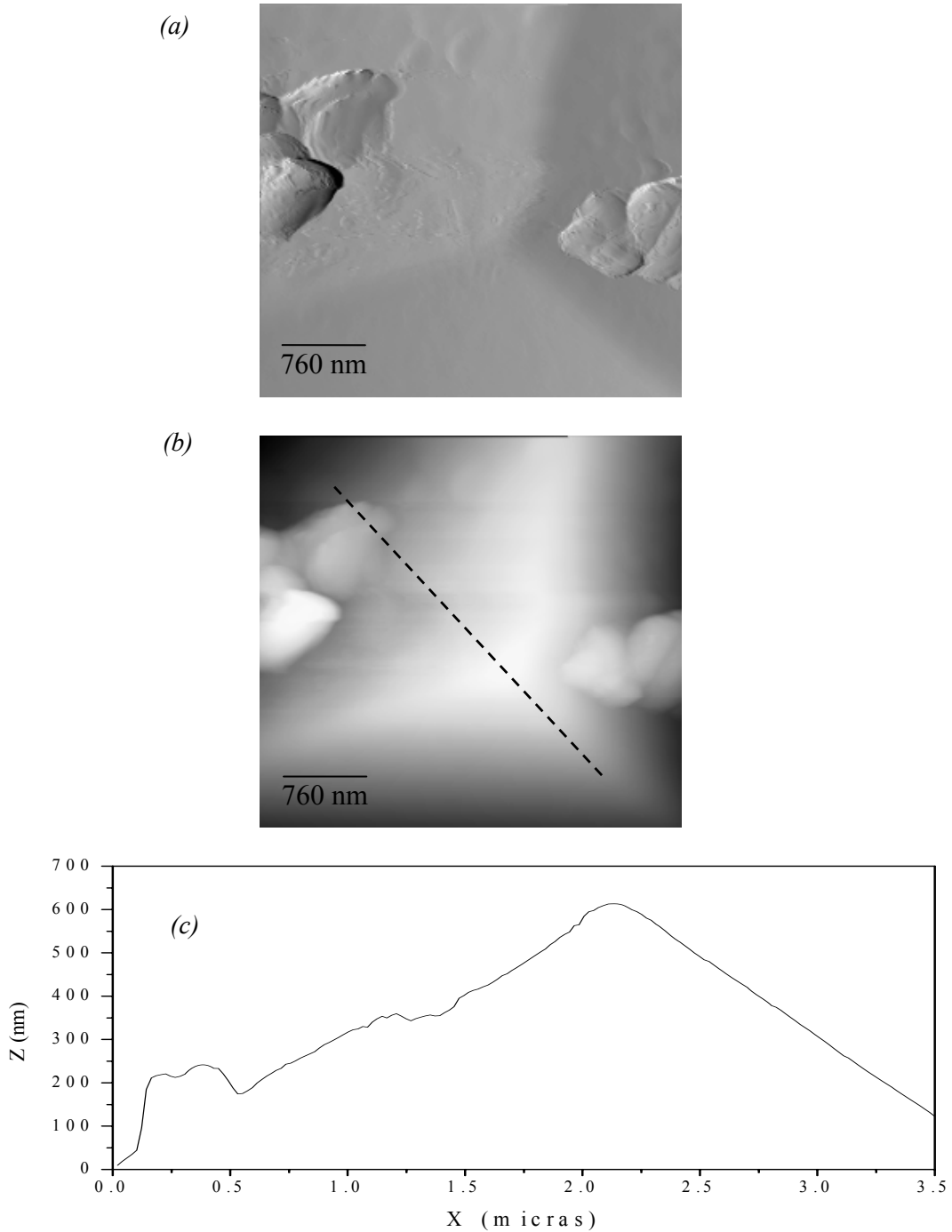


Figura 3.6- Imágenes por AFM de un diamante berkovich con defectos superficiales en dos de sus caras: (a) y (b) en dos dimensiones y (c) perfil del diamante en la trayectoria señalada por la línea sobre la figura b.

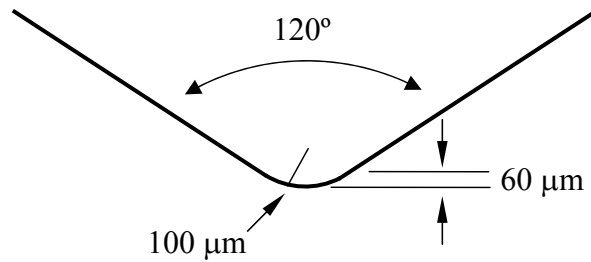


Figura 3.7- Geometría del diamante de punta esférica empleado en el péndulo MT para pruebas de rayado "Scratch Test" con el propósito de evaluar la adhesión.

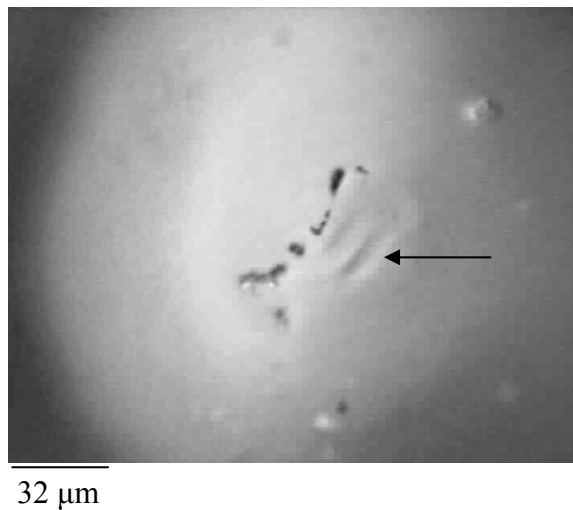


Figura 3.8- Imagen de microscopía óptica del diamante cónico después de su utilización en algunas pruebas de rayado, a fin de evaluar la adhesión.

3.1.6. Rutinas de mantenimiento requeridas por el NanoTest 550

Las comprobaciones de mantenimiento se realizan diariamente al sistema, son rápidas e imprescindibles para el buen funcionamiento del equipo. A continuación son descritas.

3.1.6.1. Ajuste del balanceo del péndulo

Los objetivos de esta rutina de mantenimiento son: (a) Disponer las placas del condensador paralelas y con un espaciado correcto. (b) Ajustar el balanceo mecánico correcto del péndulo. (c) Ajustar el puente de capacidades de manera que en el equilibrio se obtenga una señal "Rectified Output" mínima.

Para realizar el ajuste del puente de capacidades se entra a la opción del programa denominada “Bridge Box Adjustment”, que aplica a la bobina una intensidad máxima para mantener el péndulo en contacto firme contra el “limit stop” y presenta en la pantalla un registro continuo de la señal de desequilibrio del puente de capacidades “Rectified Output”. Se ajustan los valores de las dos resistencias y de la capacidad que constituyen el circuito exterior del puente de capacidades hasta que el nivel de la señal es mínimo (≈ 0.1 V) o sea hasta que se consigue un buen equilibrio eléctrico del puente. Seguidamente se desequilibra el puente variando manualmente el condensador exterior, hasta que el nivel de la señal se ajusta a ≈ 8.0 V si se está trabajando con el péndulo NT o a ≈ 4.0 V si se está trabajando con el péndulo MT. Seguidamente, el programa anula la corriente en la bobina y el péndulo queda libre, adquiriendo su posición vertical, es decir, sin contacto con el “limit stop”, en esta posición las placas del condensador variable deben quedar paralelas y tener un espacio de aproximadamente 0.3 - 0.5 mm. De esta manera quedan definidas las posiciones extremas de recorrido del péndulo y se comprueba su balanceo haciendo un “Pendulum Test” en el que el programa presenta en el monitor la señal rectificadora de salida del puente “Rectified Output” en función de la corriente aplicada a la bobina. Desde $I = 0$, punto A, figura 3.9 hasta la corriente máxima, en la que el péndulo choca con el “limit stop” (punto C, fig. 3.9) y a partir de este punto el valor de la señal rectificadora se mantiene constante (punto D, fig. 3.9). Esta gráfica debe pasar por un valor mínimo ≈ 0.1 V que corresponde a la condición de equilibrio del puente (punto B, fig. 3.9). Después de observar esta gráfica se debe parar manualmente el “pendulum test” en algún punto.

La figura 3.9 muestra las posiciones extremas del péndulo que son:

- Cuando no se aplica corriente a la bobina, el péndulo se equilibra libremente y está en su posición vertical (punto A).
- Cuando se aplica una corriente creciente, el péndulo se dirige hacia la muestra y al mismo tiempo se acerca al “Limit Stop” disminuyendo el valor del voltaje de salida del puente hasta un valor mínimo (equilibrio eléctrico del puente: punto B). Después la señal vuelve a aumentar hasta que el péndulo hace contacto con el “limit stop” (punto C). El voltaje de salida se mantiene constante cuando el péndulo está en contacto con el “limit stop” (punto D).

- El sistema trabaja en indentación balanceando el péndulo en una posición intermedia entre B y C, para pequeños desplazamientos alrededor de esta posición, el sistema será capaz de detectar linealmente las variaciones de la posición del indentador (sensibilidad NT: $1V \approx 5$ micras, sensibilidad MT: $1V \approx 50$ micras).

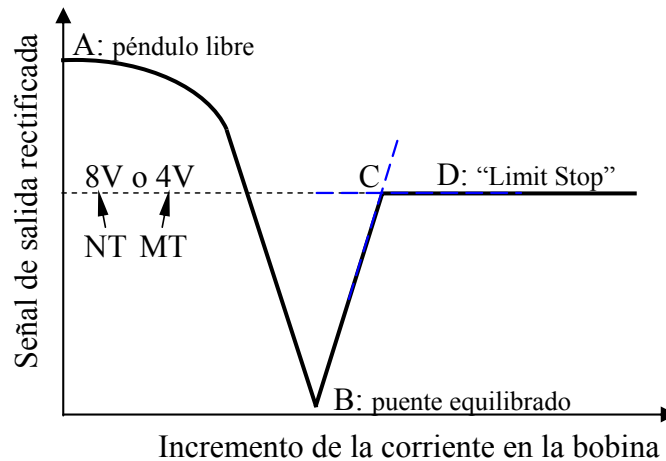


Figura 3.9- Gráfica de comprobación del estado de balanceo del péndulo "Pendulum Test".

3.1.6.2. Detección del contacto inicial muestra-indentador

Es imprescindible hacer una calibración del cero antes de cada medida, para que el programa pueda determinar exactamente las intensidades de bobina correspondientes a los puntos B y C y el ajuste lineal de la recta que los une. Esta calibración la hace el sistema automáticamente, pero a petición del usuario

Esta calibración determina automáticamente la corriente de la bobina requerida para llevar el péndulo a contactar con el "Limit Stop". Esta fuerza corresponde a la carga inicial cero. Esta calibración se efectúa con la muestra alejada del indentador.

Para determinar el contacto inicial muestra-indentador el sistema aplica una pequeñísima carga adicional (0.05 - 0.1 mN) por encima de la carga inicial cero, esta pequeña carga mantiene el péndulo fijo en la posición del "Limit Stop" seguidamente el motor del eje X acerca la muestra con su velocidad mínima hacia el indentador, al producirse el contacto, el péndulo se separa ligeramente del "Limit Stop" y el condensador detecta su movimiento y detiene el motor X. Quedando así determinada la posición X de contacto inicial.

3.1.6.3. Detección de los niveles de vibración

En esta prueba el programa rastrea continuamente la señal de desequilibrio del puente cuando el péndulo está fijo contra el “Limit Stop” (posición D fig. 3.9) el valor medio de esta señal debe ser inferior a 0.3 mV cuando el sistema no sufre un ruido en exceso. También es conveniente registrar el nivel de ruido en contacto, cuando el indentador está presionando contra la muestra en vez de presionar contra el “Limit Stop” (una posición intermedia entre B y C fig. 3.9) el valor medio de esta señal debe ser inferior a 0.6 mV y este es un buen indicador de la efectividad del sistema antivibración y del aislamiento acústico del equipo.

3.1.7. Calibraciones requeridas por el NanoTest 550

3.1.7.1. Calibración de la carga

El procedimiento para la calibración de la carga determina la relación entre la corriente aplicada en la bobina y la fuerza normal que el indentador ejerce sobre la muestra.

Esta calibración se debe efectuar normalmente cada tres meses, a menos que haya algún cambio que modifique las condiciones de operación del sistema (como cambio del diamante, limpieza de las placas del condensador, etc.) y sea necesario realizar de nuevo todas las calibraciones. Antes de efectuar esta calibración se deben desarrollar primero las rutinas de mantenimiento para garantizar el buen funcionamiento del sistema.

El procedimiento de calibración de carga determina la corriente necesaria para llevar el péndulo hasta el “Limit Stop” (fuerza F fig. 3.10) cuando se ha suspendido del péndulo una masa conocida (fuerza W fig. 3.10).

Se utiliza una serie de masas calibradas que cubran adecuadamente el rango de fuerzas en que se va a trabajar. Una vez repetido el procedimiento para las diferentes masas se obtiene el factor de calibración para las lecturas de carga (en $\mu\text{N/bit}$) que el sistema utilizará en todas las medidas a partir de este momento.

