



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 1

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se hace una breve introducción a los recubrimientos duros. Se definen los conceptos y ecuaciones fundamentales de tribología incluyendo la fricción, los mecanismos de fricción, las diferentes formas de desgaste que puede sufrir un material sometido a las diversas aplicaciones de trabajo. Además, se describen los métodos empleados para cuantificar la fricción y el desgaste. Posteriormente, se hace una descripción de los fundamentos teóricos concernientes a las propiedades mecánicas de los recubrimientos como son dureza, módulo de elasticidad, tensiones y adhesión. También se detallan las técnicas utilizadas para la medida de las propiedades mecánicas y las técnicas de nanoindentación aplicadas a la medida de la dureza.

El estudio de las propiedades tribológicas y mecánicas de la superficie de los materiales es de gran importancia para el éxito en el diseño de piezas y mecanismos de trabajo, a fin de evitar que los esfuerzos a que se encuentran sometidas causen deformaciones, fisuras, y desgaste superficial de los componentes. Las propiedades tribológicas se refieren a las interacciones entre dos superficies en contacto que se encuentran en movimiento relativo y como consecuencia se producen fenómenos como la fricción y el desgaste. La tribología se refiere a las interacciones entre dos superficies en contacto que se encuentran en movimiento relativo y como consecuencia se producen fenómenos como la fricción y el desgaste. Las propiedades mecánicas se refieren a la

respuesta de los materiales cuando son sometidos a la aplicación de esfuerzos. Esta respuesta puede ser deformación plástica si el esfuerzo excede el límite elástico, fractura si el esfuerzo excede la resistencia a la fractura o ningún cambio permanente en el material si el esfuerzo está por debajo del límite elástico.

Cada día se trata de extender la vida útil y las prestaciones de los sistemas mecánicos que se encuentran al servicio del hombre, aumentar su eficiencia y mejorar su rendimiento. En esta búsqueda por mejorar estas condiciones, tiene hoy en día mucha importancia la tecnología de los tratamientos superficiales y recubrimientos de capa fina, y esto ha llevado a reconocer el valor del estudio de superficies y el entendimiento de los mecanismos que allí se generan, ya que de éstos se derivan la mayoría de las fallas que ocurren por desgaste, corrosión, etc. Dado lo anterior resulta imprescindible caracterizar mecánica y tribológicamente los recubrimientos con el fin de mejorar sus propiedades y consecuentemente su desempeño en funcionamiento. Para optimizar determinadas propiedades de los recubrimientos, es necesario diseñar adecuadamente el proceso de depósito seleccionando parámetros indicados y para llevar a cabo esta tarea con eficacia se precisa caracterizar las propiedades de los recubrimientos obtenidos.

1.1. RECUBRIMIENTOS DUROS

Se entiende por recubrimientos duros aquellas películas delgadas con las que se recubren las superficies de muchas piezas de uso técnico con la finalidad de proporcionarles mayor dureza y mayor resistencia al desgaste. También los recubrimientos pueden aportar otras propiedades de gran importancia para aplicaciones específicas como pueden ser: disminuir el coeficiente de fricción, aumentar la resistencia a la corrosión, introducir propiedades ópticas especiales en la superficie o también producir colores y texturas con finalidad decorativa. En nuestros días, los recubrimientos más modernos son los llamados recubrimientos en capa fina: capas delgadas de uno o varios materiales con espesores pequeños, desde algunos nanómetros hasta unas pocas micras, y de alta calidad tanto en su composición como en su estructura. Su desarrollo fue retardado debido a las tecnologías avanzadas involucradas, tales como: tecnología de alta corriente y voltaje, tecnologías de control de proceso y electrónicas relacionadas, física y química de plasma y tecnología de vacío.

1.1.1. Procesos de depósito CVD y PVD

Los procesos de depósito pueden ser divididos en cuatro categorías: procesos de estado gaseoso, procesos de estado en solución, procesos de estado fundido o semi-fundido y procesos de estado sólido [Holmberg_1 p.7]. Sólo serán descritos los procesos de estado gaseoso, ya que los recubrimientos estudiados en esta tesis fueron obtenidos mediante procesos de este grupo. Los procesos de estado gaseoso cubren técnicas de ingeniería de superficies en las cuales el recubrimiento o el material empleado para el tratamiento pasa a través de una fase gaseosa o fase vapor antes de ser depositado sobre la superficie o modificarla. Los principales sub-grupos genéricos de estos procesos de recubrimiento son “Chemical Vapor Deposition” (CVD) y “Physical Vapor Deposition” (PVD). El CVD utiliza gases reactivos como la fuente de especies para el recubrimiento, mientras que en el PVD las especies para formar el recubrimiento son evaporadas o atomizadas desde un sólido dentro de la cámara. Estos métodos son de considerable interés por varias razones, una es porque ellos permiten el depósito de películas cerámicas puras.

Los gases del proceso CVD básico contienen compuestos volátiles del elemento o elementos a ser depositados y son introducidos en un reactor, generalmente a una temperatura elevada, donde reaccionan y se depositan sobre el sustrato para formar un recubrimiento. También hay procesos CVD asistidos, así como a través del uso del láser o de haces de electrones o por bombardeo iónico de las películas que crecen. Esta técnica permite producir recubrimientos bien adheridos, uniformes y densos.

El depósito físico en fase gaseosa (PVD) involucra la atomización o vaporización de un material desde una fuente sólida y el depósito desde ese material sobre un sustrato para formar el recubrimiento. Los recubrimientos depositados por métodos físicos en fase gaseosa conducen a un crecimiento lento pero muy bien controlado de los materiales que constituyen la película sobre el sustrato. En algunas situaciones el PVD requiere de algún medio para aumentar la energía de las especies del recubrimiento. Esta energía típicamente se incrementa ionizando y acelerando los iones hacia la película en crecimiento, lo cual se puede lograr utilizando una fuente de haz de iones o excitando un plasma alrededor del sustrato.

Una variación de los métodos PVD es, en los últimos años, el depósito físico en fase gaseosa asistido por plasma (PAPVD) que ha empezado a ser un método típico para depositar recubrimientos tribológicos. Debido a que recientemente se ha logrado entender bien el proceso PAPVD en un nivel fundamental, se han introducido las modificaciones necesarias para proveer beneficios como: buena adhesión, control de la estructura y depósito a bajas temperaturas. Las ventajas del proceso PAPVD incluyen la posibilidad de depositar compuestos de aleaciones, estructuras y composiciones multicapa, y la capacidad de variar las características del recubrimiento continuamente a través de la película, dando el concepto de un recubrimiento graduado funcionalmente. Los desarrollos que han permitido estas mejoras han sido muchos y variados lo cual ha producido una proliferación de técnicas.

Un mecanismo importante en la formación de los recubrimientos es el bombardeo iónico de la muestra durante el depósito. Este mecanismo involucra un proceso de transferencia de momento, en el cual los átomos que bombardean desplazan otros átomos de la superficie y estos salen desprendidos (pulverización). Esto es importante por tres razones principales: primero que permite hacer una limpieza de la superficie de especies indeseadas antes de depositar el recubrimiento, segundo permite la formación de una capa de adhesión entre el sustrato y el recubrimiento, y tercero el mecanismo de pulverización es responsable de la continua redistribución de átomos durante el crecimiento de la película, lo cual permite efectos como una posible selección de la fase cristalina óptima del material depositado y también una densificación del recubrimiento superficial.

Los métodos físicos de depósito en fase gaseosa son diversos y los distintos ejemplos de recubrimientos estudiados en esta tesis han sido obtenidos mediante dos de los métodos más utilizados en la industria moderna de recubrimientos: la pulverización catódica magnetrón “magnetron sputtering” y la evaporación por arco catódico “cathodic arc evaporation” (CAE). En ambos métodos el material de partida es un sólido, generalmente un metal puro, que se evapora en un reactor a baja presión, y se deposita sobre las piezas a recubrir, en la atmósfera de gas a baja presión del reactor están contenidos los gases reactivos que proporcionan los elementos químicos necesarios para formar el recubrimiento en su composición requerida.

1.1.2. Aplicaciones de los recubrimientos duros

Las aplicaciones de los recubrimientos duros en capa fina resultan imprescindibles hoy en día en una gran cantidad de áreas tecnológicas y científicas. Algunas de las más significativas son:

- Herramientas de corte de alta velocidad.
- Matrices de embutición y de conformado para metales tenaces.
- Moldes para la inyección de metales semifundidos.
- Moldes para la inyección de plásticos con cargas abrasivas.
- Piezas sometidas a deslizamiento o rodadura en seco.
- Superficies sometidas a deslizamiento a gran velocidad (discos duros).
- Cerámica decorativa destinada a usos con gran desgaste.

Los materiales que constituyen los recubrimientos duros pueden ser de composición metálica o mejor cerámica, entendiéndose aquí por composición cerámica las distintas fases de los óxidos, nitruros o carburos de metales de transición y también de aluminio, boro y silicio. Todos estos compuestos presentan, en mayor o menor medida, durezas elevadas combinadas con estabilidad térmica, química y resistencia a la corrosión. Los recubrimientos duros en capa delgada pueden estar constituidos por una sola monocapa o bien tener una estructura multicapa para combinar propiedades de dos materiales distintos, o también para crear propiedades específicas de la estructura multicapa, especialmente cuando ésta tiene dimensiones de período en la escala nanométrica. En la mayoría de los casos las estructuras, incluso en los recubrimientos monocapa, incluyen una o varias capas intermedias para aumentar la adhesión o reducir tensiones residuales. A lo largo del desarrollo de este trabajo se utilizará la palabra “recubrimiento” para referirse al conjunto de todas las películas depositadas sobre un mismo sustrato (que conforman una muestra), en caso contrario se indicará la película específica a que se haga referencia. Por otro lado, los términos “capa” y “película” se utilizan en esta tesis como sinónimos, el uso de un término o del otro no implica diferencia alguna.

1.1.2.1. Carburos de cromo (CrC)

El cromo y el carbono se pueden combinar para formar diferentes carburos, los cuales poseen alta dureza, resistencia y estabilidad química. Los carburos de cromo se conocen en tres estructuras cristalinas: el Cr_{23}C_6 en el sistema cúbico, Cr_7C_3 y Cr_3C_2 en el sistema ortorrómbico, ésta última estructura posee las mejores propiedades mecánicas, en cuanto a dureza. Los carburos de cromo se pueden emplear como recubrimientos resistentes al desgaste y recubrimientos protectores en ambientes corrosivos, lo que hace que sean considerados como un posible reemplazo para los recubrimientos convencionales como el cromo duro electroquímico en la protección de moldes [Wang]. Estos recubrimientos son útiles para aplicaciones de alta temperatura, para conformado y herramientas de forja, sellos y válvulas para turbinas [Kunrath, Paul]. También, los carburos de cromo en forma de polvo cristalino se usan como refuerzo para materiales compuestos en volumen y en recubrimientos de capas gruesas depositadas por la técnica de proyección térmica [Guilemany]. A pesar del interés de estos materiales, aún falta entender y conocer mejor sus propiedades.

En los últimos años, se han aumentado los esfuerzos para obtener recubrimientos de carburos de cromo de alta calidad, en capa fina, mediante técnicas de depósito en fase vapor (PVD) “Physical Vapor Deposition” usando pulverización catódica reactiva, evaporación por arco catódico y depósito por laser pulsado [Agarwal, Wang, Suda, Zhang_1]. Los carburos de cromo con exceso de carbono se han estudiado también para sustituir al carbono amorfo (Diamond-Like-Carbon, DLC) como recubrimientos antifricción [Chiu, Chang, Wang].