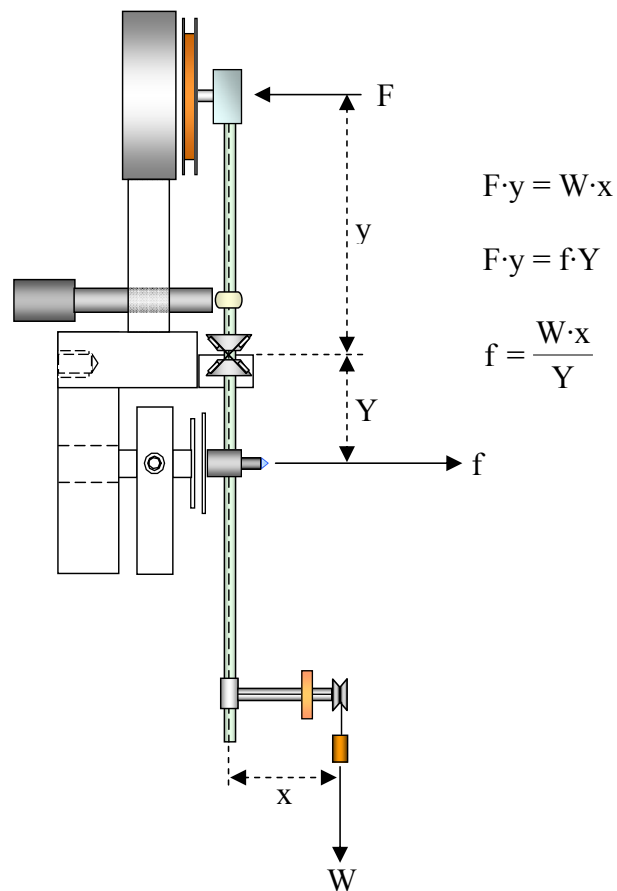


Figura 3.10- Ilustración de la calibración de carga en el NanoTest 550.

3.1.7.2. Calibración de la profundidad de indentación

Esta calibración es bastante sensible a las condiciones de operación y por tanto se debe desarrollar semanalmente. El “software” permite recalcular el factor de calibración de profundidad usando datos de indentación obtenidos con una muestra isotrópica y con propiedades mecánicas bien conocidas como es el cuarzo fundido. En esta calibración se hace el contacto muestra-indentador y a partir de esta posición se desplaza la muestra en dirección X negativa de manera que se reduzca el espacio entre las placas del condensador. La operación continúa hasta que el voltaje de salida del puente es un 10 % de su valor inicial y el motor X registra la distancia que se ha movido. Una vez está en la posición deseada, el motor invierte el sentido de su movimiento y se registra la capacidad del puente y la posición del motor. Con estos datos se determina el factor de calibración de profundidad de indentación en nm/bit.

El rango de profundidades de indentación que mide el condensador varía en función de la ganancia escogida para el amplificador que procesa la señal proveniente del puente de capacidades (generalmente se escoge 100%). Un cambio en el valor de la ganancia requiere de una nueva calibración en la profundidad de indentación.

3.1.7.3. Calibración de la rigidez del sistema

El sistema, está formado por el péndulo en su soporte, el portamuestras en su soporte y la base que los une, este conjunto está diseñado para ofrecer una rigidez considerable frente a las fuerzas que tienden a separar el indentador de la muestra, pero la rigidez del conjunto no es suficientemente grande como para ser ignorada, especialmente cuando se está indentando una muestra que presenta ella misma gran rigidez frente a la penetración del diamante. Si denominamos “rigidez del contacto” al cociente entre la fuerza de indentación aplicada y la deformación total medida por el sistema, se cumplirá:

$$\frac{1}{\text{rigidez del contacto}} = \frac{1}{\text{rigidez de la muestra}} + \frac{1}{\text{rigidez del diamante}} + \frac{1}{\text{rigidez de la máquina}} \quad (3.1)$$

La rigidez del diamante es siempre muy superior a la de la muestra. Cuando la rigidez de la muestra es grande (muestra con módulo de elasticidad alto) la rigidez de la máquina absorbe una fracción apreciable de la medida total de la deformación y así pequeños errores en la determinación de la rigidez de la máquina pueden afectar la determinación del módulo de elasticidad de la muestra.

El método utilizado para esta calibración es el estándar ISO 14577, para lo cual se requiere un indentador Berkovich y una muestra con un módulo de elasticidad bien conocido como cuarzo fundido. En este método se realizan varias indentaciones profundas sobre la muestra (200 – 400 nm) y se almacenan los datos de profundidad de penetración vs. carga, que son posteriormente analizados con el método de Oliver y Pharr [Oliver]. El programa calcula a partir de estos datos de la rigidez de la máquina (en nm/mN), valor que queda registrado para corregir automáticamente, a partir de este momento, todos los datos de penetración que se obtengan con el sistema.

3.1.7.4. Calibración de la función de área del diamante

Esta calibración se efectúa con periodicidad trimestral a menos que ocurra algún percance con el diamante que sugiera realizarla antes. El objetivo de esta calibración es encontrar una función que relacione el área del diamante real A para cada profundidad de indentación h . La función de área del diamante con geometría Berkovich ideal sería:

$$A = 24.5 \cdot h^2 \quad (3.2)$$

Las divergencias entre esta función de área ideal y la función de área de un diamante real pueden estar originadas por: diamante tallado a ángulos no exactos, parte apical del diamante redondeada por desgaste, protuberancias en las caras del diamante, etc. Para determinar experimentalmente la función de área real se requieren una serie de medidas de indentación sobre cuarzo fundido, a distintas profundidades. Esta calibración determina el valor de las constantes k_1 y k_2 en la ecuación

$$A_c = k_1 h_c^2 + k_2 h_c \quad (3.3)$$

donde A_c es el área de contacto y h_c es la profundidad de contacto. El cuarzo fundido es un material isotrópico, en el cual la dureza y el módulo de elasticidad no varían con la profundidad y presentan valores de 8.8 GPa para la dureza y 72 GPa para el módulo. Por tanto, cuando se realiza una serie de indentaciones sobre una muestra de cuarzo fundido a cargas máximas diferentes que se corresponden con penetraciones diferentes, se deben encontrar valores muy similares de dureza (8.8 GPa) y módulo (72 GPa) en todo el rango de penetraciones, cuando las curvas de carga-descarga experimentales de estas indentaciones son analizadas usando la función de área del diamante correcta, esta función se deduce a partir de iteraciones sucesivas. La función de área del indentador también es llamada, a veces, función de forma.

3.1.7.5. Calibración del transductor de fricción

Previo a la realización de ensayos de rayado se debe calibrar el transductor de fricción que como su nombre lo indica, es el dispositivo que mide la fuerza de fricción en sentido tangencial a la dirección de rayado. Esta calibración se hace en el péndulo MT con el cual se realizan estas medidas. La calibración del transductor de fricción consiste en suspender diferentes masas del soporte horizontal, en el punto donde se

sostiene el diamante cónico, el equipo relaciona cada masa suspendida con la señal en voltios obtenida del puente de resistencias y el factor de calibración es automáticamente salvado para usarlo cuando se requiera.

3.1.8. Ensayos de nanoindentación dinámica

Una medida de indentación completa (cuando no se utiliza el microscopio para el posicionamiento previo de la muestra) involucra los siguientes pasos:

- Desplazamiento de la muestra hacia el indentador aplicando velocidades altas hasta llevarla a una distancia de 2 mm del indentador, por control visual y accionando el control del motor (-X) desde el computador.
- Comprobación del “Pendulum Test” que, si es correcto, deja el péndulo en posición de contacto con el “Limit Stop” y habilitado para detectar cualquier contacto del indentador con la muestra.
- Desplazamiento de la muestra hasta ponerla en contacto con el indentador, aplicando la velocidad de contacto adecuada 3.8 $\mu\text{m/s}$ (“Safe Contact”) con la cual no se causará ningún daño al diamante ni al péndulo. Cuando la muestra toca el diamante un cambio en la capacidad es detectado y el motor (-X) es parado automáticamente.
- Se retira la muestra a unos 25 μm del indentador (+X).
- Se desplaza la muestra alrededor de 25 μm en cualquiera de los ejes Y o Z a fin de empezar la serie de indentaciones en una zona diferente a la del contacto inicial.
- Se programan todos los parámetros de medida (carga máxima, profundidad máxima, velocidad de carga y descarga, hora de inicio de las medidas, etc.), además se incluye una “calibración de carga cero” antes de cada serie de indentaciones programadas.
- A la hora programada, o inmediatamente, el programa ejecuta los pasos programados y guarda los archivos de datos carga vs. profundidad y finalmente deja la muestra en su posición inicial y separada 25 μm del indentador.
- El programa permite encadenar múltiples series de indentaciones sobre las distintas muestras que estén adheridas en el mismo portamuestras, mediante la programación

de las posiciones Z – Y y las distancias de contacto X para los puntos iniciales de cada serie en cada muestra.

- El uso del microscopio es optativo y permite seleccionar los puntos de cada muestra que sean más interesantes para iniciar cada serie de indentaciones. Los desplazamientos de la muestra frente al microscopio y el enfoque preciso de la imagen sobre cada muestra permiten registrar la posición X-Y-Z de cada uno de estos puntos, esta operación debe hacerse manualmente observando el monitor del microscopio y accionando los motores X-Y-Z desde el computador. Las posiciones y distancias escogidas quedan registradas en el computador y serán utilizadas automáticamente para la ejecución de las series de indentaciones programadas, una vez la muestra sea trasladada frente al péndulo NT o MT.

3.1.9. Cálculo de la dureza según el método de análisis de Oliver y Pharr

Un método ampliamente aceptado para calcular dureza y módulo elástico es el propuesto por Oliver y Pharr en 1992 [Oliver_1], el cual viene ya incorporado en el “software” de los equipos de micro y nanoindentación dinámica. Este método presenta una técnica de análisis que tiene en cuenta la forma no lineal de la curva de descarga que se obtiene en la mayoría de indentaciones y provee un procedimiento justificable físicamente para determinar la profundidad de indentación plástica alcanzada.

La figura 3.11 muestra una sección transversal de una indentación para un material elasto-plástico e identifica los parámetros usados en el análisis. Durante la carga, la profundidad de penetración total h se puede expresar como:

$$h = h_c + h_s \quad (3.4)$$

Donde h_c es la profundidad de contacto real y h_s es el hundimiento elástico de la superficie alrededor del contacto. En el punto final del proceso de carga, la penetración total es h_{max} , y el radio del círculo de contacto real es a . El área de contacto real a carga máxima A_c queda determinada por la geometría del indentador y la profundidad de contacto real, h_c . La geometría del indentador es descrita por la función de área del diamante que relaciona su área de sección transversal con la distancia desde la punta. Durante la descarga, la deformación elástica establecida alrededor del contacto real se

recupera y en el punto final del proceso de descarga, la penetración del indentador es h_f , cuando el indentador es completamente retirado, la profundidad de la impresión residual en la muestra es h_f .

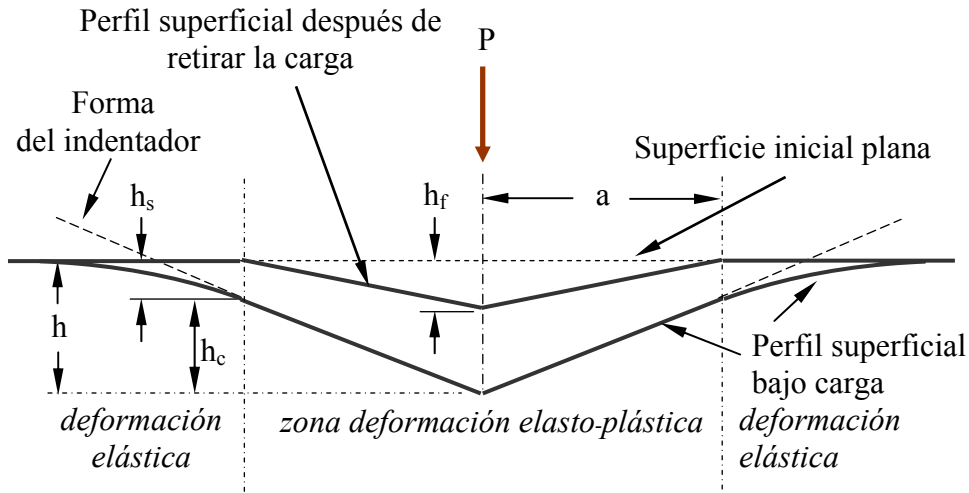


Figura 3.11- Representación esquemática de la sección transversal de una indentación mostrando varias cantidades usadas en el análisis según el método de Oliver y Pharr.

Los parámetros experimentales necesarios para determinar la dureza y el módulo de elasticidad son mostrados sobre las curvas de carga-descarga de un material elasto-plástico en la figura 3.12. A partir de las curvas de carga y descarga medidas por el equipo se obtiene: la carga máxima P_{max} , la penetración total a carga máxima h_{max} y la rigidez del contacto al inicio de la descarga S_{max} (pendiente de la curva de descarga en h_{max}).

Para determinar la profundidad de contacto real h_c con la expresión 3.4, es necesario conocer, por separado, la penetración total h medida experimentalmente y el hundimiento elástico de la superficie alrededor del contacto h_s , que se puede expresar como [Oliver_1]:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (3.5)$$

Donde S es la pendiente $S = P / h$ al inicio de la descarga y ε es una constante que depende de la geometría del indentador y generalmente se supone que es igual a 0.75.

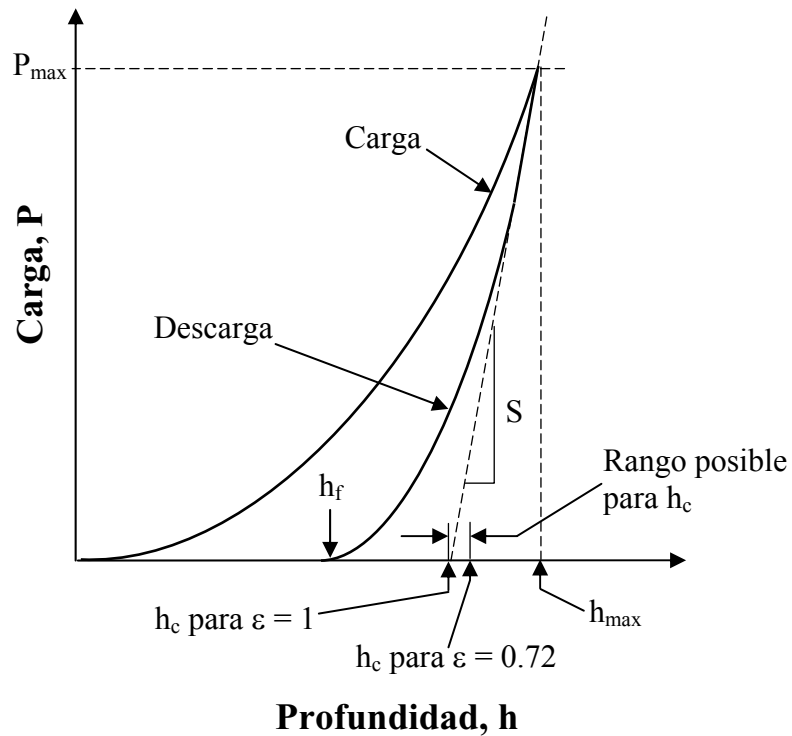


Figura 3.12 Ilustración de los datos de carga vs. profundidad de indentación mostrando cantidades usadas en el análisis de Oliver y Pharr, también como una interpretación gráfica de la profundidad de contacto.