Los recubrimientos multicapa de Cr/CrN con períodos de espesores nanométricos se han vuelto tema de investigación porque mejoran las propiedades mecánicas de los recubrimientos debido al aumento de su dureza al mejorar la resistencia a la propagación de grietas y por la relajación de las tensiones del recubrimiento [Berger, Martínez_1]. Los recubrimientos multicapa también pueden mejorar las propiedades tribológicas del recubrimiento, al aumentar la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato [Holmberg_1, Wiklund_1, Bull_1].

1.1.2.2. Nitruros de cromo aluminio (CrAlN)

Desde la introducción de recubrimientos comerciales preparados por depósito en fase vapor a inicios de los 80s, ha crecido rápidamente la aplicación industrial de los recubrimientos de TiN. Estos recubrimientos convencionales de TiN son usados para herramientas de maquinaria y han dominado el mercado. Posteriormente, los recubrimientos cerámicos de CrN, han atraído atención debido a que han mostrado superar a los recubrimientos de TiN por sus menores coeficientes de fricción y mayores valores de dureza. Por tanto, en la actualidad se encuentran en el mercado herramientas con este tipo de recubrimientos. Hoy día se busca nuevos recubrimientos que superen las propiedades de los recubrimientos convencionales de CrN, en esta búsqueda, una posibilidad que se está explorando es el estudio de materiales ternarios.

La adición de segundos metales a nitruros binarios permite la obtención de nitruros ternarios así como: $Ti_{1-x}Al_xN$, $Cr_{1-x}Al_xN$, $Ti_{1-x}Zr_xN$ con durezas más altas y mejores propiedades de resistencia a la oxidación, al desgaste y a la corrosión [Kimura_1]. Estudios realizados sobre recubrimientos de CrAlN muestran que este material mejora la resistencia a la temperatura de los recubrimientos de CrN. Las películas de $Cr_{1-x}Al_xN$ se pueden obtener en un amplio rango de composiciones debido a la alta solubilidad del AlN en CrN [Makino]. Se ha encontrado que la estructura cristalina de estos recubrimientos cambia desde el tipo-NaCl al tipo-wurtzita para contenidos de Al de $x > 0.6-0.7$ [Kimura_1].

Para condiciones de depósito optimizadas, las películas de CrAlN han mostrado valores de dureza muy altos, alrededor de 35 GPa [Brizuela]. Los recubrimientos de CrAlN pueden mostrar también coeficientes de fricción más bajos que los recubrimientos de CrN [Brizuela]. Debido a la formación de óxidos complejos de aluminio y cromo en las películas de CrAlN superan las de CrN en su resistencia al desgaste a temperaturas elevadas. Los recubrimientos de CrAlN se pueden obtener, en capa fina, por diferentes técnicas PVD como pulverización catódica, AIP “Arco Ion Plating” y evaporación por arco catódico, de acuerdo a los estudios reportados en la literatura [Banakh, Vetter, Uchida, Kimura_1, Brizuela, Lugscheider_1, Lugscheider_2, Schramm, Lee, Okumiya, Kimura_1, Scherrer].

1.2 TRIBOLOGÍA

Las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros modernos son, en general, muy importantes en sus aplicaciones y usualmente son muy diferentes de las propiedades tribológicas de los materiales macizos que forman las piezas recubiertas. También son bastante distintos los procedimientos utilizados para la caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros en capa fina cuando se comparan con los procedimientos de caracterización clásicos empleados en la ingeniería metalúrgica convencional.

1.2.1 Definición

La palabra tribología es derivada de la palabra griega “tribos” que significa frotamiento, por tanto la traducción literal podría ser “la ciencia del frotamiento”. Los diccionarios definen tribología como la ciencia y la tecnología de superficies interactuando en movimiento relativo y prácticas relacionadas. La tribología estudia condiciones de operación aplicadas a problemas de gran significado económico, es decir, fiabilidad, mantenimiento, y desgaste de equipo técnico, en el rango de dispositivos desde naves espaciales hasta del hogar. Las interacciones superficiales en una interfase tribológica son altamente complejas, y su entendimiento requiere conocimiento de varias disciplinas incluyendo física, química, matemáticas aplicadas, mecánica de sólidos, mecánica de fluidos, termodinámica, transferencia de calor, lubricación, diseño de máquinas, entre otras.

La tribología estudió, casi en exclusiva, los problemas relacionados con el deslizamiento lubricado porque éste ha sido hasta el presente el único que ha permitido aplicaciones tecnológicas prácticas.

El rápido desarrollo de la tribología sin lubricación se debe a la aparición de los recubrimientos duros en los últimos años y ésta se debe en gran parte a la disponibilidad de procesos para hacer recubrimientos, PVD y CVD, con los cuales se pueden lograr propiedades que antes eran inalcanzables. Aunque los principios fundamentales de la mayoría de estos procesos han sido conocidos desde varios años atrás, los requerimientos para la explotación a escala industrial sólo se han podido satisfacer en los últimos años.

La importancia de la investigación del contacto de una aspereza nanométrica en estudios de tribología fundamental ha sido ampliamente reconocida. La proliferación de microscopias basadas en punta (el microscopio túnel de barrido y el microscopio de fuerzas atómicas) y las técnicas informáticas para simular interacciones superficie-punta y propiedades interfaciales, han permitido investigaciones sistemáticas de problemas interfaciales con alta resolución. Estos avances han permitido el desarrollo del nuevo campo de microtribología, nanotribología, tribología molecular o tribología a escala atómica. En macrotribología o tribología convencional, las pruebas de fricción son conducidas sobre componentes de masa relativamente grande bajo condiciones de alta carga. En estas pruebas, el desgaste es inevitable y las propiedades del volumen de los componentes en contacto dominan el desempeño tribológico. En micro y nanotribología, al menos uno de los dos componentes en contacto tiene masa muy pequeña y las pruebas son realizadas bajo condiciones de carga muy baja, en estas condiciones, el desgaste es nulo o mínimo y las propiedades superficiales dominan el desempeño tribológico.

Aunque los estudios micro/nanotribológicos son críticos para estudiar dispositivos de tamaño micro y ciertas nanoestructuras, estos estudios son también considerados para el entendimiento fundamental del fenómeno interfacial en macroestructuras para proveer un puente entre la ciencia fundamental y la ingeniería. El crecimiento industrial de la sociedad da origen a la necesidad de reducir o controlar la fricción y el desgaste por varias razones, aumentar la vida útil de la maquinaria, hacer motores más eficientes, conservar las fuentes de energía y mejorar la seguridad de funcionamiento.

Actualmente, existe un considerable conocimiento teórico acerca de las propiedades mecánicas y tribológicas de superficies recubiertas y hay un consenso muy general de los mecanismos físicos y químicos básicos que ocurren.

En el caso de las pruebas tribológicas experimentales no están claras del todo, las contribuciones de los parámetros de prueba sobre cada caso particular, debido a la complejidad de los mecanismos en los contactos tribológicos. Por tanto, aún se está lejos de la situación donde el coeficiente de fricción o la tasa de desgaste, se puedan predecir con certeza para las condiciones de un contacto particular en base únicamente a

análisis teóricos. Una indicación de esto, puede ser encontrada en numerosos artículos publicados que describen medidas experimentales de propiedades de fricción y desgaste de recubrimientos, entre los cuales es difícil comparar el desempeño de un recubrimiento determinado, debido a que las medidas son efectuadas con diferentes tipos de aparatos, diferentes geometrías de contacto, diferentes parámetros de prueba y en diferentes ambientes.

Cuando dos superficies nominalmente planas son colocadas en contacto, la rugosidad superficial causa muchos puntos de contacto discreto, figura 1.1. La suma de las áreas de todos los puntos en contacto constituye el área **real** de contacto o simplemente el área de contacto, y para la mayoría de los materiales ésta será sólo una pequeña fracción del área **aparente** (nominal) de contacto, la cual ocurriría si las superficies fueran perfectamente lisas. El área real de contacto es una función de la textura superficial, propiedades del material y las condiciones de carga.

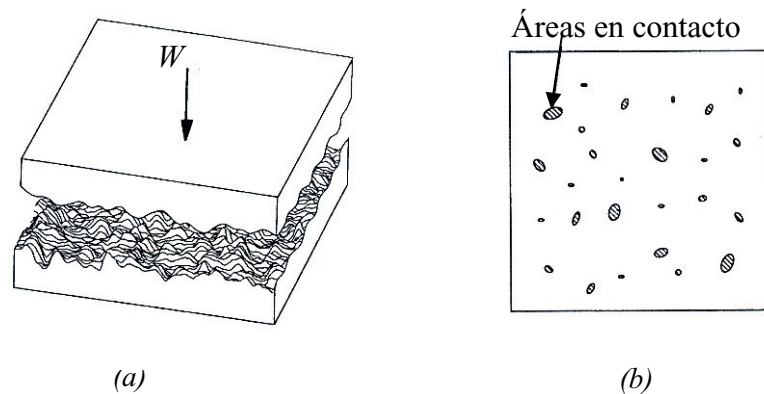


Figura 1.1- Esquema de (a) dos superficies rugosas en contacto y (b) áreas de contacto correspondientes.

Inicialmente el contacto entre dos superficies ocurrirá en pocos puntos que soportan la carga normal W , cuando la carga normal es aumentada, el número de asperezas en contacto aumenta y el área de los contactos crece también para soportar la carga aumentada. En la región de los puntos de contacto ocurre deformación, estableciendo tensiones que son opuestas a la carga aplicada. El modo de la deformación superficial puede ser elástico, plástico, o bien viscoelástico. Las tensiones

locales en los puntos de contacto son mucho más altas que las tensiones nominales calculadas según el área nominal de contacto. Aunque las tensiones nominales pueden estar en el rango elástico, las tensiones locales pueden exceder el límite elástico y el contacto cederá plásticamente.

Las propiedades tribológicas que se estudian en este trabajo son la fricción y el desgaste, ambos fenómenos referidos al deslizamiento en seco, sin lubricación, que en la práctica solamente es realizable cuando los pares en deslizamiento están formados por cuerpos sólidos.

1.2.2. Fricción

La fricción se define como la resistencia al movimiento que es experimentada durante el deslizamiento, cuando un cuerpo se mueve tangencialmente sobre otro con el cual está en contacto. La fuerza tangencial resistiva, la cual actúa en una dirección directamente opuesta a la dirección del movimiento, es llamada fuerza de fricción F , figura 1.2.

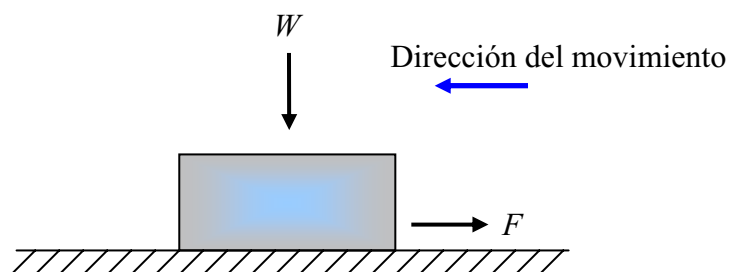


Figura 1.2- Diagrama de cuerpo libre que ilustra el deslizamiento de un cuerpo libre sobre una superficie.

Si dos cuerpos se colocan en contacto, el valor de la fuerza tangencial que es requerido para iniciar el movimiento es la fuerza de fricción estática F_s . La fuerza tangencial requerida para mantener el movimiento relativo es conocida como la fuerza de fricción cinética o dinámica, F_k . La fuerza de fricción estática es mayor o igual a la fuerza de fricción cinética. La fricción no es una propiedad del material, es una respuesta del sistema.