Una vez obtenidas h_s y h_{max} su diferencia nos da la profundidad de contacto h_c , de acuerdo a la expresión 3.5 e introduciendo esta cantidad en la función de área (determinada experimentalmente para cada indentador) se obtiene el área de contacto a carga máxima A_c y con ella ya se pueden calcular el módulo E y la dureza H con las expresiones:

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (3.6)$$

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (3.7)$$

donde P_{max} es la carga máxima de indentación. Estas expresiones son válidas para varias geometrías de indentadores como el cilindro, el paraboloides de revolución y los cónicos. En la expresión (3.6) el módulo elástico obtenido es, en realidad, el módulo elástico efectivo, combinado del indentador E_i y de la muestra E :

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (3.8)$$

donde ν_i y ν son los coeficiente de Poisson del indentador y de la muestra, respectivamente.

Doerner y Nix [Doerner] supusieron que al descargar el indentador, el área de contacto permanece invariable y por tanto la descarga es igual a la descarga de un punzón de cabeza plana y la curva de descarga resulta lineal desde su inicio a carga máxima hasta el punto en que el indentador deja de hacer contacto con la muestra. Para evaluar el área de contacto a carga máxima, Doerner y Nix propusieron su método basado en la extrapolación de la porción lineal inicial de la curva de descarga hasta carga cero y usando esta profundidad extrapolada, con la función de forma del indentador determinar el área de contacto.

Oliver y Pharr propusieron una modificación de este método teniendo en cuenta que las curvas de descarga experimentales presentan curvatura y que siguen una función potencial :

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (3.9)$$

El comportamiento experimental generalmente se ajusta a valores de $m \approx 1.5$ que corresponde, según la teoría del contacto elástico [Sneddon], a la descarga elástica de un indentador con geometría de paraboloides de revolución (para el indentador punzón plano sería $m = 1$ y para un indentador cónico sería $m = 2$).

La profundidad de recuperación elástica total de la muestra, al final de la descarga, se puede modelizar para distintas formas de indentador [Sneddon] (suponiendo que el material deformado no haya experimentado fluencia lateral “pile-up” y que la deformación plástica del material no se recupera nada durante la descarga) según el modelo, el valor de la profundidad de recuperación elástica h_s viene dado por la expresión 3.5 en la que $\varepsilon = 1$ para un indentador punzón plano, $\varepsilon = 0.72$ para un indentador cónico y $\varepsilon = 0.75$ para un indentador paraboloides de revolución. Generalmente se supone $\varepsilon = 0.75$ por la evidencia experimental de que la curva de descarga elástica sigue generalmente la función 3.9 con $m \approx 1.5$ antes mencionada.

Recientemente Oliver y Pharr han publicado una revisión en la que presentan algunos ligeros cambios al método propuesto anteriormente [Oliver_1]. Afinando su modelo, Oliver y Pharr introdujeron posteriormente [Oliver_2] el parámetro β para determinar el módulo de elasticidad, la expresión 3.6 ahora sería expresada como

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (3.10)$$

donde β tiene en cuenta las variaciones en rigidez causadas en la indentación por el hecho que un indentador piramidal, como es el Berkovich, no tiene la perfecta simetría axial que tiene un indentador cónico, sin embargo el valor de β es muy cercano a 1.

En el método propuesto en 1992, durante la descarga es asumido que sólo la deformación elástica es recuperada, por esta razón el método no sería aplicable para materiales que presenten plasticidad reversible durante la descarga, sin embargo, simulaciones por elementos finitos han mostrado que la deformación plástica reversible es generalmente despreciable en metales y en cerámicas, solamente debe considerarse en materiales con valores extremadamente pequeños de E/H . También han mostrado que la magnitud del apilamiento lateral “pile-up” en la indentación depende del cociente h_f/h_{max} . Si esta relación es menor que 0.7 el apilamiento lateral resulta despreciable en la mayoría de los materiales. En caso contrario habría que tener en cuenta el apilamiento lateral, pero su modelo no es capaz de incluirlo y conduce a valores erróneos de E y de H. Para la calibración del sistema proponen utilizar las indentaciones sobre cuarzo fundido como referencia, con sus propiedades mecánicas estándar: $H = 8.9$ GPa, $E = 72.0$ GPa, $\nu = 0.17$ (en combinación con las constantes elásticas del indentador de diamante: $E = 1141$ GPa y $\nu = 0.07$) resulta para la indentación del cuarzo: $E_{eff} = 69.6$ GPa) y usar los parámetros empíricos: $\epsilon = 0.75$ y $\beta = 1.03$.

Hay que tener en cuenta que la definición de dureza (expresión 3.7) está basada en el cociente entre la carga aplicada P_{max} y el área de contacto bajo carga A_c , esto no tiene porque coincidir siempre con la definición clásica de dureza basada en el cociente entre la carga máxima aplicada P_{max} y el área de la impresión residual A , después de la descarga, observada al microscopio, puede aparecer una discrepancia importante si hay mucha recuperación elástica durante la descarga (caso de un material elástico como el

caucho o con indentadores más agudos) [Martínez_2]. Por otra parte al comparar las durezas medidas con el método de indentación dinámica con las durezas Vickers hay que tener en cuenta que en las primeras, las áreas consideradas son áreas proyectadas sobre el plano de la muestra, mientras que en la definición de dureza Vickers el área de la impresión residual es el área total de la impresión piramidal, dados los ángulos del indentador Vickers, el factor que relaciona ambas durezas es de 1.08.

3.1.10. Procedimiento experimental de las medidas de dureza y módulo de elasticidad

Para realizar estas medidas, las muestras fueron cortadas a un tamaño adecuado para su montaje en el NanoTest 550, en caso de que presentaran un tamaño inicial grande. Seguidamente fueron limpiadas con etanol a fin de eliminar restos de grasa, óxidos o partículas del ambiente que se encontraran reposando sobre la superficie para evitar su incidencia en la medida de estas propiedades. Posteriormente, las muestras fueron montadas en el NanoTest 550. Antes de efectuar los ensayos, las rutinas de calibración del sistema fueron desarrolladas y la muestra posicionada a una distancia de 25 μm del indentador sobre la zona en la que se deseaba realizar la medida. Por último, fueron definidos los parámetros de ensayo y se programaron las indentaciones deseadas.

Dentro de los parámetros de ensayo que se definen es importante destacar que normalmente se realizaron entre 50 y 70 indentaciones, dependiendo del espesor del recubrimiento de la muestra en estudio. Para cada muestra, estas indentaciones usualmente, se desarrollaron (i) realizando alrededor de 6 series, aplicando en cada serie una carga constante para 5 indentaciones y (ii) el resto de las indentaciones se programaron en una serie aumentando la carga progresivamente para cada indentación, como se puede ver de una forma más clara en la tabla 3.1. El valor de las cargas aplicadas fue seleccionado teniendo en cuenta, que las correspondientes profundidades de indentación quedaran distribuidas en todo el espesor del recubrimiento. El “software” permite realizar las indentaciones programando la carga a aplicar o la profundidad de indentación deseada, de manera indistinta en unas ocasiones se programaron las pruebas indicando la carga aplicada y en otras indicando las profundidades.

Carga aplicada (mN)	Número de indentaciones
Carga 1	5 con carga constante
Carga 2	5 con carga constante
Carga 3	5 con carga constante
Carga 4	5 con carga constante
Carga 5	5 con carga constante
Carga 6	5 con carga constante
Carga 1 – Carga 6	40 aumentando la carga

Tabla 3.1- Distribución de las indentaciones con las diferentes cargas aplicadas.

Las medidas realizadas aplicando (i) cargas constantes en una serie de indentaciones y (ii) aumentando progresivamente la carga cada vez que el diamante cambia de posición, tienen como objetivo comparar los resultados obtenidos para establecer su correspondencia por ambos caminos. Las indentaciones se realizaron en todos los recubrimientos con una distribución de matriz, conservando una distancia de separación entre una indentación y otra de 25 μm para que las deformaciones y tensiones generadas en una indentación no incidan en la siguiente medida.

3.2. RESULTADOS DE LAS MEDIDAS DE DUREZA Y MÓDULO DE ELASTICIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS ESTUDIADOS

Los resultados experimentales obtenidos y su discusión en relación con las características de cada grupo de recubrimientos serán presentados en este apartado. Se han determinado las propiedades mecánicas de dureza y módulo elástico de las cuatro series de recubrimientos duros correspondientes a los proyectos que se presentan en esta tesis. En este capítulo se cambia el orden de presentación de los cuatro grupos de recubrimientos estudiados, mostrando primero los resultados obtenidos con los recubrimientos de CrAlN del Grupo D y los demás grupos se presentarán en el mismo orden utilizado en el capítulo 2 (Grupo D, A, B, C). Debido a que con estos

recubrimientos (Grupo D) fue posible afinar más en las medidas de nanoindentación, gracias a su espesor relativamente grande y por disponer de un número considerable de muestras iguales, de modo que resultan ser los más idóneos para introducir los detalles del proceso de tratamiento de datos aplicado. Este tratamiento de datos también se hizo a los resultados obtenidos con los recubrimientos de los demás grupos, pero esta descripción no se repetirá en el apartado de resultados de cada grupo.

3.2.1. Grupo D: recubrimientos de CrAlN depositados por evaporación por arco catódico

La descripción de los recubrimientos de CrAlN que conforman este grupo está en el apartado 2.4.1.4. Estos recubrimientos fueron depositados sobre probetas de acero al cromo endurecidas superficialmente y pulidas espejo, la dureza de estos sustratos es de 9 GPa. Recién obtenidos, estos recubrimientos presentaron gran densidad de gotas, originadas en la evaporación por arco, que dieron lugar a una alta rugosidad superficial. Durante las medidas, este tipo de rugosidad puede causar desplazamientos de cero en las curvas de carga-descarga y puede afectar incluso su forma, entonces, antes de realizar las medidas de dureza y módulo de elasticidad, fue necesario pulirlos superficialmente con pasta de diamante de 1 μm .

Las medidas de nanoindentación de estos recubrimientos se realizaron aplicando cargas entre 5 y 430 mN, con las cuales se obtuvieron profundidades de indentación en el rango de 70 a 1400 nm.

Una vez finalizadas las pruebas, el sistema almacena automáticamente los datos de carga aplicada y profundidad de penetración. Posteriormente, estos datos son analizados teniendo en cuenta la función de área del diamante utilizado y la calibración de la rigidez del contacto a fin de determinar los valores de dureza y módulo de elasticidad de la muestra.

Después de este primer análisis, se hace un primer filtro a las curvas de carga-descarga que resultan de las medidas. Este filtro consiste en comparar las curvas en la pantalla del computador, a fin de detectar aquellas que presentan formas irregulares o se encuentran desplazadas respecto al origen. Las curvas que se salen del comportamiento

general son eliminadas debido a los valores erráticos que generan. La figura 3.13 muestra un ejemplo de curvas de carga-descarga obtenidas con la muestra CrAlN6 aumentando la carga progresivamente para cada indentación. Como se puede apreciar la curva que corresponde a la indentación con una carga máxima aplicada de 20.5 mN presenta la curva de carga con una forma diferente a las otras, además de estar desplazada respecto al origen, por estas dos razones esta curva de indentación es eliminada. El resto de las curvas mostradas presentan una curva de carga analoga para todas las indentaciones y unas curvas de descarga sin accidentes apreciables. Por tanto, estas curvas se consideran correctas y se continúa con el tratamiento de los datos obtenidos a partir de ellas.

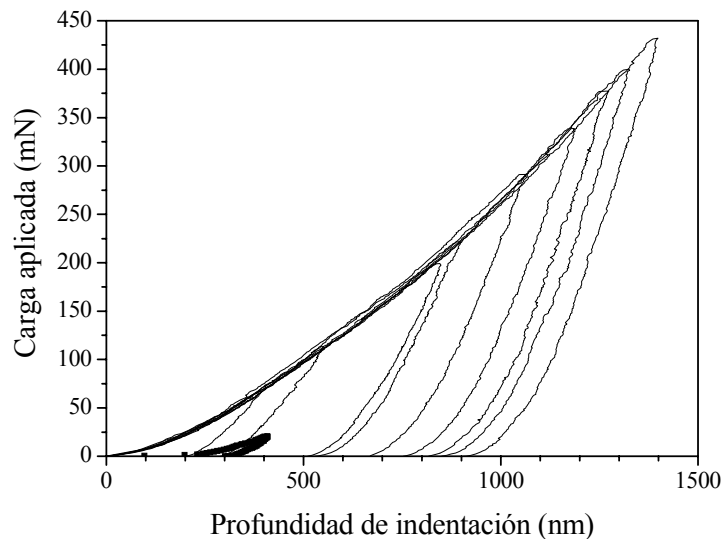


Figura 3.13- Curvas de carga-descarga obtenidas con la muestra CrAlN6 ($V_s = -300 V$), aumentando progresivamente la carga para cada indentación.

La figura 3.14 muestra un ejemplo de las curvas de carga-descarga obtenidas con la muestra CrAlN1, aplicando la misma carga para varias indentaciones. Como se puede apreciar la curva que se encuentra más a la derecha está desplazada respecto al origen y por tanto es eliminada, mientras que las demás curvas se asumen como correctas para ese material.

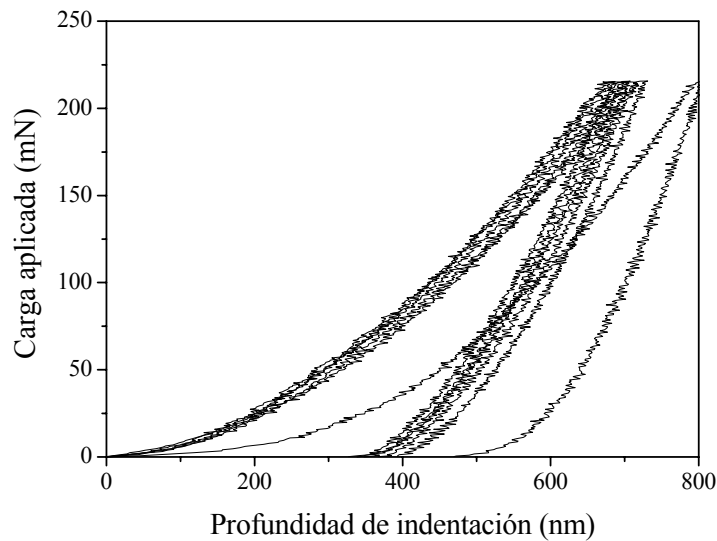


Figura 3.14- Curvas de carga-descarga obtenidas con la muestra CrAlNi depositada a $V_s = -50$ V, aplicando una carga constante durante varias indentaciones.

Una vez obtenidos los datos a partir de las curvas valoradas como correctas, son importadas al programa “Origin” donde se representan las gráficas de dureza y módulo de elasticidad en función de la profundidad de indentación (h_{max}) a la carga máxima. En estas gráficas se incluyen todos los datos de las indentaciones aumentando carga y los valores medios para cada carga de las series de carga constante. A partir de estas gráficas es posible estimar los valores de dureza y de módulo de elasticidad para cada recubrimiento, derivando el valor sobre los datos obtenidos con profundidades de indentación que no muestran influencia del sustrato. Sobre estas gráficas así obtenidas, se realizaron ajustes para determinar la dureza y el módulo de cada recubrimiento, evitando posibles influencias de apreciación subjetiva.

En base a los datos de las gráficas de dureza-profundidad y módulo-profundidad se realizaron ajustes basados en un modelo que depende de pocos parámetros empíricos [Korsunsky]. En este modelo la dureza del sistema compuesto por el recubrimiento y el sustrato se conoce variando la carga aplicada o la profundidad de indentación, así como fueron realizadas las medidas de nanoindentación. La dureza es considerada como una función de la profundidad de indentación relativa β' (profundidad de indentación normalizada con respecto al espesor del recubrimiento) y de las durezas del sustrato y

del recubrimiento. La función contiene un sólo parámetro de ajuste k' , el cual describe un amplio rango de propiedades del sistema recubrimiento-sustrato y del indentador así como fragilidad del recubrimiento, geometría del indentador, etc. La calidad de los ajustes obtenidos en todas las muestras donde se tuvieron suficientes datos disponibles fue excelente. Este modelo se resume en la expresión [Korsunsky, Tuck]

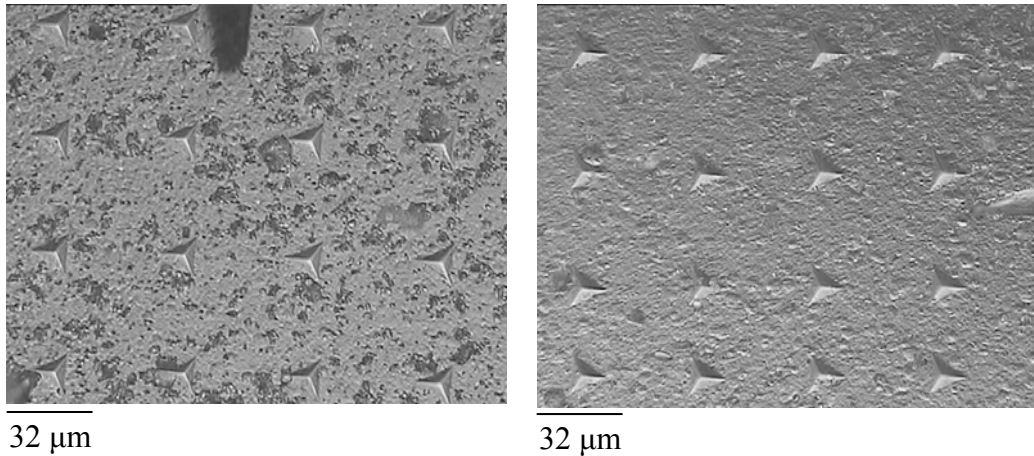
$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + k' \beta'^2} \quad (3.11)$$

Donde H_c es la dureza del sistema compuesto por el recubrimiento y el sustrato, H_s es la dureza del sustrato, H_f es la dureza del recubrimiento, k' ($= t/\alpha$) donde t es el espesor del recubrimiento y α tiene dimensión de longitud, $\beta' = \delta/t$ es la profundidad de indentación relativa, siendo δ la profundidad de indentación medida sobre la huella residual después de haber retirado la carga. El parámetro α depende de la relación entre la tenacidad de fractura del recubrimiento y la dureza del sustrato en el caso de las indentaciones dominadas por fractura y es proporcional al espesor del recubrimiento t y la relación H_f/H_s en el caso de las indentaciones con deformación plástica predominante.

Los parámetros de ajuste H_s es hallado por medida directa de la dureza del sustrato, H_c y β' son determinados experimentalmente. Por otro lado, H_f y k' ($= t/\alpha$) fueron determinados por ajuste a la variación encontrada experimentalmente de H_c con la profundidad total de indentación.

Una vez el ajuste ha sido desarrollado continúa la incógnita de cómo podría ser interpretado el valor de dureza. En los recubrimientos estudiados en el presente trabajo, se pudo observar que ocurrió deformación plástica a partir de las curvas de carga-descarga. Además varias indentaciones fueron observadas al microscopio donde se apreciaron huellas residuales que revelaron deformación plástica en la zona inmediatamente debajo del indentador. Como se puede observar en la figura 3.15, las huellas residuales de indentación sobre las muestras CrAlN6 (fig. 3.15a) y CrAlN7 (fig. 3.15b) revelaron deformación plástica del recubrimiento, sin la ocurrencia de un agrietamiento o desprendimiento catastrófico de éste, un aspecto similar presentaron las huellas obtenidas sobre los demás recubrimientos. En esta situación que fue usual en

nuestras muestras, se interpretó el valor de H_f de forma inmediata a partir de las gráficas de dureza en función de la profundidad.



(a) Indentaciones sobre la muestra CrAlN6. (b) Indentaciones sobre la muestra CrAlN7.

Figura 3.15- Imágenes al microscopio óptico de indentaciones realizadas sobre muestras de CrAlN.

A partir de las gráficas de dureza con los ajustes, la dureza del recubrimiento H_f fue estimada en el valor mostrado en la superficie. La figura 3.16 muestra la gráfica de dureza en función de la profundidad máxima de indentación que corresponde a la muestra CrAlN6 depositada a -300 V. En la gráfica se puede apreciar la distribución de las medidas adquiridas aumentando la carga para cada indentación (círculos vacíos) y los valores de las medidas utilizando series de carga constante (cuadros llenos). Como se puede apreciar hay buena correspondencia entre los valores obtenidos aumentando la carga para cada indentación y utilizando series de carga constante. Los valores de cargas constantes mostrados en la figura (cuadros llenos), corresponden al promedio de los datos obtenidos en cada serie y por tanto presentan sus respectivas barras de error. A partir de esta gráfica fue estimada la dureza del recubrimiento en 40 GPa.

La figura 3.17 muestra otro ejemplo de la gráfica de dureza obtenida en la muestra CrAlN2 depositada a -100 V. Como se puede apreciar igualmente hay buena correspondencia de los valores de dureza obtenidos a partir de las indentaciones aumentando la carga (círculos vacíos) y de las indentaciones con series de carga constante (cuadros llenos). De acuerdo a la figura 3.17 la dureza del recubrimiento H_f

para la muestra de CrAlN2 fue valorada en 35 GPa, que es el valor mostrado para la superficie del recubrimiento.

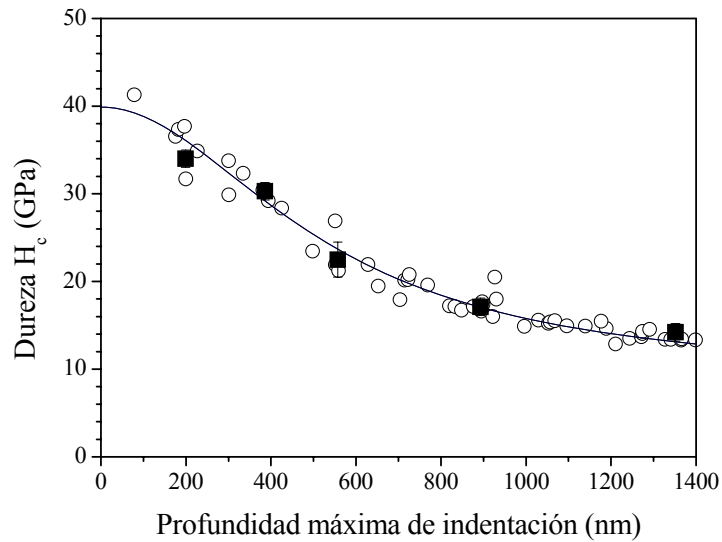


Figura 3.16- Dureza en función de la profundidad de indentación de la muestra CrAlN7 depositada a $V_s = -300 V$, con espesor de $2 \mu m$ (○: serie a carga creciente y ■: promedio de series a carga constante).

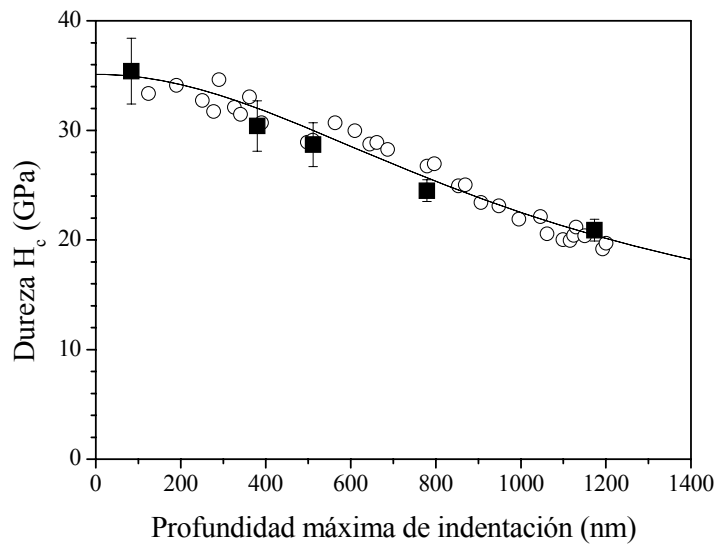


Figura 3.17- Comportamiento de la dureza en función de la profundidad máxima de indentación de la muestra CrAlN2 depositada con $V_s = -100 V$ con espesor de $3.7 \mu m$ (○: serie a carga creciente y ■: promedio de series a carga constante).

Como se mencionó anteriormente, de las mismas medidas de dureza se obtuvieron los módulos de elasticidad calculados por el “software” del sistema.

Para obtener los módulos de elasticidad de las muestras, de forma similar como se hizo con la dureza, se realizaron gráficas de módulo vs. profundidad de indentación máxima y se hizo el ajuste empleando la expresión 3.11. Los valores de dureza en esta expresión fueron reemplazados por los valores de módulo de elasticidad, donde el módulo del sustrato fue hallado por medida directa sobre él, el módulo del sistema recubrimiento-sustrato y β' fueron determinados experimentalmente. Además, el módulo del recubrimiento y k' ($= t/\alpha$) fueron determinados por ajuste a la variación encontrada experimentalmente del módulo de elasticidad del sistema recubrimiento-sustrato con la profundidad máxima de indentación.

La figura 3.18 muestra el comportamiento del módulo de elasticidad con la profundidad de indentación de la muestra CrAlN6 depositada a -300 V. Se puede apreciar que de forma similar a como pasa con la dureza, hay una buena correspondencia entre los módulos de elasticidad adquiridos aumentando la carga para cada indentación (círculos vacíos) y realizando series de carga constante (cuadros llenos). De acuerdo a esta gráfica el módulo de elasticidad del recubrimiento fue valorado en 389 GPa, que es el valor mostrado en la superficie del recubrimiento.

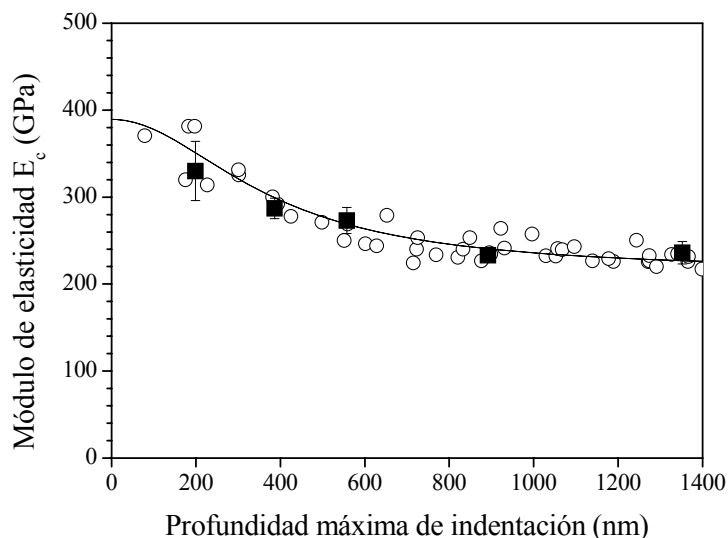


Figura 3.18- Módulo de elasticidad en función de la profundidad máxima de indentación de la muestra CrAlN6 depositada a -300 V con espesor de 2 μm (○: serie a carga creciente y ■: promedio de series a carga constante).