1.2.2.1. Leyes de la fricción

Existen dos leyes básicas de fricción que se cumplen en un amplio rango de aplicaciones. Estas leyes son conocidas como leyes de Amontons, después de que el físico francés Guillaume Amontons las redescubrió en 1699; Leonardo da Vinci, sin embargo, fue el primero en introducir el concepto de coeficiente de fricción como la relación entre la fuerza de fricción y la carga normal, pero sus cuadernos permanecieron sin publicar 200 años [Bhushan p.346, Adamson p.460]. La descripción de estas leyes inicia con:

$$F = \mu W \quad (1.1)$$

Donde F es la fuerza de fricción, W es la carga normal sobre el contacto y μ es una constante conocida como el coeficiente de fricción estático (μ_s) o coeficiente de fricción cinético (μ_k) que es independiente de la carga normal. En el caso de la fuerza de fricción estática es posible expresar esta ley en términos de ángulo de reposo límite θ definido por:

$$\mu_s = \tan \theta \quad (1.2)$$

En esta ecuación, θ es el ángulo tal que un cuerpo de algún peso, colocado sobre un plano inclinado a un ángulo menor que θ desde la horizontal permanecerá estacionario mientras que si se aumenta la inclinación del ángulo a θ , el cuerpo empezará a deslizar hacia abajo, como lo muestra la figura 1.3. Estas consideraciones se cumplen igualmente para los casos de fricción sin y con lubricación. El coeficiente de fricción sin lubricación puede variar en un amplio rango, desde valores muy pequeños de 0.02 a valores tan grandes como 10 o incluso mayores en el caso de metales blandos y limpios deslizando contra ellos mismos en vacío [Bhushan p.346].

La segunda ley plantea que la fuerza de fricción (o coeficiente de fricción) es independiente del área aparente de contacto entre los cuerpos en contacto, (pero no del área real de contacto) por este motivo un paralelepípedo de cualquier peso sufrirá la misma fuerza de fricción apoyado sobre cualquiera de sus caras.

A estas dos leyes se añade una tercera ley, que es con frecuencia atribuida a Coulomb (1785) [Bhushan p.346]. Esta ley estipula que la fuerza de fricción cinética (o

coeficiente de fricción) es independiente de la velocidad de deslizamiento una vez el movimiento empieza.

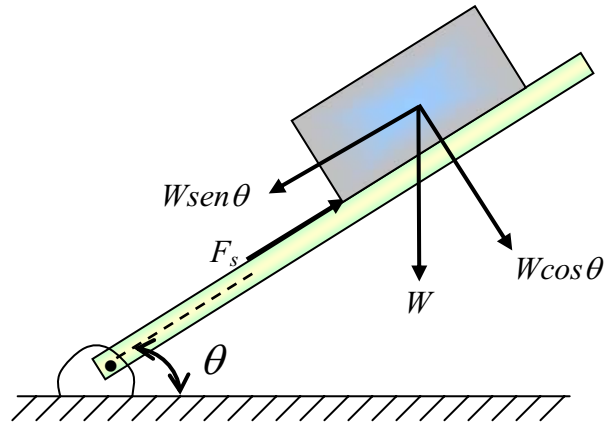


Figura 1.3- Diagrama de equilibrio para un cuerpo sobre un plano inclinado con fricción estática.

El coeficiente de fricción puede ser muy bajo para superficies muy lisas o a cargas por debajo del rango micro a nanonewton, por ejemplo el coeficiente de fricción de SiO_2 recubriendo Si (111) contra diamante inicia en 0.05 y empieza a aumentar por encima de cierta carga crítica. La deformación totalmente elástica y la carencia de contribuciones debidas al desgaste son las responsables de la baja fricción a cargas por debajo de la carga crítica. Es importante enfatizar que μ en general es una constante independiente de la velocidad de deslizamiento pero su valor depende ciertamente de las condiciones de operación (temperatura, humedad, presión ambiental). Si dos superficies sólidas están limpias y sin capas de óxidos pueden presentar una alta fricción en contacto, mientras que si estas superficies se encuentran contaminadas el valor de la fricción en general es menor. Algunos pares de materiales pueden mostrar una cierta dependencia de los coeficientes de fricción estático y cinético con la carga normal, la velocidad de deslizamiento y el área aparente.

1.2.2.2. Mecanismos de fricción en deslizamiento

Respecto a los mecanismos básicos de fricción en deslizamiento, el antiguo modelo de Coulomb que pretendía explicar la fricción por la interacción puramente cinética del movimiento microscópico entre las superficies fue abandonado, desde que

se conoce la fricción como un proceso que incluye mecanismos de disipación de energía. Bowden y Tabor (1950) propusieron que para materiales dúctiles en deslizamiento, en los puntos de contacto individual (puntas de las asperezas) se generan altas presiones que causan soldadura local y las soldaduras formadas son cortadas subsecuentemente por deslizamiento relativo de las superficies, figura 1.4, a esto se le conoce como el mecanismo de adhesión. La rotura ocurre en las regiones más débiles en cualquier parte de la interfase o en uno de los cuerpos unidos. Después de romper los contactos existentes, se forman nuevos contactos. Debido a que la adhesión ocurre a partir de fuerzas moleculares entre las superficies, las fuerzas adhesivas son de la misma naturaleza e intensidad que las fuerzas que existen entre las moléculas del material en volumen.

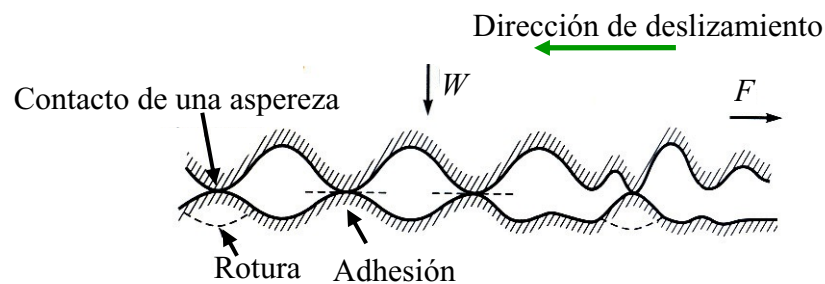


Figura 1.4- Esquema del mecanismo de fricción por adhesión durante el deslizamiento de dos superficies rugosas en contacto.

Durante el deslizamiento de una superficie respecto a otra, pueden ocurrir interacciones que generan puntos de adhesión entre los dos cuerpos, cuando ocurre un proceso de corte entre estos puntos de adhesión se pueden generar fragmentos de los materiales en contacto, los cuales contribuyen a aumentar la fricción entre las superficies. Cuando la fricción está dominada por la presencia de fragmentos sueltos entre las dos superficies, a este mecanismo se le conoce como fricción por impurezas abrasivas, figura 1.5. Bajo este mecanismo, la fuerza de fricción depende de la resistencia al corte de los materiales. En el caso de fricción entre materiales con elevado desgaste, los fragmentos desprendidos pueden intervenir en el deslizamiento actuando

como abrasivos, en este caso las superficies se destruyen rápidamente y los coeficientes de fricción son muy elevados e inestables.

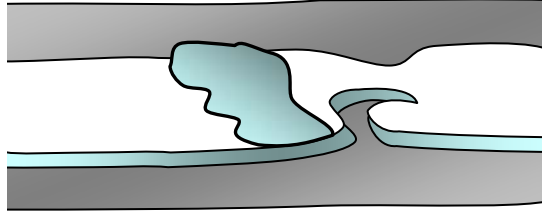


Figura 1.5- Esquema de la fricción causada por impurezas abrasivas.

El mecanismo de fricción en deslizamiento por deformación se basa en la interacción micro o macroscópica que puede ocurrir durante el deslizamiento de una superficie respecto a otra, donde las asperezas del material más duro aran surcos en la superficie del más blando causando deformación plástica, esta interacción también puede resultar en fractura, rotura o fragmentación, figura 1.6. El arado no sólo aumenta la fuerza de fricción, sino que también crea partículas de desgaste, las cuales aumentan la fricción y el desgaste.

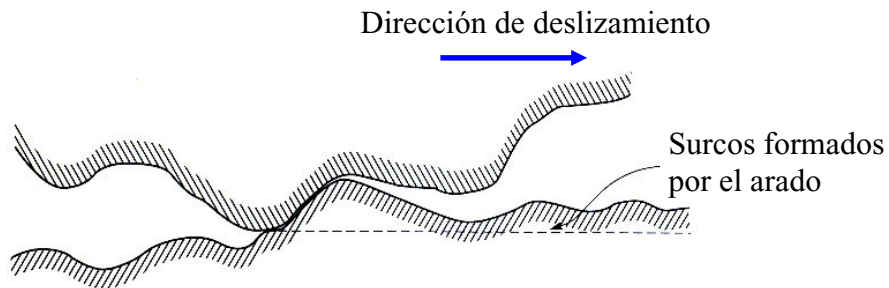


Figura 1.6- Esquema del mecanismo de fricción en deslizamiento por deformación.

Si las asperezas de una superficie más dura que otra pueden ejercer una acción de arado sobre la superficie blanda vía deformación plástica, se requiere energía para esta deformación. Esta teoría es ampliamente aceptada para la fricción de metales y cerámicos. En la fricción de metales y cerámicos, si se asume que hay una influencia despreciable entre los procesos de deformación y de adhesión durante el deslizamiento, éstos se pueden sumar y la fuerza de fricción total F_f es igual a la suma de las fuerzas

necesarias para cortar juntas adheridas F_a , y las necesarias para suministrar la energía de deformación F_d . Por tanto, se puede escribir,

$$F_i = F_a + F_d \quad (1.3)$$

En ambas teorías de adhesión y deformación, hay deformación local y la magnitud de la fricción es influenciada por las propiedades físicas y químicas de las superficies que interactúan. Para materiales frágiles, se debe considerar los contactos de fractura, adhesivos, la deformación frágil y la resistencia a la fractura del material.

La fuerza de fricción por adhesión F_a será igual al área real de contacto A_r (área de contacto de las asperezas adheridas) multiplicada por la tenacidad de cizalla del material más débil τ_a

$$F_a = A_r \tau_a \quad (1.4)$$

el coeficiente de fricción por adhesión para un contacto sin lubricación será

$$\mu_a = \frac{F_a}{W} = \frac{A_r \tau_a}{W} = \frac{\tau_a}{P_r} \quad (1.5)$$

donde P_r es la presión real media (presión que soportan las asperezas aplastadas). Teniendo en cuenta que el material es dúctil esta presión coincide numéricamente con la dureza H del material más blando del par, la ecuación 1.5 se transforma en

$$\mu_a = \frac{\tau_a}{H} \quad (1.6)$$

El τ_a es propiamente la tenacidad de cizalla de las asperezas adheridas, pero seguramente no difiere mucho de la tenacidad de cizalla del material en volumen. Para materiales dúctiles en particular para metales τ_a es aproximadamente igual a 1/5 de su dureza

$$H \approx 5\tau_a \quad (1.7)$$

como consecuencia se deduce que:

$$\mu_a \approx \frac{1}{5} \quad (1.8)$$

La fuerza asociada a las asperezas que se deforman F_d en vez de romper, será análoga a ésta F_a , solamente que cambiando el valor del coeficiente τ_a por tanto:

$$\mu_a \geq \frac{1}{5} \quad (1.9)$$

Estas consideraciones serían adecuadas para la fricción entre dos materiales dúctiles pero en el caso de los recubrimientos duros, la mayoría de los pares en contacto se pueden considerar materiales frágiles. Para estos materiales la deformación de las asperezas probablemente no tiene lugar y la fractura de las asperezas tiene lugar ciertamente pero obedeciendo a unas leyes distintas a las consideradas en la ecuación 1.4. Una ecuación que describiera correctamente la fuerza de fricción debida a la fractura de asperezas en contacto en pares de materiales frágiles tendría que tener en cuenta la tenacidad de fractura en el lugar de la tenacidad de cizalla. Esto conduce a unas previsiones para los coeficientes de fricción en este último caso en las que éste no es independiente de la rugosidad ni de la dureza de los materiales en contacto.