La figura 3.19 presenta los valores de dureza y módulos de elasticidad que corresponden a la superficie de los recubrimientos de CrAlN y CrN. Las barras de error de los valores presentados en la gráfica de la figura 3.19 fueron obtenidas en base a la incertidumbre en el ajuste de las gráficas de dureza y módulo en función de la profundidad máxima de indentación, al asignar los valores a los parámetros determinados por ajuste (dureza o módulo del recubrimiento y k'). De forma similar se determinaron las barras de error de dureza y módulo de elasticidad para los recubrimientos de los demás grupos.

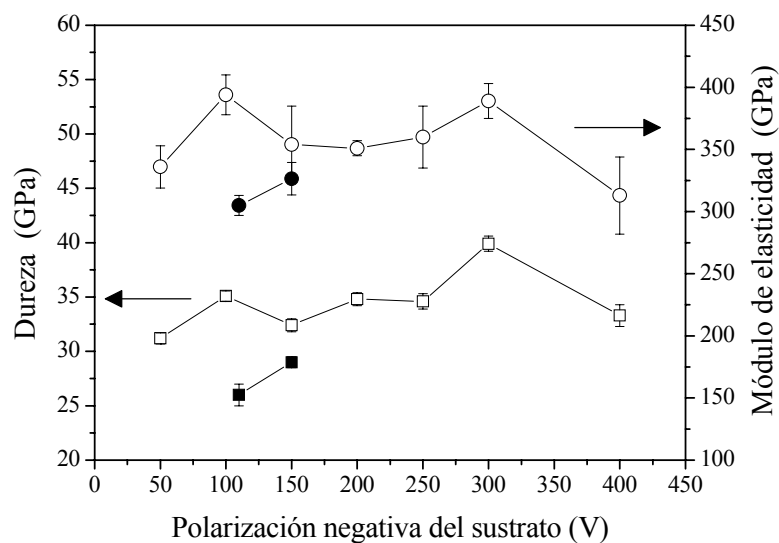


Figura 3.19- Variación de la dureza de los recubrimientos de CrAlN (□) y de CrN (■) en función del voltaje del sustrato empleado. También se presenta el comportamiento de los módulos de elasticidad de los recubrimientos de CrAlN (○) y de CrN (●) en función del voltaje del sustrato.

La figura 3.19 muestra una evolución similar entre los valores de dureza y módulo de elasticidad con la variación del voltaje del sustrato. En ambos casos los valores encontrados para los recubrimientos de CrN fueron menores a los valores de los recubrimientos de CrAlN, esto sugiere que la adición de Al a los recubrimientos de CrN es un buen camino para optimizar las propiedades mecánicas de estos recubrimientos. Otros autores también han reportado mejores propiedades mecánicas para recubrimientos de CrAlN que los de CrN depositados en condiciones similares [Vetter]. Los valores de dureza y módulo de elasticidad indican que los recubrimientos de CrAlN

tienen muy buenas propiedades mecánicas, presentando valores de módulo entre 313 y 394 GPa y valores de dureza entre 31 y 40 GPa, similar a unos recientemente reportados [Uchida] y más altos que valores reportados para otros recubrimientos de CrN [Ortmann, Lousa, Mercs].

Se puede concluir sobre las propiedades mecánicas de los recubrimientos de CrAlN que este material presenta unas durezas extremadamente elevadas en comparación con los recubrimientos duros usuales. La tendencia general indica que su dureza aumenta cuando, en el depósito, se incrementa la polarización negativa del sustrato hasta -300 V. Las capas de CrAlN superaron la dureza que presentaron las capas de referencia de CrN.

3.2.2. Grupo A: recubrimientos de CrC depositados por evaporación por arco catódico

La descripción de los recubrimientos que conforman este grupo está en el apartado 2.4.1.1. Estos recubrimientos fueron depositados sobre sustratos de acero endurecido con durezas de 9 GPa. Las medidas de nanoindentación de estos recubrimientos se realizaron aplicando cargas entre 2 y 65 mN dependiendo del espesor de los recubrimientos, las cuales alcanzaron profundidades entre 20 y 600 nm.

La figura 3.20 presenta los valores de dureza obtenidos para los diferentes recubrimientos en función de la presión de depósito. Las muestras depositadas a una presión parcial de C_2H_2 de 0.4 Pa mostraron valores de dureza entre 20 y 23 GPa, bastante cercanos a 21.5 GPa reportado para el Cr_3C_2 en volumen. La dureza disminuyó para las muestras depositadas con la mayor presión de C_2H_2 hasta un valor de 10 GPa medido en la muestra 1 depositada a 6.1 Pa. La dureza de estos recubrimientos presenta una evolución paralela a la estructura cristalina (Anexo A), exhibiendo los valores de dureza más altos para la fase cristalina Cr_3C_2 y los menores valores de dureza para la fase amorfa.

La figura 3.21 presenta los valores de los módulos de elasticidad de los recubrimientos de CrC en función de la presión de depósito. Las muestras depositadas con la menor presión parcial de C_2H_2 (0.4 Pa) presentaron los mayores módulos de

elasticidad, los cuales fueron disminuyendo en la medida en que se incrementó la presión de depósito, obteniendo el menor módulo de elasticidad en la muestra depositada a la mayor presión 6.1 GPa. La evolución de los módulos y la dureza con la presión de depósito es muy similar como se puede apreciar comparando las figuras 3.20 y 3.21.

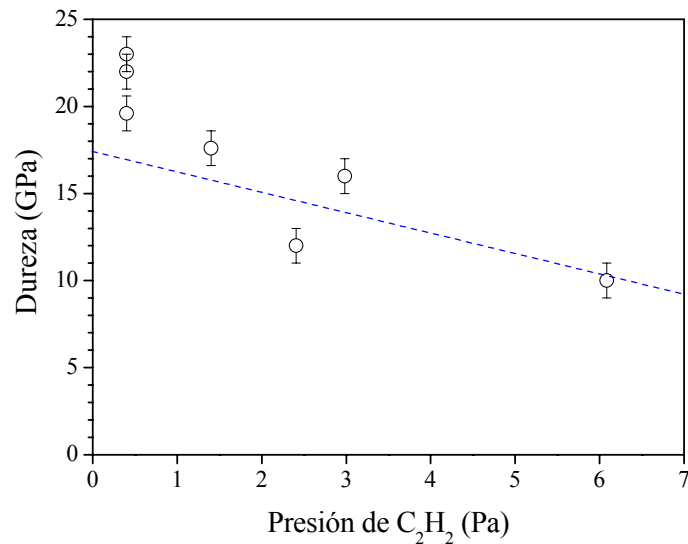


Figura 3.20- Valores de dureza de las muestras de CrC en función de la presión parcial de C₂H₂ durante el depósito.

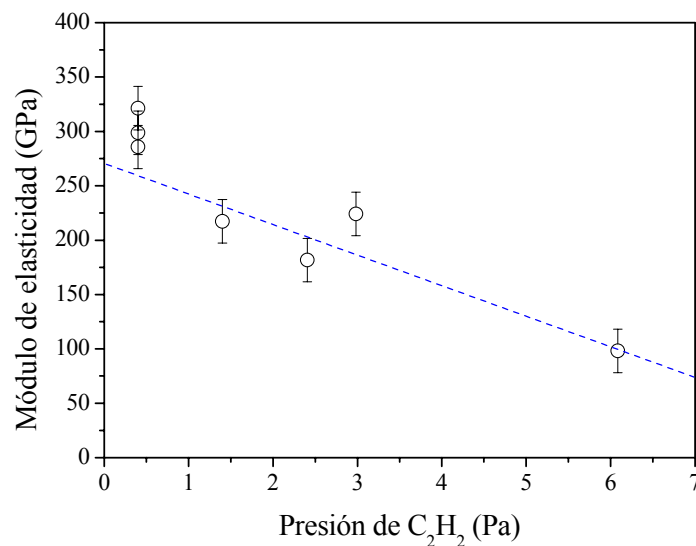


Figura 3.21- Variación de los módulos de elasticidad de las muestras de CrC en función de la presión parcial de C₂H₂ durante el depósito.

Podemos concluir que los recubrimientos con estructura Cr_3C_2 presentan la dureza más elevada del Grupo A y que los recubrimientos del mismo Grupo que contienen exceso de carbono y fase amorfa presentan durezas inferiores, que decrecen cuando el carbono aumenta. La evolución del coeficiente de fricción de estos recubrimientos es paralela a las propiedades mecánicas, mostrando altos coeficientes de fricción, los recubrimientos con mayor dureza y los más bajos coeficientes de fricción, los recubrimientos con menor dureza.

3.2.3. Grupo B: recubrimientos de CrC depositados mediante pulverización catódica magnetrón

La descripción de los recubrimientos de este grupo está en el apartado 2.4.1.2. Estos recubrimientos fueron depositados sobre sustratos de silicio que presentaron durezas de 12 GPa. Las medidas de nanoindentación se realizaron aplicando cargas en el rango de 1.5 a 20 mN obteniendo profundidades de indentación entre 40 y 300 nm dependiendo de la dureza de cada muestra. En el caso de los recubrimientos con espesores muy delgados, como es el caso de algunas muestras de este grupo, es aún más importante y a la vez difícil hacer el ajuste de los datos utilizando la ecuación 3.11. Debido a que en los recubrimientos de poco espesor se tiene efecto del sustrato a pequeñas profundidades de indentación, lo cual conduce a hacer las medidas a profundidades de indentación muy pequeñas obteniendo como consecuencia una mayor dispersión de los resultados obtenidos.

La figura 3.22 muestra la evolución de la dureza en función del contenido de carbono atómico de los recubrimientos, los valores de dureza variaron entre 15 y 24 GPa. Los recubrimientos con composición sub-estequiométrica, con contenidos de carbono más bajos de 39 %, presentaron valores de dureza alrededor de 16 GPa. Las muestras que corresponden al rango de composición delimitado por las líneas punteadas con composición estequiométrica y con exceso de carbono (39 y 53 %), mostraron los más altos valores de dureza (20 a 24 GPa). Respecto a estos valores, la dureza de los recubrimientos con contenidos de carbono mayores de 53 %, disminuyó levemente como aumentó el contenido de carbono en los recubrimientos.

La dureza depende principalmente de la presión parcial de metano, debido a que éste es el principal factor que controla el contenido de carbono en los recubrimientos; pero también es levemente influenciada por los valores de voltaje en el sustrato. Otros estudios previos de recubrimientos de Cr-C/a-C:H depositados por pulverización catódica magnetrón han reportado un comportamiento análogo, mostrando que la dureza disminuye cuando la relación de la presión parcial de CH₄ aumenta respecto a la presión total [Gassner]. Los valores de dureza de las muestras estudiadas en este grupo son más altos que otros reportados en la literatura para recubrimientos de CrC, esto puede ser debido a los diferentes parámetros de depósito empleados [Su_2, Paul].

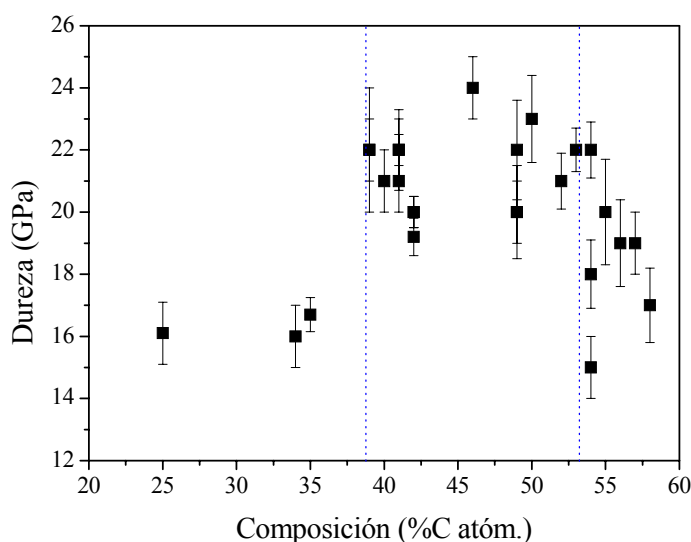


Figura 3.22- Variación de la dureza superficial de los recubrimientos en función del contenido de carbono atómico. Las líneas punteadas separan los tres rangos de valores de dureza encontrados.

La figura 3.23 presenta los módulos de elasticidad en función del contenido de carbono de los recubrimientos de CrC. Los módulos elásticos de los recubrimientos con composición entre 25 y 53 % de carbono, en su mayoría presentan módulos bastante similares entre 251 y 281 GPa, excepto las muestras CrC01 (25 % C) y CrC06 (39 % C) que presentan módulos con valores de 337 y 360 GPa respectivamente. Los módulos de elasticidad de los recubrimientos con el más alto exceso de carbono (contenido de C mayor de 53 %) presentan una leve tendencia a disminuir con el aumento del exceso de carbono.

Se puede concluir que los recubrimientos del Grupo B con composición próxima a la estequiométrica presentan una dureza igual a la que presentan los recubrimientos Cr_3C_2 del Grupo A. En el Grupo B se estudiaron también recubrimientos con composición sub-estequiométrica que presentaron una dureza muy inferior y también recubrimientos con exceso de carbono que presentan una dureza a su vez muy elevada. Los recubrimientos con contenido amorfo DLC presentan una dureza intermedia.

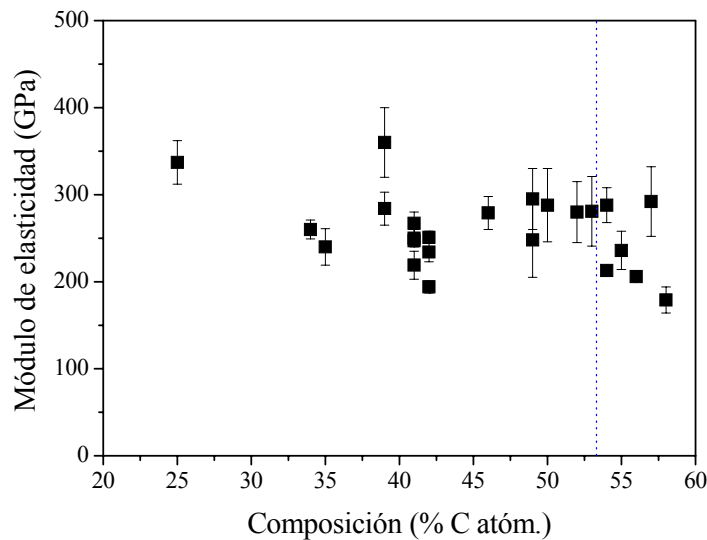


Figura 3.23- Variación del módulo de elasticidad superficial de los recubrimientos en función del contenido de carbono atómico. La línea punteada separa los recubrimientos con el más alto exceso de carbono.