1.2.2.3. Caracterización de la fricción en deslizamiento sin lubricación

Para la caracterización de la fricción se utilizan diferentes técnicas todas ellas basadas en producir el deslizamiento a lo largo de una pista, aplicar una carga normal, y medir la fuerza tangencial de fricción. Para los ensayos de fricción sin lubricación los equipos más utilizados son los basados en punta sobre disco giratorio “pin-on-disk” y bola sobre disco giratorio “ball-on-disk”. En estos equipos la muestra es plana y está sujeta en un portamuestras que gira a velocidad constante, el contracuerpo puede ser una bola fija que se apoya sobre la muestra y describe un círculo de diámetro fijo, el ensayo tiene lugar pues sobre una pista de deslizamiento de forma circular. El contracuerpo pasa muchas veces por el mismo sitio. A lo largo del ensayo, la carga normal y la velocidad se mantienen constantes, mientras que la fuerza tangencial de fricción se mide constantemente con un sensor y se registra a lo largo del tiempo y de las múltiples vueltas.

Dado que los ensayos sin lubricación se efectúan en general sobre pares de fricción disímiles, el material de la bola se escoge entre los disponibles, por ejemplo, acero u otros metales, cerámicas (Al_2O_3) y cermets (WC-Co). El material de la muestra

plana admite más variedad tanto si es una muestra maciza como si es un recubrimiento sobre la muestra.

Los equipos de ensayo de bola sobre disco acostumbran a trabajar con humedad controlada y en algunos casos con temperatura de la muestra variable. Estos equipos también pueden admitir ensayos de fricción con lubricación sumergiendo la muestra y la bola dentro del líquido lubricante.

El registro de la fuerza de fricción se efectúa y se representa el coeficiente de fricción a lo largo del tiempo como el cociente de la fuerza de fricción dividido por la carga normal. Estos registros muestran la evolución del coeficiente de fricción a lo largo de todo el ensayo.

Durante el deslizamiento sin lubricación ocurren transiciones en los mecanismos de fricción y ocurren cambios en las condiciones de acoplamiento de las superficies. La figura 1.7 muestra una curva típica obtenida en un ensayo de fricción. Durante un primer período llamado tiempo de ajuste inicial (I) “initial setting time”, el coeficiente de fricción acostumbra a variar ampliamente bien creciendo o bien disminuyendo. En este período pueden ocurrir distintos fenómenos: que las asperezas sean deformadas o bien desgastadas por lo que las superficies se pueden acoplar mejor, que las películas superficiales iniciales se desgasten (óxidos, contaminantes, etc.) o que se formen nuevas películas estables. Después del tiempo de ajuste inicial la fuerza de fricción generalmente se estabiliza (II). El valor medio de la fricción medida durante el período estable (II) se considera como el coeficiente de fricción del par ensayado. Dado que se trata de un ensayo de fricción de múltiples pasadas, el estado de la pista de deslizamiento en la muestra puede degenerar y después de un largo período estable puede ocurrir un aumento abrupto de la fricción, en general catastrófico (III). Después de este cambio abrupto el coeficiente de fricción se puede volver a estabilizar (IV), presentando fluctuaciones debido a las partículas de desgaste presentes en el par tribológico. El tiempo de ajuste inicial es crítico para una vida larga del par de fricción, un período de ajuste inicial incorrecto puede resultar en serios daños y falla prematura.

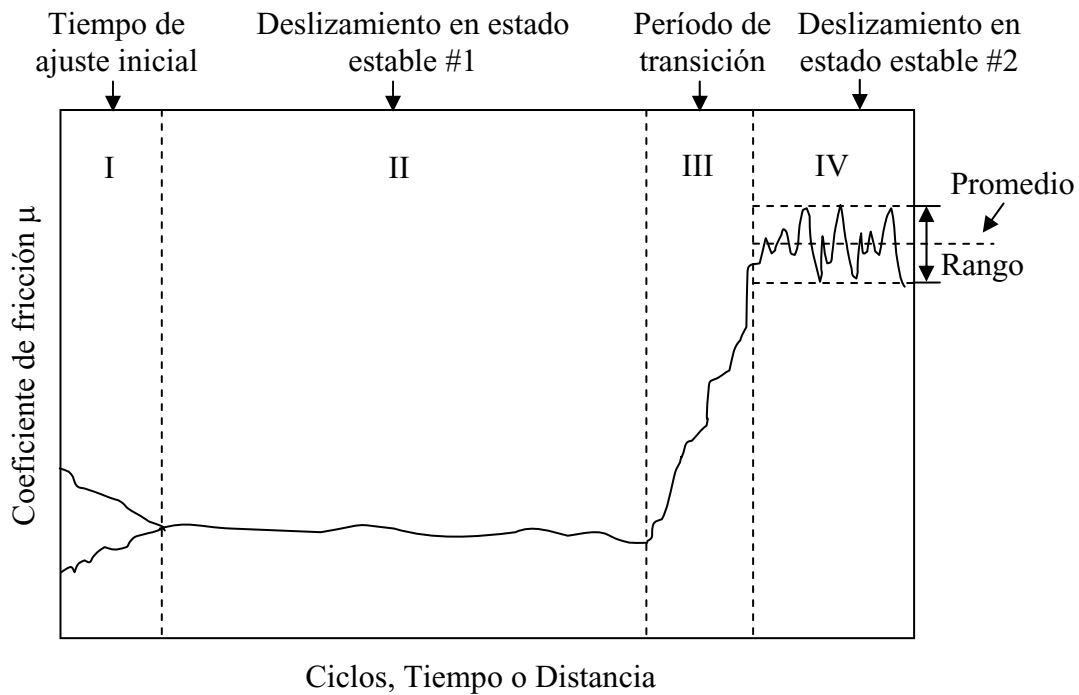


Figura 1.7- Curva típica del coeficiente de fricción μ en función de los ciclos, el tiempo o la distancia recorrida.

El rango de valores de coeficientes de fricción sin lubricación es muy amplio. La tabla 1.1 muestra los coeficientes de fricción de varios pares de materiales con aplicaciones técnicas, los cuales han sido medidos en sistemas de bola sobre disco a condiciones ambientales de temperatura y humedad, bajo diferentes condiciones de carga, velocidad y diámetro de huella. Hay pares de los que reportamos no un valor sino un rango de coeficientes de fricción debido a que estos valores han sido una recopilación de la literatura y tanto las condiciones de depósito de los recubrimientos, como las condiciones de prueba y los resultados encontrados son variados.

1.2.3. Desgaste

El desgaste es definido como el proceso de remoción de material de una superficie sólida, como un resultado del movimiento relativo de esta superficie respecto a otra en contacto. En el proceso continuado de desgaste, el material puede ser removido de la superficie y expulsado o puede resultar transferido a la otra superficie o también puede romperse y quedar atrapado dentro del contacto como una partícula libre de desgaste. En el caso de la transferencia de material desde una superficie a otra, la

pérdida de masa o volumen neto de la interfase sería cero, aunque una de las superficies sería desgastada. En un proceso de contacto tribológico la fuerza de fricción también está asociada a la evolución del desgaste, sin embargo, su relación no es bien entendida. Algunas veces se asume que interfases de alta fricción exhiben altas tasas de desgaste. Esto no es necesariamente verdad, por ejemplo, las interfases entre metales pulidos y polímeros exhiben baja fricción y simultáneamente alto desgaste, mientras que las interfaces entre materiales cerámicos exhiben moderada fricción pero muy bajo desgaste. Sin embargo, esto no es una regla general y hay contradicciones.

Materiales en contacto	Coefficiente de fricción μ
Cr-acero	0.68-0.88 [Holmberg_1 p.395]
Teflón-acero	0.04 [Roymech]
Vidrio-metal	0.7 [Carbide]
TiN-acero	0.6-0.7 [Holmberg_1 p.397, CSMInstruments]
TiAlN-CrN	0.7 [CSMInstruments]
(Ti, Al)N-acero	0.7-0.9 [Holmberg_1 p.399]
CrN-acero	0.6-0.8 [Holmberg_1 p.399]
Cr-Cr	0.41 [Carbide]
Ti (B, N)-acero	0.6-0.9 [Holmberg_1 p.399]
(Ti, Al)N- acero	0.37-0.74 [Holmberg_1 p.399]
TiC-acero	0.25 [Holmberg_1 p.401]
BC-acero	0.2-0.4 [Holmberg_1 p.401]
a-C-acero	0.14 [Holmberg_1 p.407]
a-C:H-acero	0.2-0.5 [Holmberg_1 p.407]
DLC-diamante	0.07 [Holmberg_1 p.407]
Acero-acero	0.74 [Roymech]
Hierro-hierro	1 [Carbide]
Diamante-metal	0.1-0.15 [Carbide]
WC-WC	0.2-0.25 [Carbide, Roymech]

Tabla 1.1- Coeficientes de fricción de pares típicos en un medio sin lubricación.

El desgaste puede ser bueno o malo. Ejemplos de desgaste deseado pueden ser escribiendo con un lápiz, puliendo piezas con abrasivos mediante un desgaste controlado. El desgaste es indeseado en casi todas las aplicaciones de maquinaria donde es importante mantener indefinidamente la forma de las piezas y su integridad superficial como ocurre en los ejes, cojinetes, retenes o engranajes.

El desgaste ocurre por mediación de fenómenos mecánicos y de fenómenos químicos. El desgaste por todos los mecanismos, excepto por fatiga mecánica ocurre mediante remoción gradual de material en numerosas porciones diminutas que pueden variar enormemente en su tamaño desde nivel atómico hasta micras. En varios casos, el desgaste puede ser iniciado por un mecanismo y puede avanzar por otros mecanismos distintos. En el proceso de desgaste se distinguen mecanismos principales que sólo tienen en común la remoción de material desde el roce de superficies. Los mecanismos más comunes son: adhesivo y abrasivo.

1.2.3.1. Desgaste adhesivo

En los puntos de contacto reales entre dos superficies en deslizamiento, puede ocurrir la adhesión instantáneamente entre las asperezas de cada superficie y con el movimiento, los contactos adheridos son cortados por el deslizamiento generando fragmentos. De forma similar como se describió el mecanismo de fricción por adhesión en el apartado 1.2.2.2. Los fragmentos resultantes pueden quedar adheridos y transferidos a la otra superficie o bien desprenderse y ser partículas de desgaste libres. El desgaste por adhesión también puede ocurrir átomo a átomo, resultando una huella de desgaste muy suave.

El volumen en un desgaste adhesivo Vol es generalmente proporcional a la carga aplicada W y a la distancia de deslizamiento x y usualmente es inversamente proporcional a la dureza H de la superficie que es desgastada, por tanto el volumen desgastado está dado por

$$Vol = \frac{kWx}{H} \quad (1.10)$$

donde k es un coeficiente de desgaste adimensional que depende de los materiales en contacto y su limpieza. Esta relación fue observada primero por Holm (1946) y Archard (1953) [Bhushan p.484].

El análisis de Archard para justificar la expresión 1.10 sugiere dos reglas sencillas de desgaste: que el volumen desgastado es independiente del área aparente A_a y que es directamente proporcional a la carga aplicada. Estas reglas son análogas a las leyes de Amontons de fricción. Además, el desgaste se mantiene constante al aumentar

la distancia de deslizamiento o el tiempo y es independiente de la velocidad de deslizamiento.

En los casos prácticos los contactos adhesivos cumplen la ecuación 1.10 de desgaste adhesivo con una k constante para un par de deslizamiento dado, entonces el volumen de material desgastado es inversamente proporcional a H , esta situación se da bastante bien con los pares metal-metal. Por otro lado también se observa y se puede justificar una dependencia del desgaste con el módulo elástico de los materiales y con su rugosidad en el sentido de que un mayor módulo elástico y una mayor rugosidad disminuyen el desgaste. Sin embargo, fuera de los contactos metal-metal, en el caso de materiales extremadamente duros y frágiles la resistencia a la fractura puede afectar mucho el desgaste y estas reglas no se cumplen. En muchas combinaciones de materiales, el desgaste para cargas muy elevadas deja de ser constante y puede aumentar linealmente con la carga (presión), o puede presentar abruptamente cualquier aumento o disminución para algunas cargas críticas. Esto puede ser explicado por la rotura o formación de capas de óxido o bien la introducción de nuevos mecanismos de desgaste inducidos por la presión. Según la ecuación 1.10 el desgaste es independiente de la velocidad de deslizamiento, sin embargo, en algunos casos se observa alguna dependencia para unas velocidades de deslizamiento críticas.

En varios de los recubrimientos duros estudiados en esta tesis se observó el mecanismo de desgaste adhesivo, el cual fue determinado a partir de las fotografías realizadas sobre las huellas en el microscopio óptico. Estas fotografías fueron realizadas después de haber retirado las partículas de desgaste que se formaron durante las pruebas y quedaron alrededor de la huella. La huella desgastada presentó una superficie continua y lisa sin manifestarse indicaciones de otro tipo de desgaste. Estos detalles se verán en el capítulo de propiedades tribológicas en varios ejemplos de los recubrimientos estudiados.

1.2.3.2. Desgaste abrasivo

Es el segundo mecanismo de desgaste. Este tipo de desgaste sucede cuando asperezas de una superficie dura o bien partículas libres duras deslizan sobre una superficie más blanda y producen daño en esta superficie por deformación plástica y fractura. Las dos situaciones del desgaste abrasivo son presentadas en la figura 1.8. En

el primer caso figura 1.8a, la superficie más dura de las dos que rozan (abrasión de un cuerpo sobre otro) produce abrasión en la superficie más blanda y en el segundo caso figura 1.8b, la parte dura es un tercer cuerpo, generalmente pequeñas partículas abrasivas atrapadas entre las dos superficies y lo suficientemente duras como para producir abrasión en una o ambas superficies del contacto (abrasión por tercer cuerpo). En algunos casos el mecanismo de desgaste puede ser adhesivo al inicio, con lo que se generan partículas de desgaste que quedan atrapadas en la interfase actuando como un tercer cuerpo de desgaste abrasivo.

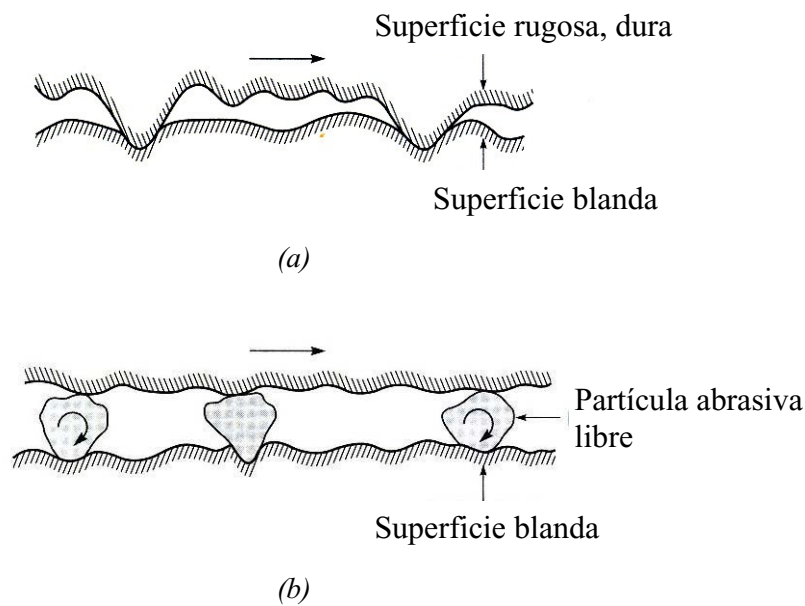


Figura 1.8- Ilustración de dos formas de desgaste abrasivo: (a) una superficie áspera y dura deslizando sobre una superficie más blanda y (b) partículas abrasivas libres (tercer cuerpo) atrapadas entre las superficies.

La mayoría de superficies metálicas y algunas cerámicas muestran clara evidencia de flujo plástico causado por abrasión durante el deslizamiento, el aspecto de la huella de desgaste tal como aparece en las fotografías realizadas en el microscopio óptico presenta trazas y también residuos de las partículas duras que han causado la abrasión. En el caso de materiales frágiles con baja resistencia a la fractura, el desgaste ocurre por fractura en vez de flujo plástico, en estos casos, el surco desgastado presenta un significativo agrietamiento.

De forma similar a la ecuación deducida por Archard para el desgaste adhesivo, el desgaste abrasivo de contactos plásticos se puede cuantificar de acuerdo a la expresión

$$Vol = \frac{k_{abr} Ws}{H} \quad (1.11)$$

Donde k_{abr} es un coeficiente de desgaste adimensional que puede incluir los efectos de distribución geométrica de las asperezas, W es la carga normal aplicada, s es la longitud de la traza de abrasión y H es la dureza del material más blando [Bhushan p.500].

En varios de los recubrimientos duros estudiados en esta tesis se observó el mecanismo de desgaste por abrasión, durante los ensayos de deslizamiento de bola sobre disco. Se observaron ejemplos de desgaste abrasivo tipo flujo. Este mecanismo se pone de manifiesto al observar las fotografías realizadas sobre las huellas en el microscopio óptico, la huella desgastada presentó una superficie llena de arados longitudinales y marcas residuales de las partículas abrasivas generadas durante el ensayo. Además, se realizaron también pruebas específicas de desgaste abrasivo, utilizando pasta de diamante como medio abrasivo, en estos ensayos se producen huellas de desgaste con perfiles muy regulares y aspecto suave, que permiten ser medidos con poca dispersión. Estos casos prácticos se verán en el capítulo de propiedades tribológicas. La tabla 1.2 muestra algunos ejemplos típicos de abrasivos en polvo utilizados para desarrollar pruebas de desgaste por abrasión.

Material abrasivo	Dureza (GPa)
Diamante	80
Nitrato de boro cúbico	40
Carburo de silicio	25
Alúmina	21
Cuarzo	8
Óxido de magnesio	8

Tabla 1.2- Durezas típicas de abrasivos comúnmente usados.

Aparte de los mecanismos de desgaste por adhesión y abrasión, se dan también otros tipos de desgaste en circunstancias específicas, que pueden esquematizarse en:

desgaste por fatiga, desgaste por impacto, desgaste químico, desgaste por cavitación y desgaste por vibraciones.

1.2.3.3. Desgaste por fatiga

La **fatiga** en la superficie y subsuperficie se observa durante deslizamiento y apisonamiento repetido. Los repetidos ciclos de carga y descarga a los cuales los materiales son expuestos pueden inducir la formación de grietas superficiales y sub-superficiales, que eventualmente, después de un número crítico de ciclos resultarán en la rotura de la superficie con la formación de grandes fragmentos, dejando grandes hoyos en la superficie (fig. 1.9). Antes de este punto crítico el desgaste del material es despreciable, lo que no sucede con el desgaste causado por un mecanismo adhesivo o abrasivo, donde el desgaste causa un deterioro gradual del material desde el inicio del proceso. Por tanto, la cantidad de material removido debido a la fatiga no es un parámetro útil. Mucho más relevante es la vida útil en términos del número de revoluciones o ciclos de trabajo antes de que ocurra la falla por fatiga.

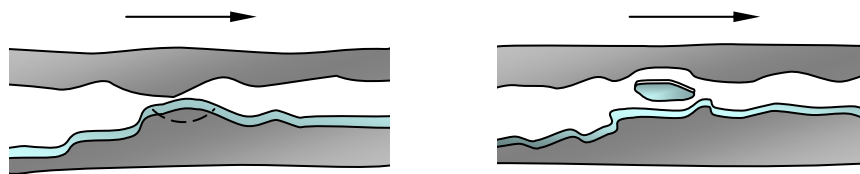


Figura 1.9- Ilustración del desgaste por fatiga entre dos superficies en deslizamiento.

1.2.3.4. Desgaste por impacto

El desgaste por **impacto** comprende dos amplios tipos de fenómenos de desgaste: el **erosivo** (partículas al azar) y el **percusivo** (impactos repetidos en un punto). La erosión puede ocurrir por chorros y flujos de partículas sólidas pequeñas transportadas por un fluido, en general aire o agua, o también por gotas líquidas. La percusión ocurre por impactos repetidos de cuerpos sólidos de tamaño mayor. La figura 1.10 muestra el mecanismo de erosión causado por el choque de partículas sólidas. Esto es una forma de abrasión, que generalmente se trata diferente porque la presión del contacto crece con la energía cinética del flujo de partículas en un chorro de aire o líquido cuando encuentra la superficie. La velocidad de las partículas, el ángulo

de impacto y el tamaño medio de las partículas de abrasivo dan una medida de la energía cinética de las partículas que chocan.

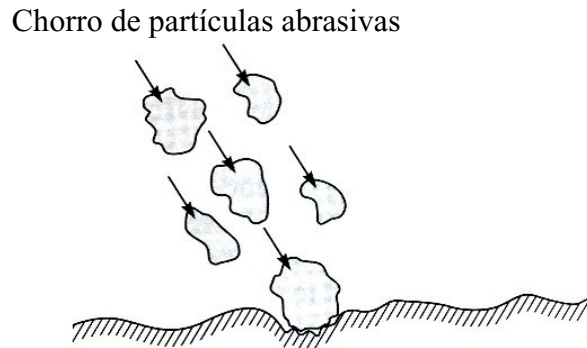


Figura 1.10 Esquema del desgaste por erosión.

Como en el caso del desgaste abrasivo, el desgaste erosivo ocurre por deformación plástica y fractura frágil, dependiendo del material que está siendo erosionado y de los parámetros de operación. Los materiales dúctiles experimentan desgaste por deformación plástica. En los materiales frágiles, en cambio, el material es removido por la formación e intersección de grietas que se difunden desde el punto de impacto de la partícula erosionada.

El desgaste por percusión se da por el impacto repetitivo de un cuerpo sólido, (martilleo). En la mayoría de las aplicaciones prácticas de maquinaria, el impacto está asociado con deslizamiento ejerciendo fuerzas con componentes normal y tangencial conocidas como impacto compuesto. El desgaste percusivo ocurre por mecanismos de desgaste híbridos los cuales combinan varios de los siguientes mecanismos: adhesivo, abrasivo, fatiga superficial, fractura y desgaste triboquímico.

1.2.3.5. Desgaste químico

El desgaste **químico** o corrosivo ocurre cuando el deslizamiento entre dos superficies tiene lugar en un ambiente corrosivo, la figura 1.11 ilustra este tipo de desgaste. En aire, el medio corrosivo más dominante es el oxígeno. Por tanto el desgaste químico en aire generalmente es llamado desgaste **oxidativo**. En la ausencia de deslizamiento los productos químicos de corrosión (es decir, óxidos) podrían formar una película que podría detener la corrosión, pero la acción por deslizamiento desgasta

la película, así que el ataque químico puede continuar. De esta forma, el desgaste químico requiere ambas la reacción química (corrosión) y frotamiento.

En el desgaste triboquímico, la fricción modifica la cinética de las reacciones químicas de cuerpos en deslizamiento, y con el medio gaseoso o líquido, hasta tal punto que ciertas reacciones químicas que solamente ocurren a alta temperatura, pueden ocurrir a temperatura ambiente durante el deslizamiento.