3.2.4. Grupo C: recubrimientos constituidos por multicapas de Cr/CrC depositados mediante pulverización catódica magnetrón

La descripción de los recubrimientos de este grupo se encuentra en el apartado 2.4.1.3. Estos recubrimientos se han depositado sobre sustratos de acero endurecido con dureza de 9 GPa y sustratos de silicio con dureza de 12 GPa, las medidas de nanoindentación fueron realizadas sobre estos últimos. En las pruebas de nanoindentación se aplicaron cargas entre 2 y 20 mN con las cuales se obtuvieron profundidades de indentación entre 20 y 200 nm.

La figura 3.24 muestra la evolución de la dureza (círculos vacíos) y el módulo de elasticidad (cuadros llenos) de los recubrimientos multicapa en función del espesor del

período Λ . La dureza de los recubrimientos aumenta cuando el espesor del período disminuye, excepto para la multicapa de 22 nm de período. Como se puede apreciar, las multicapas no alcanzan la dureza de la monocapa de referencia. Esto podría ser debido a la estructura cuasi-amorfa del material de carburo de cromo formado en las multicapas, comparado con la estructura cristalina Cr_3C_2 en el recubrimiento de referencia (Anexo C). El módulo de elasticidad de los recubrimientos multicapa no presenta una variación mayor del 10 % para todas las multicapas, sin embargo los pequeños cambios que muestra con el valor del período son paralelos al comportamiento de la dureza. El módulo de ninguna estructura multicapa supera el valor del módulo del recubrimiento de referencia.

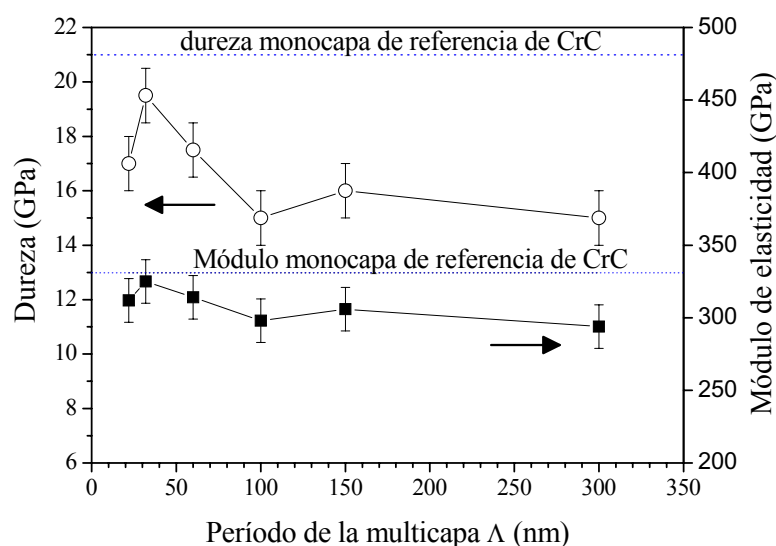


Figura 3.24- Valores de dureza (○) y módulo de elasticidad (■) de las multicapas de Cr/CrC en función del valor del período de la estructura multicapa. Los valores de la dureza y del módulo (líneas punteadas) del recubrimiento de CrC de referencia se muestran a efectos de comparación.

Como conclusión las multicapas de Cr/CrC, de las que se podría esperar una dureza que superase la del recubrimiento de referencia de CrC, no llegaron a superar este valor en ningún caso. Se observa, sin embargo, una clara evolución hacia durezas elevadas cuando el espesor del período de la multicapa disminuye hacia valores nanométricos, el valor óptimo de dureza se obtiene para el período de 32 nm que alcanza la dureza de 19.5 GPa que se compara con la dureza de la monocapa de CrC,

21 GPa. Se puede interpretar esta dureza inferior a la esperada en las multicapas nanométricas con el hecho de que en ellas las capas nanométricas de CrC nunca presentaron la estructura cristalina Cr_3C_2 que en cambio sí reveló el recubrimiento monocapa.

3.3. TENSIONES RESIDUALES DE LOS RECUBRIMIENTOS

Las tensiones residuales son las que permanecen en un material después de haber sido sometido a un proceso que provoque tensiones y estas no consigan relajarse totalmente. Ejemplos como: temple, deformación por estiramiento, forjado, embutición son comunes en los materiales en volumen. Las tensiones superficiales en los recubrimientos pueden tener efectos importantes en sus propiedades: pueden estabilizar o frustrar determinadas fases cristalinas en un material polimorfo, pueden modificar las propiedades mecánicas del recubrimiento y particularmente tienen una enorme influencia en la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato.

3.3.1. Procedimiento experimental para realizar las medidas de tensiones residuales

En el presente trabajo las tensiones residuales fueron medidas a los recubrimientos depositados sobre obleas de silicio (100), aplicando el método basado en la medida de la curvatura de un sustrato delgado explicado en el capítulo introductorio. A fin de medir las tensiones se cortaron sustratos de silicio de forma de un rectángulo alargado de unos centímetros de longitud y unos pocos milímetros de ancho. Antes de realizar el depósito, se midió la curvatura de estos sustratos en la dirección longitudinal mediante perfilometría. Después de depositados los recubrimientos, la curvatura de los sustratos de silicio recubiertos se midió de nuevo en el perfilómetro. La diferencia en la curvatura antes y después del depósito es debida al recubrimiento y por tanto, es la que se utiliza para calcular las tensiones residuales acumuladas en él.

Una vez medida la curvatura longitudinal de los rectángulos de silicio en el perfilómetro, se calcularon las tensiones residuales aplicando la ecuación de Stoney

(expresión 1.21, capítulo de introducción), en la cual se utilizaron los siguientes valores: módulo biaxial del sustrato $E/(1-\nu) = 180.5$ GPa y espesor del sustrato $h = 0.3$ mm.

Se presentan a continuación los resultados de las medidas de las tensiones de los recubrimientos depositados por pulverización catódica magnetrón (Grupos B y C) estudiados en este trabajo.

3.3.2. Resultados de las medidas de tensiones residuales

3.3.2.1. Grupo B: recubrimientos de CrC depositados mediante pulverización catódica magnetrón

La figura 3.25 presenta la dependencia de las tensiones residuales en función del contenido de carbono de los recubrimientos de CrC. Todos los recubrimientos presentaron tensiones compresivas. Los recubrimientos de composición sub-estequiométrica (contenido de C inferior a 39 %,) presentaron valores de tensión relativamente bajos. Cerca de dicha composición, las tensiones aumentan bruscamente y se mantienen en valores relativamente altos (alrededor de 5 GPa) para el intervalo de composiciones de C entre 39 y 53%. En los recubrimientos con el más alto exceso de carbono (contenido de C superior al 53 %) las tensiones disminuyen al aumentar el contenido de C en el recubrimiento. Los valores de las tensiones presentan un comportamiento paralelo a los valores de dureza de estos recubrimientos.

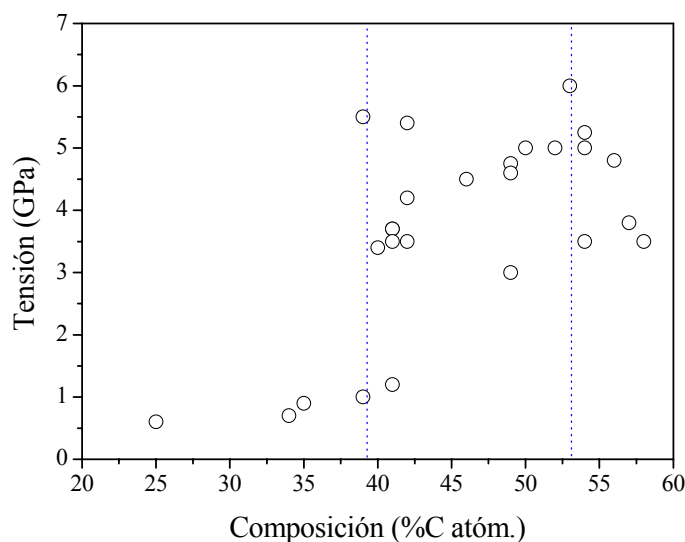


Figura 3.25- Comportamiento de las tensiones generadas en función del contenido de carbono de los recubrimientos de CrC. Las líneas punteadas separan los rangos de los valores de tensiones de los recubrimientos.

3.3.2.2. Grupo C: recubrimientos constituidos por multicapas de Cr/CrC depositados mediante pulverización catódica magnetrón

La figura 3.26 muestra las tensiones en función del espesor del período de los recubrimientos multicapa. Las multicapas con los períodos más gruesos muestran tensiones compresivas, las cuales no difieren mucho del valor de tensión encontrado para el recubrimiento monocapa (1.2 GPa) utilizado como referencia para efectos de comparación. Se observa que para períodos menores de 60 nm, la tensión compresiva se reduce rápidamente, y para el período de 22 nm llega a ser levemente tensil (-0.3 GPa).

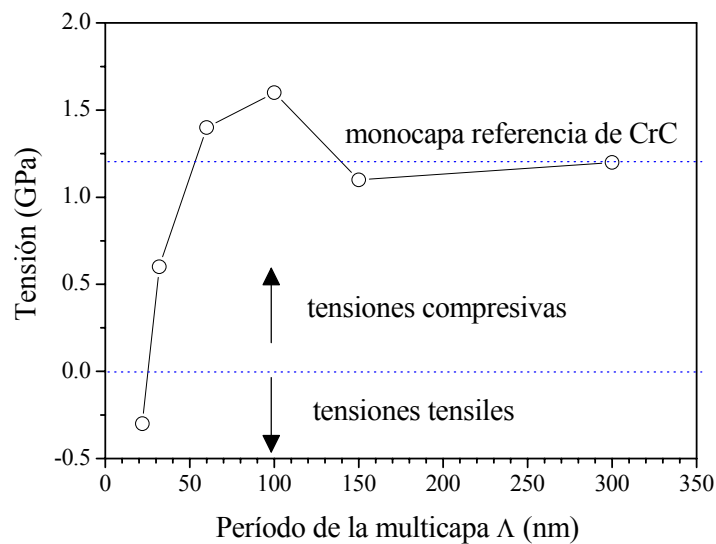


Figura 3.26- Valores de tensión en función del espesor del período de la multicapa para los recubrimientos multicapa de Cr/CrC. Las líneas punteadas indican el valor de tensión de la monocapa de referencia y el valor al cual cambian las tensiones de compresivas a tensiles y viceversa.

3.4. ADHESIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS AL SUSTRATO

La adhesión es el fenómeno que ocurre cuando dos superficies resultan unidas permanentemente debido a fuerzas que se despliegan entre ellas. En la práctica la fuerza de adhesión tiene su origen tanto en los enlaces moleculares entre el recubrimiento y el sustrato, como en otras fuerzas. Las fuerzas de unión entre las dos superficies son de diferente magnitud según sea su origen químico, electrostático, fuerzas de van der Waals, anclaje mecánico, capilaridad o combinaciones de éstas. Además de las fuerzas

de adhesión, la estabilidad de la unión entre el recubrimiento y el sustrato está también condicionada por otras fuerzas que tienden a unir o separar recubrimiento-sustrato como son las **tensiones residuales**.

El objetivo de los ensayos de rayado es conocer la carga crítica L_c , carga más baja a la cual el recubrimiento presenta algún tipo de falla adhesiva o cohesiva, y el modo de falla de los recubrimientos.

3.4.1. Procedimiento experimental desarrollado para realizar las pruebas de rayado “Scratch Test” para la medida de la adhesión

La adhesión de los recubrimientos sobre los sustratos puede ser ensayada por procedimientos muy variados, pero en el caso de los recubrimientos duros, en los que las fuerzas de adhesión en juego son colosales, pocos ensayos resultan efectivos, el ensayo de indentación Rockwell y el ensayo de rayado con punta de diamante son los más eficaces para esta caracterización específica.

El ensayo de rayado consiste en la deformación del conjunto recubrimiento-sustrato mediante el rayado con un indentador esférico. Para provocar una deformación importante, en el caso de materiales duros, es necesario aplicar una presión muy grande, que se consigue aplicando fuerzas en el rango de 20 a 200 N sobre un indentador de diamante con geometría Rockwell C (forma cónica de ángulo apical 120° y $200 \mu\text{m}$ de radio).

Para realizar los ensayos de rayado, se utilizaron dos equipos: el péndulo MT del NanoTest 550 con el cual es posible aplicar cargas de 0 a 20 N y alternativamente un equipo de ensayos de rayado, de accionamiento manual, que permite alcanzar cargas de hasta 200 N.

3.4.1.1. Procedimiento de medida con el NanoTest 550

Estas pruebas se realizan en el péndulo MT debido a que es más robusto que el NT y permite aplicar cargas hasta de 20 N en dirección perpendicular a la muestra y a la dirección de rayado. El procedimiento seguido en estos ensayos es similar al de los ensayos de indentación, se requiere ubicar inicialmente la muestra a $25 \mu\text{m}$ del

indentador y definir los parámetros del ensayo. A diferencia de la indentación, durante esta medida la muestra es desplazada un intervalo programado en la dirección Z, mientras se incrementa continuamente la carga aplicada en el indentador en un rango programado.

A fin de medir las fuerzas tangenciales, en dirección Z, que se generan en el contacto del indentador con la muestra durante el rayado, el indentador del péndulo MT tiene adaptado un sensor de fuerzas tangenciales. En este caso se trata de un transductor piezo-resistivo, que tiene la forma de una minúscula lámina de material semiconductor adherida lateralmente al pequeño cilindro metálico que soporta el diamante indentador.