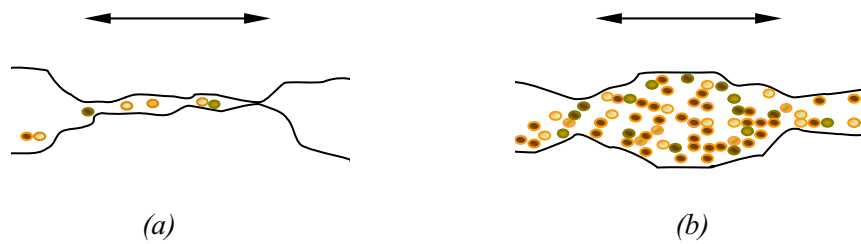


Figura 1.11- Ilustración del desgaste químico entre dos superficies en deslizamiento, (a) inicio del desgaste y (b) desgaste avanzado de las superficies.

1.2.3.6. Desgaste por cavitación

Es el fenómeno de **cavitación**, donde pequeñas cavidades de vacío (burbujas) se forman en un fluido sometido a grandes velocidades u ondas sónicas de gran energía. Este fenómeno erosiona el material debido a las grandes presiones transitorias durante el colapso de burbujas, la figura 1.12 muestra un esquema de este mecanismo. Este desgaste es más suave que la erosión y parece ser controlado por la resistencia a la fatiga de los materiales [Batchelor].

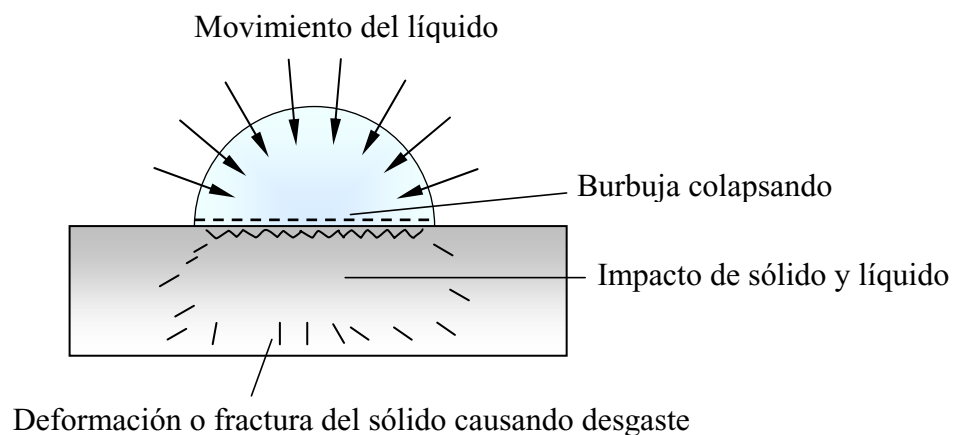


Figura 1.12- Esquema del mecanismo de desgaste por cavitación.

1.2.3.7. Desgaste por vibraciones “fretting”

Este tipo de desgaste ocurre cuando hay un movimiento oscilatorio de baja amplitud en dirección tangencial entre superficies en contacto que están nominalmente en reposo (amplitud de oscilación desde nanómetros hasta unos pocos micrómetros) [Bhushan p.532]. La ocurrencia de este tipo de desgaste es común en la mayoría de maquinaria que está sujeta a vibración durante su operación. Básicamente el desgaste por vibración es una forma de desgaste adhesivo o abrasivo, donde la carga normal causa adhesión entre asperezas y el movimiento oscilatorio causa su rotura.

El desgaste por vibración más común está combinado con corrosión, en este caso el modo de desgaste es conocido como corrosión por vibración. Por ejemplo, en el caso de partículas de acero, las superficies frescas que resultan del desgaste son oxidadas a Fe_2O_3 , en forma de partículas finas de color rojizo, las cuales son abrasivas. Debido al espacio cerrado entre las superficies y la pequeña amplitud del movimiento oscilatorio, las superficies nunca están fuera de contacto y por tanto hay poca oportunidad para que estos productos puedan escapar. Usualmente una vibración externa causa el movimiento oscilatorio, que a su vez genera desgaste abrasivo y oxidación, y así sucesivamente.

1.2.4. Fricción y desgaste de metales

Los metales y aleaciones metálicas con superficies limpias en contacto bajo carga normal exhiben alta adhesión, como consecuencia se obtiene alta fricción y desgaste. El desgaste de superficies metálicas limpias puede ser muy alto en vacío. La más ligera contaminación puede mitigar el contacto o formar películas químicas las cuales reducen la adhesión, resultando en la reducción de la fricción y el desgaste. En el caso de los metales blandos, como In, Pb, y Sn, el área de contacto es grande, aún a bajas cargas, resultando un alto desgaste. Los metales duros como Co, Mo y Cr exhiben baja fricción y desgaste. En general, el desgaste para las aleaciones tiende a ser más bajo que para los metales puros.

1.2.5. Fricción y desgaste de cerámicos

Los cerámicos exhiben alta resistencia mecánica, pierden poca resistencia mecánica y no se oxidan fácilmente a temperaturas elevadas y son resistentes a

ambientes corrosivos; por tanto, los pares cerámicos son comúnmente usados en aplicaciones ambientales extremas, así como para altas cargas, para altas velocidades, para altas temperaturas y para ambientes corrosivos. Bajo ambientes limpios, los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste de pares cerámicos no alcanzan los valores muy altos observados en metales limpios, especialmente en ultra alto vacío o en ausencia de oxígeno.

1.2.6. Tasa de desgaste

Para propósitos de diseño y desarrollo de materiales es necesario tener algún parámetro cuantitativo universal para el desgaste. Usar el volumen de material desgastado no es útil ni ilustrativo debido a las diferencias en las condiciones de prueba usadas, por tanto a partir de la ecuación 1.10 se formula la tasa de desgaste K como el valor más práctico y general de la tasa de desgaste, dada por la siguiente expresión

$$K = \frac{Vol}{W_x} \quad (1.12)$$

cuando se cumpla la expresión 1.10, la tasa de desgaste K representa el valor de la constante k dividido por la dureza H , sus unidades son: m^3/Nm . Si la expresión 1.12 no es en todos los aspectos el camino ideal para expresar el desgaste, a mi entender es el mejor y tiene amplio soporte. Por tanto en el presente trabajo las tasas de desgaste fueron cuantificadas en base a la medida del volumen desgastado (huella) y aplicando la expresión 1.12. Se realizaron medidas cuantitativas de los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste de los diferentes recubrimientos a fin de hacer comparaciones entre ellos, debido a que en muchos casos puede ser más relevante comparar las propiedades de desgaste que únicamente las propiedades de fricción, desde el punto de vista de la aplicación tecnológica.

Para medir la tasa de desgaste por deslizamiento sin lubricación se puede utilizar el sistema de medida de bola sobre disco con una disposición igual a la que se utiliza para la medida del coeficiente de fricción. Sin embargo las cargas utilizadas durante el ensayo y los tiempos de ensayo pueden ser mayores, a fin de obtener huellas con suficiente tamaño para poder ser cuantificadas. Algunos sistemas de ensayo comerciales están provistos de un sensor que mide la profundidad de la huella a lo largo del ensayo,

en el caso de la medida del desgaste en los recubrimientos duros las huellas de desgaste son poco profundas y el sistema del sensor no es aplicable, entonces la profundidad de la huella se determina al final del ensayo de desgaste.

La tasa de desgaste generalmente no es estrictamente constante, comúnmente es una función compleja de tiempo. La tasa de desgaste puede iniciar baja y después crecer o viceversa. Después de una cierta duración (tiempo de ajuste inicial, “initial setting time”), la tasa de desgaste permanece constante por un largo período y no cambia si no se produce una transición desde un mecanismo a otro durante la prueba. El desgaste durante el tiempo de ajuste inicial depende de la estructura del material, de las propiedades y de las condiciones superficiales así como acabado superficial y la naturaleza de las películas presentes. Durante este período de transición, la rugosidad superficial se modifica a una condición de estado estable por deformación plástica y se eliminan las películas superficiales.

La tabla 1.3 muestra ejemplos de tasas de desgaste de recubrimientos duros comunes medidas en deslizamiento sin lubricación, en condiciones ambientales de temperatura y humedad.

Recubrimiento	Tasa de desgaste ($\times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$)
TiN (CVD)	0.2
TiN (PVD)	0.5-5, 0.2, 2*
TiC (CVD)	1.5, 3, 5, 2, 2-7*
SiC (CVD)	0.5-0.7*
Al ₂ O ₃ (CVD)	0.5, 0.36*
CdO (Sputtering)	0.1
a-C (Plasma arc-discharge PVD)	0.07
DLC (Glow discharge PVD)	2, 0.5*
a-C:H (r.f. plasma)	0.16
TiAlN (Ion plating)	3
TiBN (sputtering)	0.8

*Se indican diferentes tasas medidas con recubrimientos obtenidos con diferentes métodos de depósito.

Tabla 1.3- Ejemplos de tasas de desgaste en recubrimientos duros.

1.3. PROPIEDADES MECÁNICAS

1.3.1. Dureza

1.3.1.1. Definición

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación permanente. Por ejemplo, en metalurgia dureza es la resistencia de un material a ser penetrado; mientras que en mineralogía es la resistencia al rayado. Las pruebas de dureza son un método de inspección muy común, que se utilizan para conocer las propiedades mecánicas de un material, debido a la relación que existe entre la dureza y otras propiedades mecánicas del material. Entre la medida de dureza y la prueba de tracción que mide la resistencia de un material al ser estirado o comprimido, su módulo elástico, su límite elástico y su tenacidad, los resultados pueden ser paralelos uno del otro; pero la dureza es una prueba de más simple aplicación y relativamente no destructiva.

La dureza no es una propiedad fundamental de un material. Los valores de dureza no son absolutos y no hay estándares universales de estos valores. La dureza solamente tiene un valor cuantitativo en términos de la deformación producida por un indentador de forma específica, con una carga aplicada, por un tiempo dado. El principal propósito de la medida de dureza es determinar si un material o el tratamiento particular al que ha sido sometido son adecuados para un uso específico. Existen los métodos estáticos y dinámicos de medida de dureza.

1.3.1.2. Método de rayado para medida de la dureza

Los primeros métodos de medida de dureza consistieron en hacer una prueba de rayado, con el fin de determinar si un material es capaz o no de rayar a otro y siendo así se considera a este material que es capaz de rayar como el más duro de los dos. De acuerdo a este concepto en 1822, se introdujo la escala de Mohs (tabla 1.4) de dureza para minerales. En el caso de los recubrimientos duros la mayoría estarían en esta escala entre el corindón y el diamante, ya que con prácticamente todos estos recubrimientos modernos se puede rayar el corindón pero no el diamante, por tanto, esta escala de dureza presenta un margen demasiado amplio en el que no se podría distinguir entre la mayoría de los recubrimientos que existen actualmente.

Mineral	Número en la escala
Talco	1
Yeso	2
Calcita	3
Fluorita	4
Apatita	5
Feldespato	6
Cuarzo	7
Topacio	8
Corindón	9
Diamante	10

Tabla 1.4- Escala de Mohs de dureza de minerales.

1.3.1.3. Métodos de indentación estática para medida de la dureza

Más tarde surgieron métodos de indentación estática, los cuales son los métodos convencionales que se han utilizado y se utilizan en nuestros días en aplicaciones metalúrgicas industriales. En estos ensayos un indentador de geometría determinada penetra en la superficie de una muestra cuando se aplica sobre él una fuerza grande conocida (apoyando una masa calibrada sobre el indentador). La dureza H se evalúa a partir de la magnitud de la deformación plástica o permanente observada sobre el material cuando el indentador es retirado. La superficie deformada se determina mediante la medida de la penetración del indentador o bien midiendo directamente el área de la huella residual sobre la superficie del material, la dureza se calcula de acuerdo a la expresión [Johnson]:

$$H = \frac{P}{A} \quad (1.13)$$

donde P es la fuerza normal aplicada al indentador y A es el área superficial de la huella residual. A continuación se describen los principales métodos de indentación estáticos utilizados para medir la dureza.

- Métodos Brinell y Rockwell

En el siglo XIX el ingeniero sueco Brinell presentó un artículo a la sociedad sueca de tecnólogos describiendo su prueba de “bola” que llegó a ser universalmente usada en la industria del metal. Muchas máquinas han sido desarrolladas para hacer

medidas de dureza, pero el principio ha permanecido esencialmente invariable. La prueba Brinell involucra la indentación de la muestra con un indentador esférico de acero endurecido o carburo de tungsteno de 10 mm de diámetro, figura 1.13a. Para un indentador de diámetro D , y diámetro de la huella residual d (ambos en mm), el número de dureza Brinell está dado por:

$$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (1.14)$$

El diámetro de la impresión d es medido en el plano de la superficie original de la pieza y P es la fuerza utilizada. En las medidas de dureza Brinell se aplica la carga final al menos durante 30 segundos [Fischer-Cripps p.153].

La prueba de dureza Rockwell fue ideada por Rockwell en 1919 y es muy similar a la prueba Brinell. En la prueba Rockwell se utiliza como indentador un cono de diamante con un ángulo de 120° con una punta esférica de $200 \mu\text{m}$ de radio. A esta medida se le asigna un número tabulado que depende de las condiciones de medida (indentador y masa), especificadas en escalas de la A a la V [Boyer]. La figura 1.13 muestra las geometrías de los indentadores de las pruebas Brinell y Rockwell. Las durezas Rockwell involucran una profundidad de ensayo en la pieza menor que las durezas Brinell y también contemplan valores de dureza superiores, por lo que son adecuadas para piezas de acero sometidas a tratamientos térmicos superficiales.

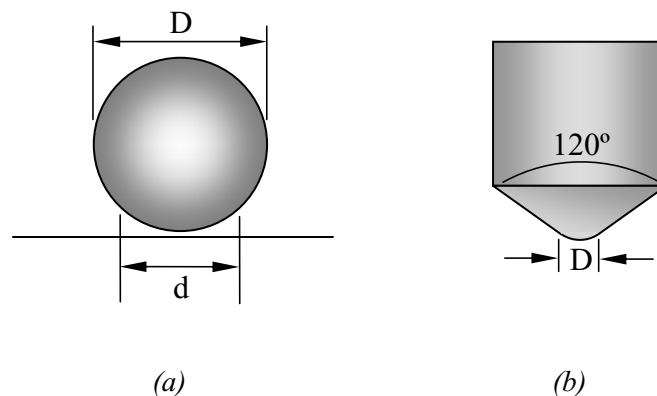


Figura 1.13- Geometría de los indentadores (a) Brinell y (b) Rockwell.

La dureza Meyer no es una prueba de dureza sino otro método de calcular la dureza y es similar a la dureza Brinell. En este caso el número de dureza es igual a la presión de contacto media entre el indentador y la superficie de la muestra. El indentador puede ser de cualquier forma esférica o cónica. La presión de contacto media es una cantidad de considerable significado físico. La dureza Meyer está dada por:

$$H = P_m = \frac{4P}{\pi d^2} \quad (1.15)$$

donde d (mm) es el diámetro del círculo de contacto cuando se tiene toda la carga aplicada (asumido a ser igual al diámetro de la impresión residual en la superficie), p_m es la presión de contacto media y P es la carga aplicada.

- Método Vickers

El método Vickers nació en 1925 y continúa siendo el más utilizado en la actualidad a nivel industrial. El indentador de diamante Vickers tiene la forma de una pirámide de base cuadrada con un ángulo apical de 136° entre las caras (ángulo de aristas 148°). La dureza Vickers se calcula usando la carga del indentador P y el área superficial de la impresión permanente. La presión de contacto media p_m está dada por la carga dividida por el área proyectada de la impresión. La dureza Vickers se calcula mediante:

$$HV = \frac{2P}{d^2} \operatorname{sen} \frac{136^\circ}{2} = 1.86 \frac{P}{d^2} \quad (1.16)$$

con d (mm) igual a la longitud de la diagonal medida como es mostrado en la figura 1.14. En la práctica el valor de la diagonal que se utiliza es la media de las dos diagonales medidas. Debido a que el vértice de la pirámide del indentador de diamante Vickers puede ejecutarse muy agudo, es posible realizar indentaciones de pequeña profundidad (décimas de micra) por este motivo la dureza Vickers suele denominarse microdureza. La determinación del tamaño de la indentación debe efectuarse mediante microscopio óptico de bastantes aumentos, por lo que este indentador está generalmente montado en el cuerpo de un microscopio metalúrgico de calidad.

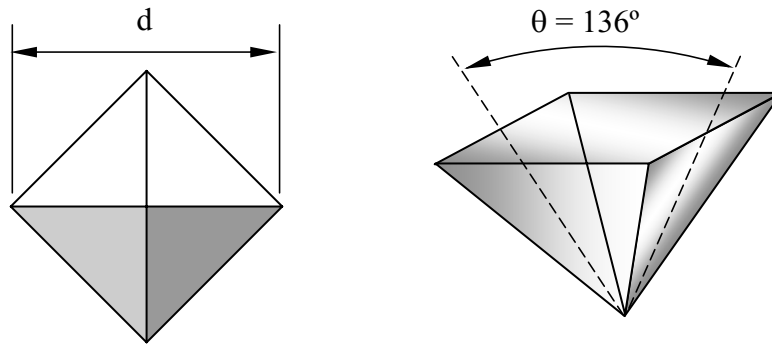


Figura 1.14- Geometría del indentador Vickers.

- Método Knoop

El indentador Knoop es similar al indentador Vickers, excepto que la pirámide de diamante tiene diagonales de longitud desigual, resultando en una impresión que tiene una diagonal con una longitud siete veces la diagonal más corta. Los ángulos para las caras opuestas del indentador Knoop son 172.5° y 130° , figura 1.15. El hecho que una diagonal sea mayor facilita la visualización al microscopio y la medida del tamaño de la impresión. El indentador Knoop es particularmente útil para el estudio de materiales altamente frágiles debido a que permite visualizar una profundidad más pequeña de penetración y por tanto una carga de indentador inferior. La dureza Knoop es calculada así:

$$HK = \frac{2P}{d^2 \left[\cot \frac{172.5^\circ}{2} \tan \frac{130^\circ}{2} \right]} \quad (1.17)$$

La longitud d (mm) de la diagonal más larga es usada para determinar el área de la impresión, figura 1.15. P es la fuerza aplicada.

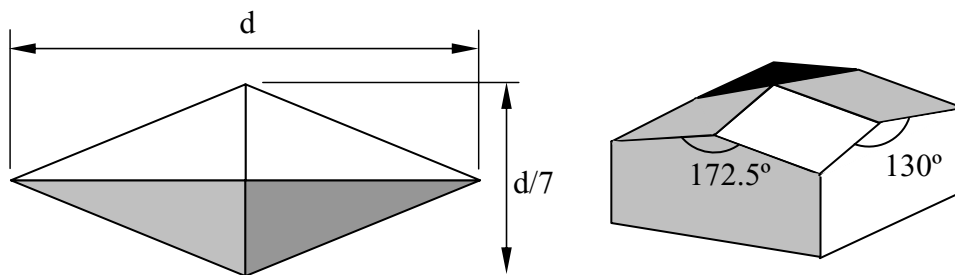


Figura 1.15- Geometría del indentador Knoop.

En estos métodos de indentación estática usualmente se aplican cargas grandes, cuando las cargas aplicadas son superiores a los 10 N, las pruebas son referenciadas como pruebas de macrodureza (Rockwell, Brinell), las cuales se utilizan para medir sobre materiales en volumen. Para medir microdureza (Vickers, Knoop) se aplican cargas inferiores a 10 N con las cuales se mide la dureza de recubrimientos o de tratamientos superficiales con un espesor equivalente a varias micras. En las medidas de nanodureza (pruebas de indentación dinámica) se aplican cargas en la escala de mN y estas medidas se realizan sobre recubrimientos con un espesor inferior a la micra, limitando las penetraciones del indentador a unas decenas o centenas de nanómetro.

➤ **Limitaciones de los métodos estáticos**

Estos métodos de indentación clásicos utilizados para determinar la dureza, presentan limitaciones a la hora de medir la dureza de recubrimientos en capa fina. Las limitaciones más importantes son:

- Contribución del sustrato sobre la medida de la dureza del recubrimiento cuando se utilizan cargas grandes y el espesor del recubrimiento es del orden de la micra. Entonces, la penetración del indentador afecta tanto el recubrimiento como el sustrato.
- El tamaño mínimo de la impresión residual debe estar dentro de la resolución del microscopio óptico a fin de poder medir la huella, ya que al aplicar cargas muy pequeñas al indentador, la impresión residual resulta muy pequeña.
- Efectos de la deformación elástica de la muestra. Al aplicar los métodos de indentación en materiales duros, una parte importante de la deformación es elástica y se recupera en la descarga. Por tanto esta información no es detectable en la medida de la impresión residual.
- Formación de grietas o fisuras en el recubrimiento y desprendimientos en la interficie recubrimiento-sustrato. Las cargas elevadas utilizadas pueden afectar la interficie produciendo fallas de adhesión o fisuras en el material, las cuales en algunos casos pueden ser observables en estos ensayos, pero en ningún caso pueden ser cuantificadas y además pueden influir considerablemente en los valores de la dureza medidos.

Debido a las limitaciones de los métodos estáticos se hace necesario recurrir a las técnicas de indentación dinámica, para medir la dureza de recubrimientos duros en capa fina. Antes de describir los ensayos que se realizan sobre sistemas recubrimiento-sustrato, se comentarán las características más relevantes de estos sistemas. Como lo muestra la figura 1.16, un sistema recubrimiento-sustrato presenta diferentes zonas a considerar.

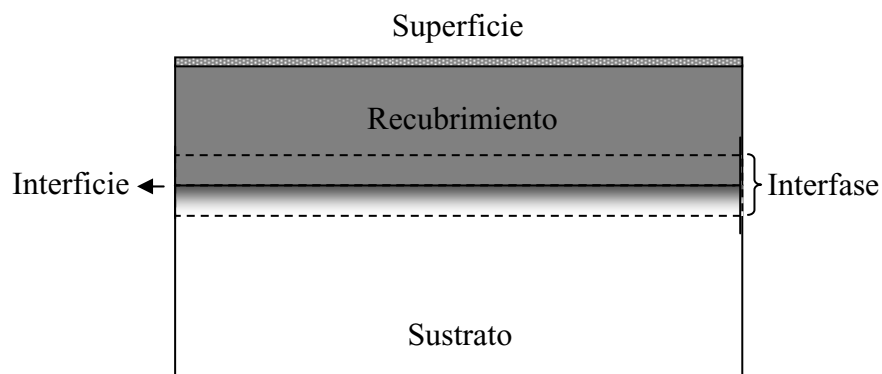


Figura 1.16- Esquema de las diferentes zonas a considerar en un sistema recubrimiento-sustrato.