Cuando la muestra es desplazada en el eje Z, perpendicular al indentador, el cilindro soporte se flexiona debido a la fuerza de fricción ejercida sobre el diamante indentador, en el extremo libre del cilindro, con una flexión proporcional a esta fuerza. Esta flexión provoca un aumento de la resistencia eléctrica del material semiconductor que se detecta porque esta resistencia forma parte de un puente de resistencias (Puente de Wheastone). Para compensar las variaciones de temperatura se utiliza un segundo transductor idéntico al primero en reposo que junto con dos resistencias fijas del mismo valor completan el puente y están encerradas en un circuito situado a poca distancia del péndulo MT.

El péndulo MT del NanoTest 550 está equipado con el indentador especial para ensayos de rayado (diamante cónico con ángulo apical de 120° y punta esférica con radio de 100 μm) y el transductor de fuerzas de fricción que cubre el rango de 0 a 20 N. En todos los ensayos se utilizaron velocidades de barrido de 10 $\mu\text{m/s}$, tasas de carga de 120 mN/s y longitudes de barrido de 2 mm, todos los parámetros son controlados automáticamente por el sistema. El equipo suministra los resultados en formato de columnas de datos que corresponden, para cada punto del rayado a: la distancia recorrida, carga aplicada, penetración en la muestra y fuerza de fricción.

3.4.1.2. Procedimiento de medida con el equipo manual

El aparato de ensayos de accionamiento manual dispone de una palanca, situada horizontalmente sobre la muestra, que sostiene el indentador de diamante para ensayos de rayado (punta de ensayo Rockwell C con diamante cónico de ángulo apical 120° con

punta esférica de radio de 200 μm). En este equipo, la carga normal es constante en cada traza de rayado y se aplica mediante pesos calibrados que se colocan en posiciones predeterminadas sobre de la palanca porta-indentador. Una segunda palanca horizontal inferior soporta la muestra y desarrolla un deslizamiento lento de la muestra debajo del indentador en un recorrido de entre 1 y 5 mm. Esta palanca porta-muestras admite además desplazamientos laterales de 0.5 mm lo que permite efectuar múltiples rayados paralelos sobre una pequeña área de la muestra, cada una de estas trazas de rayado corresponde a una carga constante distinta. Para cada traza fue aumentada la carga entre 20 y 90 N.

3.4.1.3. Análisis de la traza de rayado

Los resultados obtenidos en las pruebas de rayado, se pueden valorar de forma cualitativa y cuantitativa y a partir de estas valoraciones se juzga y se compara la adhesión de varios recubrimientos entre sí, a fin de relacionarla con los parámetros de depósito. La valoración cuantitativa consiste en determinar cual es la carga **mínima** que produce un fallo de adhesión en el recubrimiento, esta carga se denomina **carga crítica** para el sistema recubrimiento-sustrato. La valoración cualitativa consiste en determinar el modo de quebranto que ocurre en los fallos de adhesión, entre un catálogo de modos de fallos típicos. Debido a que los modos de falla que ocurren en estas pruebas, usualmente presentan un tamaño con buena resolución al microscopio óptico, una vez obtenidas las huellas de rayado, fueron observadas minuciosamente al microscopio y fotografiadas. La observación al microscopio óptico de las trazas de rayado permite estimar de forma cualitativa el modo de falla, además de identificar físicamente la traza o la zona de una traza donde ocurrió la falla. De esta forma, de las imágenes se puede constatar cual fue la carga crítica y así cuantificar la resistencia a la adhesión del recubrimiento. También se puede hacer en sentido inverso, en el caso del NanoTest, a partir de los datos suministrados por el sistema, se observa el comportamiento del coeficiente de fricción y donde éste presente un aumento abrupto sugiere que ocurrió alguna falla del recubrimiento, se anota la fuerza normal aplicada en aquel instante y se busca al microscopio la imagen de esta zona en la traza de rayado a fin de establecer comparaciones.

Es difícil hacer comparaciones cuantitativas entre los resultados de adhesión obtenidos con el péndulo MT del NanoTest y los obtenidos con el equipo manual por el hecho que el péndulo MT emplea un indentador de rayado de 100 μm de radio y el equipo manual emplea una punta de ensayo Rockwell C de 200 μm de radio. Este último indentador es el más habitual en los ensayos de rayado, pero el péndulo MT utiliza un indentador de radio mitad porque al estar limitado a 20N de carga máxima, el equipo no podría alcanzar, durante el rayado, la presión necesaria para provocar un fallo de adhesión en los recubrimientos más resistentes.

También es conveniente enfatizar que la calidad superficial de la punta esférica tiene mucha influencia en el proceso de rayado y si la calidad no es excelente los resultados cuantitativos resultan erróneos en muchos casos. La calidad de la punta esférica debe comprobarse al microscopio óptico, con aumento máximo, antes de cada ensayo debido a que los recubrimientos muy duros pueden romper fácilmente la superficie esférica del diamante en los rayados a máxima carga. Las medidas de adhesión, mediante ensayo de rayado fueron realizadas sobre los recubrimientos del Grupo B, a continuación se presentan estos resultados.

3.4.2. Resultados de las pruebas de rayado realizadas al Grupo C: recubrimientos constituidos por multicapas de Cr/CrC depositados mediante pulverización catódica magnetrón

Recordemos que los recubrimientos de este grupo fueron depositados sobre sustratos de silicio y de acero. Las pruebas de rayado fueron realizadas a los recubrimientos depositados sobre sustratos de acero, utilizando el péndulo MT del sistema NanoTest 550. Para identificar de forma cualitativa alguna falla presentada por el recubrimiento, se comparó la imagen de la huella obtenida al mismo tamaño de la gráfica, de forma tal, que coincidan la longitud de la huella en la imagen con el eje de carga graficado para establecer relaciones entre el aspecto de la huella y la carga aplicada.

La figura 3.27 muestra una comparación entre la evolución del coeficiente de fricción con la carga aplicada y la imagen de la huella de rayado obtenida durante una prueba del recubrimiento multicapa con 22 nm de período. Cuando se inicia el ensayo,

la carga aplicada empieza a aumentar hasta llegar a un valor de 20 N a las 2000 μm , también aumenta de forma proporcional el tamaño de la huella, como se puede apreciar. Durante este ensayo no ocurrió falla del recubrimiento, sólo sufrió la deformación plástica inducida por el diamante, continuando adherido al sustrato después de la relajación de tensiones una vez retirado el diamante.

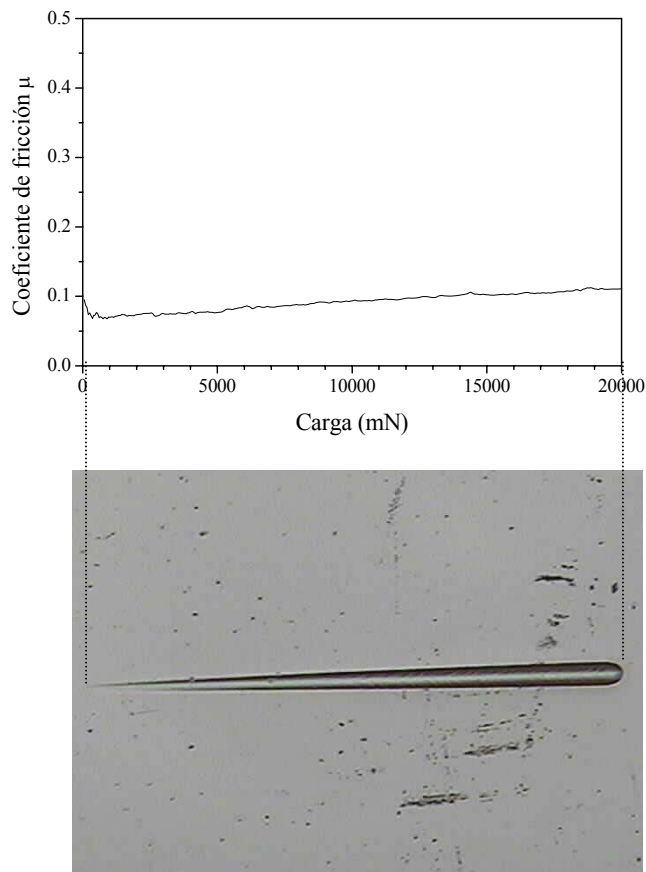


Figura 3.27- Resultados de una prueba de rayado, sobre el recubrimiento multicapa con $\Lambda = 22 \text{ nm}$, efectuada en el sistema NanoTest 550 aumentando la carga de 0 a 20 N.

En la figura 3.28 se puede observar el resultado de la prueba de rayado realizada sobre el recubrimiento multicapa con período de 60 nm de espesor, aplicando carga creciente de 0 a 20 N. Similar al caso anterior, el recubrimiento no presentó ninguna falla de adhesión, soportó la deformación plástica sin desprenderse del sustrato.

En todos los recubrimientos multicapa y el recubrimiento de referencia se realizaron pruebas de rayado de una sola pasada en las mismas condiciones de las pruebas efectuadas para los recubrimientos de 22 y 60 nm de espesor de período y se obtuvieron resultados similares a los mostrados en las figuras 3.27 y 3.28. Ningún recubrimiento presentó falla hasta la carga de 20 N. A fin de encontrar la carga crítica L_c de los recubrimientos, se realizaron pruebas de rayado en el sistema manual que permite el uso de cargas mayores a 20 N.

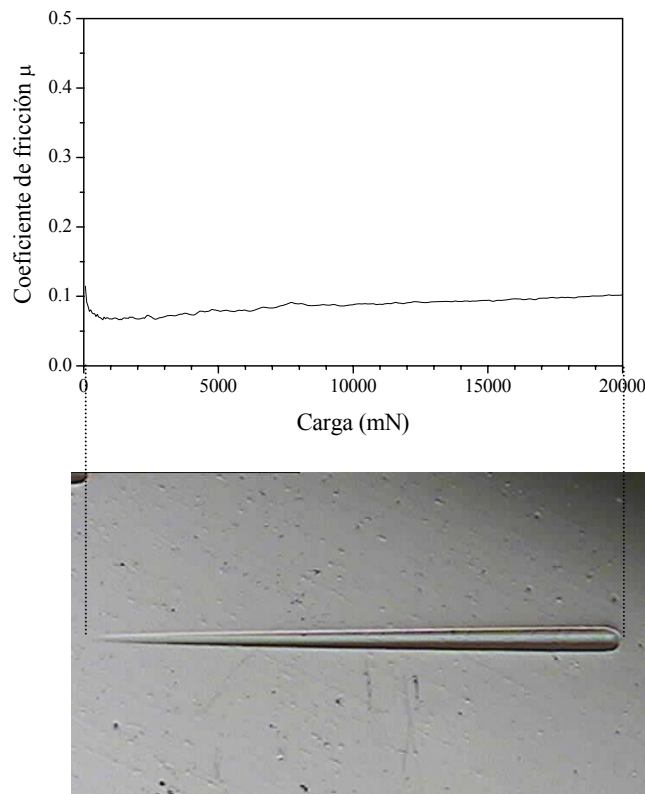
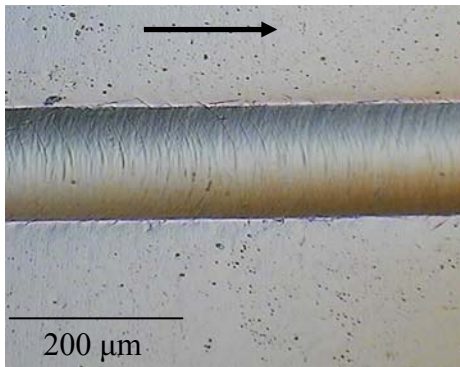


Figura 3.28- Comparación entre la fricción y la huella obtenida en una prueba de rayado, sobre el recubrimiento multicapa con $\Lambda = 60$ nm, efectuada en el sistema NanoTest 550 aumentando la carga de 0 a 20 N.

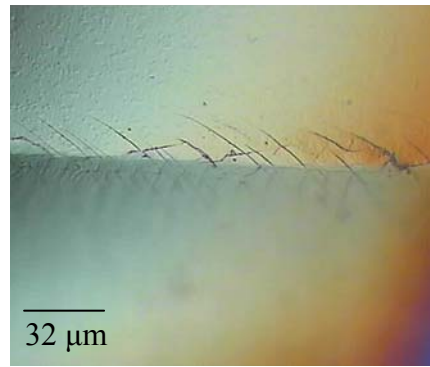
Las figuras 3.29-3.35 muestran las huellas residuales de las pruebas de rayado en el sistema manual, realizadas a los recubrimientos multicapa y al recubrimiento de referencia depositados sobre sustratos de acero. En estas figuras son mostradas las huellas que corresponden a las cargas críticas estimadas para cada recubrimiento y el sentido de rayado es indicado con la flecha. El modo de falla a la carga crítica fue muy similar en todos los recubrimientos multicapa y en el recubrimiento de referencia, lo que

permite hacer comparaciones con sentido entre las diferentes muestras. Recordemos que la apariencia de las huellas y los modos de falla sobre la superficie del recubrimiento es el resultado de la interacción entre los parámetros de la prueba, intrínsecos, y la deformación elasto-plástica en el sistema recubrimiento-sustrato durante la prueba, extrínsecos. En el interior de las huellas se puede observar un continuo agrietamiento transversal tensil a lo largo de las trazas, las grietas que alcanzaron un mayor tamaño presentan una dirección de propagación perpendicular a la dirección de desplazamiento del diamante, revelando un modo de falla cohesivo. Estas grietas en muchos casos se extendieron al exterior de las trazas de rayado mostrando un agrietamiento transversal externo debido a la acumulación de tensiones en los bordes de las huellas. El agrietamiento transversal tensil depende de la deformación elasto-plástica y la recuperación de la deformación después de que el indentador pasa. La morfología de este agrietamiento posiblemente también depende de la fricción entre el indentador y el recubrimiento, y no se puede ignorar alguna influencia de la interface debido a que la deformación plástica llega a suceder en el sustrato, así como ocurren tensiones de cizalla en la interface [Attar]. De las imágenes se puede considerar que todos los recubrimientos presentaron fallas no catastróficas a las cargas críticas. Este modo de falla fue dominante en las pruebas de rayado de los diferentes recubrimientos, como se puede apreciar en las figs. 3.29 a 3.35.

En los recubrimientos multicapa con períodos de espesor entre 22 y 150 nm las grietas laterales son finas y bastante similares en cuanto al ancho que éstas presentan, es decir, la separación entre las paredes de cada grieta (figs. 3.29b, 3.30b, 3.31b, 3.32b y 3.33b). Sin embargo, en el recubrimiento multicapa con período de 300 nm y el recubrimiento de referencia presentaron grietas más grandes, exhibiendo una mayor separación entre las paredes (figs. 3.34b y 3.35b). El recubrimiento de referencia, también reveló pequeñas áreas donde ocurrió desconchado del recubrimiento en el borde de la huella, figura 3.35b.

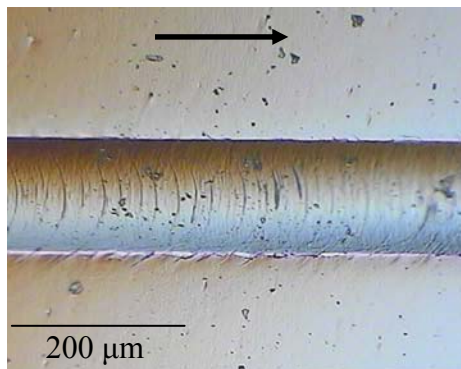


(a) Aspecto de la huella residual.

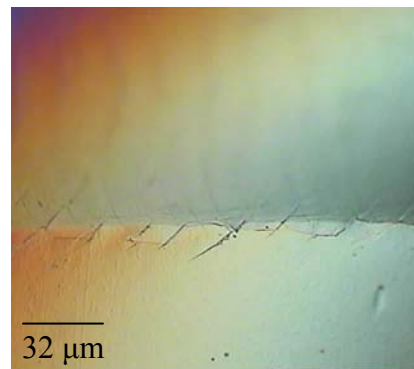


(b) Detalle de las grietas laterales.

Figura 3.29- Huella de rayado del recubrimiento multicapa con $\Lambda = 22$ nm, aplicando una carga de 77 N. La flecha indica el sentido de rayado.

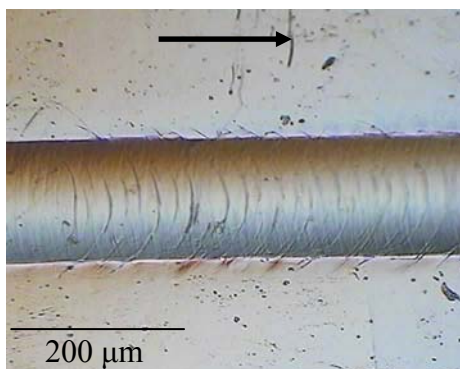


(a) Aspecto general de la huella.

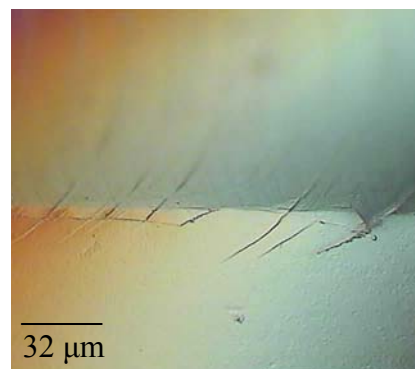


(b) Ampliación de las grietas laterales.

Figura 3.30- Huella obtenida en el ensayo de rayado en el recubrimiento multicapa con $\Lambda = 32$ nm, aplicando una carga de 78 N. La flecha indica el sentido de rayado.

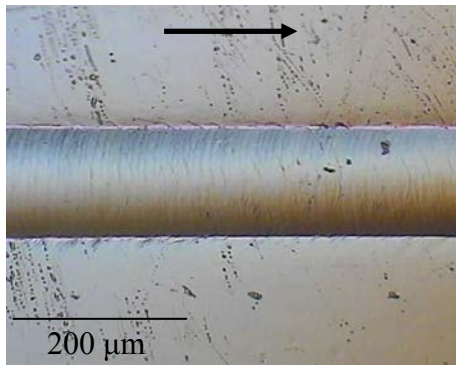


(a) Aspecto de la huella residual.

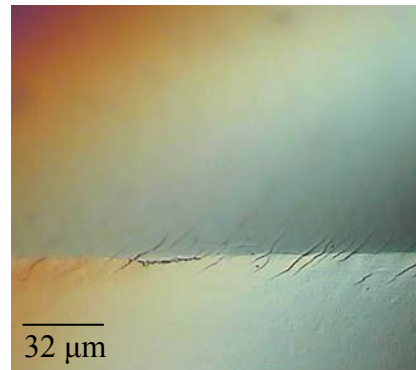


(b) Detalle de grietas laterales.

Figura 3.31- Huella obtenida en la prueba de rayado del recubrimiento multicapa con $\Lambda = 60$ nm, aplicando una carga de 70 N. La flecha indica el sentido de rayado.

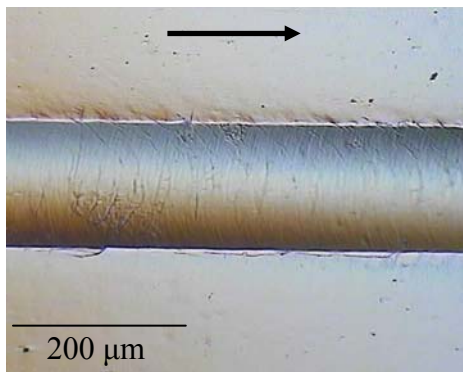


(a) Aspecto de la huella obtenida.

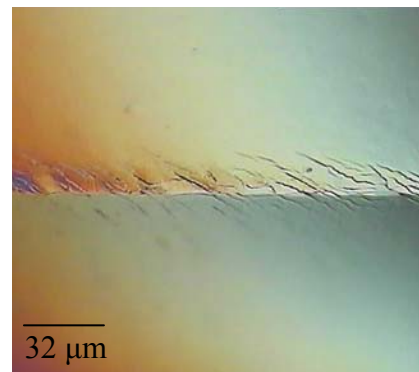


(b) Detalle de grietas laterales.

Figura 3.32- Huella de rayado del recubrimiento multicapa con $\Lambda = 100$ nm, aplicando una carga de 70 N. La flecha indica el sentido de rayado.

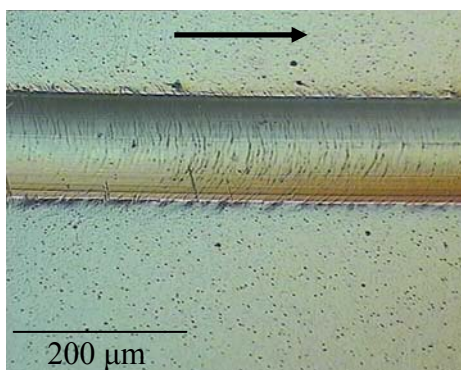


(a) Aspecto de la huella residual.

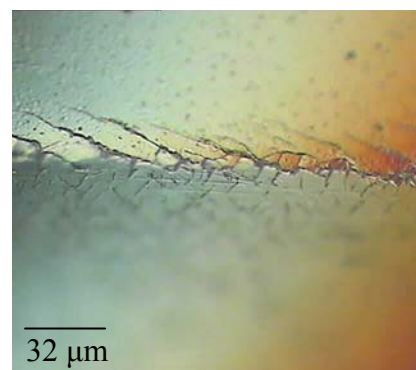


(b) Ampliación de las grietas laterales.

Figura 3.33- Huella obtenida en la prueba de rayado del recubrimiento multicapa con $\Lambda = 150$ nm, aplicando una carga de 69 N. La flecha indica el sentido de rayado.

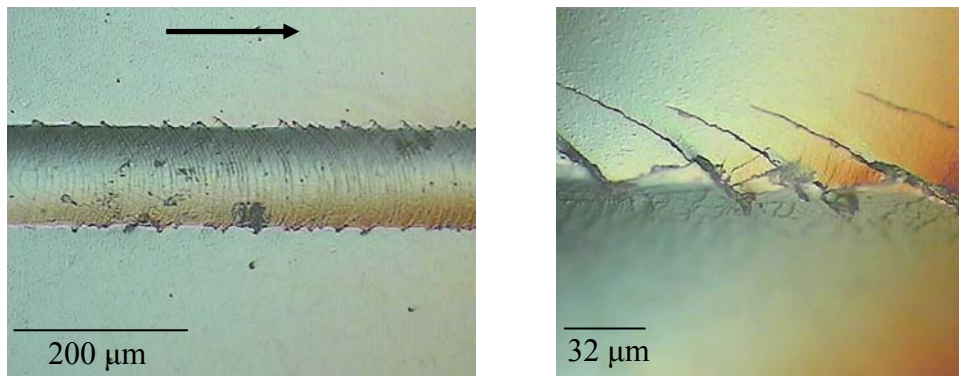


(a) Aspecto general de la huella.



(b) Detalle de grietas laterales.

Figura 3.34- Huella de rayado del recubrimiento multicapa con $\Lambda = 300$ nm, aplicando una carga de 57 N. La flecha indica el sentido de rayado.



(a) Aspecto de la huella residual.

(b) Ampliación de grietas y pequeños desconchados.

Figura 3.35- Huella de la prueba de rayado obtenida en el recubrimiento de referencia CrC (monocapa), aplicando una carga de 52 N. La flecha indica el sentido de rayado.

Los resultados de las pruebas de rayado confirmaron la buena adhesión a los sustratos de acero de estos recubrimientos y especialmente de los recubrimientos multicapa. La figura 3.36 muestra la carga crítica de los recubrimientos depositados sobre sustratos de acero en función del espesor del período de las multicapas. La carga crítica para todas las multicapas Cr/CrC es más alta que la mostrada por el recubrimiento de referencia y aumenta cuando el espesor del período disminuye. Los dos recubrimientos con los menores espesores de período (22 y 32 nm) mostraron las más altas cargas críticas superiores a los 75 N, probablemente debido a que estos recubrimientos son los que presentan menos tensiones. Los recubrimientos con espesores de período intermedios (60, 100 y 150 nm) presentaron cargas críticas muy similares alrededor de los 70 N y para el recubrimiento con el mayor espesor de período (300 nm) el valor de la carga crítica mostró una pronunciada disminución hasta los 55 N, muy cercana a la carga crítica del recubrimiento de referencia. El hecho que la monocapa de referencia presenta la más baja carga crítica de todos los recubrimientos estudiados, podría ser porque la propagación de las grietas en este recubrimiento es más fácil que en las multicapas, debido a que las estructuras multicapa pueden dispersar mejor las tensiones por deformación plástica. A pesar de que es difícil comparar los resultados de las pruebas de rayado con otros autores debido a que los parámetros de medida son diferentes, se puede comentar que los valores de carga crítica encontrados

en estos recubrimientos son altos comparados con los valores reportados en la literatura para otras estructuras multicapa depositadas sobre sustratos de acero [Bull_1, Martínez_1]. Incluso el recubrimiento de referencia mostró una carga crítica muy alta comparado con otros recubrimientos duros depositados sobre acero en los que utilizaron indentadores de igual diámetro al nuestro (200 μm) [Randall, Bull_3].

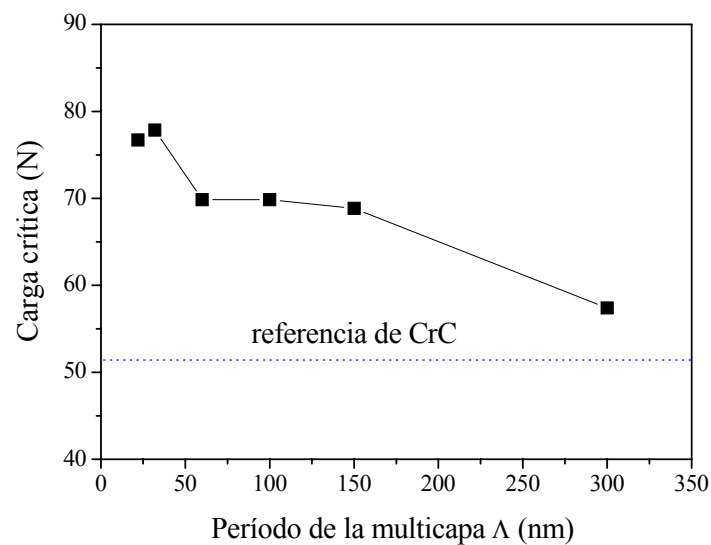


Figura 3.36- Carga crítica de los recubrimientos multicapa en función del espesor del período.

Como conclusión de las medidas de tensión y adhesión de los recubrimientos multicapa Cr/CrC se puede decir que los valores de tensiones y de carga crítica mostraron un comportamiento inverso uno de otro. Los recubrimientos con el menor espesor de período, mostraron los valores más bajos de tensiones y los valores más altos de cargas críticas. La carga crítica que mostraron las multicapas superó notablemente a la carga crítica medida en la monocapa CrC de referencia. Esta propiedad favorable justifica plenamente el desarrollo de las multicapas nanométricas para estos recubrimientos.

Conclusiones del capítulo 3:

- Resulta muy necesaria la determinación de las propiedades mecánicas de los recubrimientos duros en capa fina tanto las relacionadas con la dureza como la

tensión y adhesión por su importante influencia sobre las propiedades tribológicas de los recubrimientos.

- También hay que tener en cuenta que las medidas de las propiedades mecánicas de los recubrimientos muy duros en capa fina requieren el empleo de instrumental adecuado en el rango de la nanoindentación y requieren también un tratamiento cuidadoso de los datos experimentales obtenidos, en concreto es necesario introducir las correcciones detalladas que tengan en cuenta el estado de la punta del indentador para medidas muy superficiales. Por otra parte las medidas de capas muy delgadas sobre un sustrato deben ser analizadas cuidadosamente para tener en cuenta la influencia del sustrato sobre los resultados.