Idealmente la interficie es considerada como un plano que no tiene espesor, en el cual hay un cambio abrupto de composición al pasar del sustrato al recubrimiento, mientras que la interfase es considerada como la zona de transición entre los dos materiales con un espesor dado. Se considera superficie la zona más exterior de la capa de un espesor tan pequeño que es directamente afectada por agentes externos como contaminación, formación de óxidos, humedad, entre otros. Las propiedades más importantes que aporta cada una de las regiones son:

- Superficie: propiedades ópticas, reactividad química y rugosidad.
- Capa: dureza, elasticidad, resistencia mecánica, resistencia química, estabilidad térmica y conductividad térmica.
- Interficie: adhesión y resistencia mecánica.
- Sustrato: elasticidad, tenacidad y conductividad térmica.

1.3.1.4. Métodos de indentación dinámica

Nosotros hemos efectuado la medida de dureza de recubrimientos en capa fina mediante indentación dinámica. Debido a las dificultades para medir la impresión residual hecha en la escala nanométrica, en los ensayos de micro y nanoindentación dinámica se mide la carga y la profundidad de indentación en la muestra en tiempo real durante la carga y la descarga del indentador. Los valores de profundidad de penetración durante el proceso de indentación son usadas luego para determinar el área de contacto y para calcular la dureza y el módulo elástico. En la práctica varios errores están asociados con este procedimiento, los más serios provienen de la profundidad de penetración inicial (determinación del punto de contacto indentador – muestra), también la deformación elástica del conjunto del sistema de medida al aplicar la fuerza sobre la muestra “system compliance” y la forma no ideal del indentador, especialmente por deformación de su vértice. Los indentadores comúnmente usados en estas pruebas son de diamante, de formas piramidales y en algunos casos cónicos o esféricos.

➤ **Efecto de la forma del indentador**

El indentador Berkovich es el más comúnmente usado en estudios de indentación a pequeña escala y tiene la ventaja que el vértice de la pirámide es tallado más fácilmente, ya que sólo tiene tres caras y por tanto su intersección forma obligatoriamente un único vértice. Los indentadores cónicos tienen la ventaja de poseer simetría axial que, comparados con los piramidales, puede facilitar el estudio de los posibles comportamientos anómalos de los materiales alrededor de la indentación (fluencia, fractura, etc). Los indentadores piramidales y también los cónicos, por el hecho de presentar un vértice idealmente muy agudo, ejercen durante todo el proceso de indentación una presión enorme, al menos en el volumen de la muestra próximo al vértice del indentador, esto provoca la deformación plástica al menos en este volumen, incluso en las indentaciones de muy poca penetración. Los indentadores esféricos, en cambio ejercen una presión sobre la muestra más distribuida y para pequeñas penetraciones, en ningún punto de la indentación ejercen una presión superior al límite elástico del material, se utilizan para estudiar las propiedades elásticas de los materiales.

La forma cónica o piramidal con ángulo considerablemente abierto y normalizado en todos los indentadores prácticos tiene un origen empírico que se estableció cuando se experimentaba exclusivamente en la determinación de las durezas del acero con diversos tratamientos endurecedores, se escogió el ángulo de los indentadores de manera que las durezas medidas resultarán aproximadamente independientes de la profundidad de penetración utilizada en la medida. Esto implica que la distribución de presiones dentro de la indentación sea tal que las zonas de deformación elástica, deformación plástica y de endurecimiento inducido tengan similitud geométrica, estas condiciones dependen sin embargo de las propiedades del material y para los indentadores normalizados solamente se cumplen para el caso de los ensayos sobre aceros en volumen.

➤ **Comportamiento de los materiales al ser indentados**

- **Contacto elástico**

Todos los materiales cambian su forma, volumen o ambos, bajo la influencia de un esfuerzo. A esta deformación se le llama elástica si este cambio producido por el esfuerzo se recupera totalmente cuando se permite al material regresar a su sistema de esfuerzos originales. Cuando un material totalmente elástico es indentado, la forma de la curva de carga coincide perfectamente con la curva de descarga. Al retirar el indentador la deformación sobre la muestra desaparece completamente, como se puede apreciar en el ejemplo de la figura 1.17.

- **Contacto plástico**

En muchas situaciones de un contacto con carga, el límite elástico del material de la muestra puede ser excedido, ocurriendo una deformación irreversible. Esta deformación plástica está formada por el incremento del número de dislocaciones y por su desplazamiento. En materiales maleables también puede ocurrir un cierto flujo de material hacia el exterior de la zona de indentación, fluencia lateral “pile-up”. El volumen afectado por la deformación plástica se corresponde al volumen que soporta las presiones más elevadas que se corresponde a una zona muy próxima al indentador, en general con forma de gota o pera. En la indentación de un material totalmente plástico, cuando se retira el indentador en el material queda una huella permanente igual

a la formada a la máxima profundidad de penetración del indentador con la carga máxima aplicada. En esta situación las curvas de carga y descarga son similares a las mostradas en la figura 1.18.

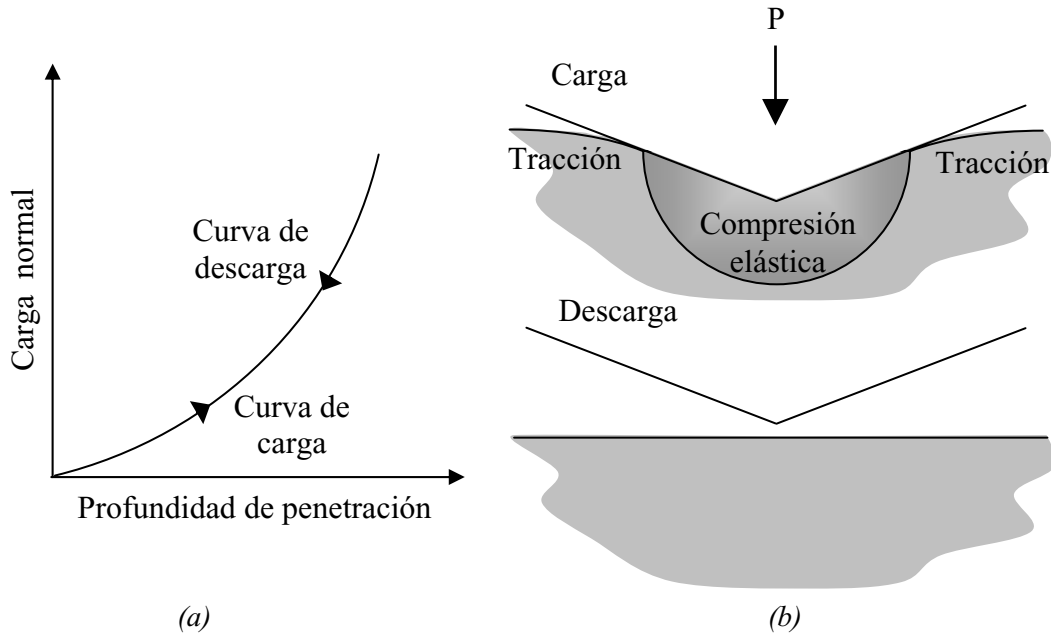


Figura 1.17- Esquema de la indentación de un material completamente elástico con un diamante piramidal, (a) curva de carga-descarga y (b) efectos de carga y descarga sobre el material.

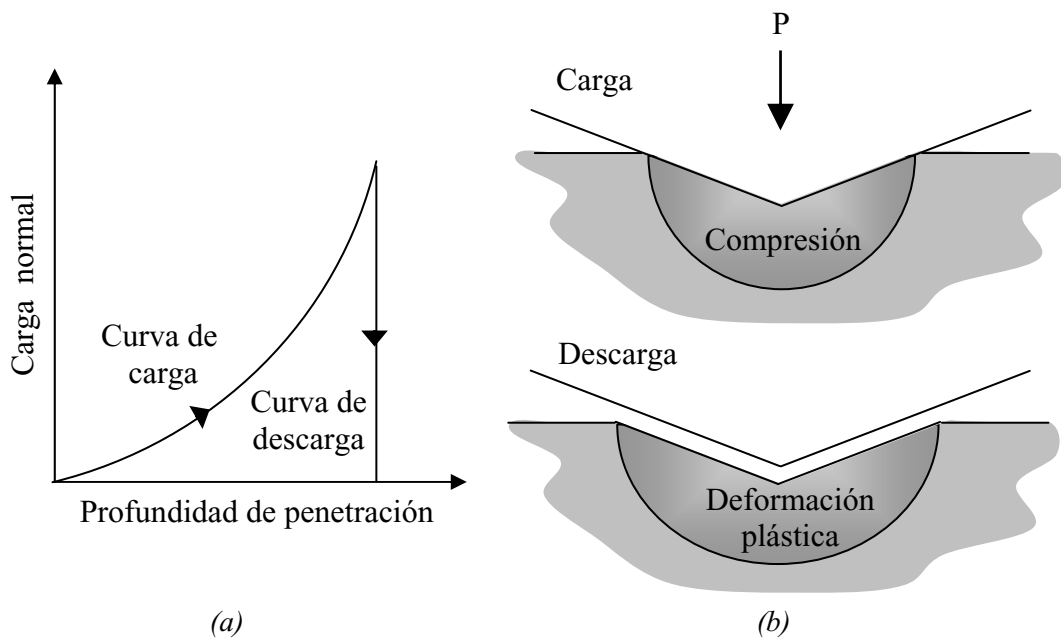


Figura 1.18- Esquema de indentación de un material completamente plástico con un indentador piramidal, (a) curva de carga-descarga y (b) efectos de carga y descarga sobre el material.

Existen varios criterios de falla que intentan predecir el comienzo de la deformación plástica. Para materiales dúctiles, el criterio de falla de Tresca propone que la deformación plástica ocurre cuando la magnitud de la tensión de cizalla τ_{\max} alcanza la mitad del límite elástico a compresión para el material, representado matemáticamente sería [Benham]:

$$\tau_{\max} = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3) = \frac{1}{2}Y \quad (1.18)$$

donde σ_1 y σ_3 son las tensiones principales máximas y mínimas respectivamente, Y es el límite elástico a compresión del material probado. De acuerdo a von Mises el límite elástico a compresión es [Benham]:

$$Y = \sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]} \quad (1.19)$$

El criterio de von Mises es más comúnmente usado debido a que presenta mayor acuerdo con las observaciones experimentales para la mayoría de los materiales y sistemas de carga [Benham].

Así como hay un criterio de falla plástica para materiales dúctiles también existe el criterio de fractura para materiales frágiles. La fragilidad en un material puede ser definida como la incapacidad a deformarse plásticamente, estos materiales cuando son sometidos a esfuerzos, comúnmente fracturan en o justo un poco más allá del límite elástico. Tradicionalmente el criterio de fractura para materiales frágiles más ampliamente usado ha sido el sugerido por Rankine conocido como la “teoría de tensión principal máxima”. Esta teoría establece que la grieta (fractura de un material frágil) ocurrirá en un material sometido a una distribución compleja de tensiones cuando la tensión máxima entre ellas alcanza una tensión crítica [Benham, ps. 348-349]. Otra teoría de fractura en materiales frágiles es la de Griffith, la cual establece que una grieta se podría propagar cuando su propagación cause una reducción en la energía total del sistema. La propagación es un pequeño cambio en la longitud de la grieta, ocurre cuando el esfuerzo a que está sometida excede un cierto valor crítico, el cual es una constante para cada material, conocida como la tenacidad de fractura “fracture toughness” [Barber p.51].

La aproximación moderna a la fractura en materiales frágiles reconoce que todos los materiales reales contienen defectos como: microgrietas, vacíos, inclusiones de otros materiales y límites de grano que pueden servir de inicio de grieta en un material frágil. En los materiales frágiles puede ocurrir la iniciación y propagación de grietas dentro de la muestra tanto durante la carga como durante la descarga del indentador, estas grietas se propagan más allá de la zona de indentación y son observables al microscopio en la superficie de la muestra, alrededor de la huella residual. Con indentadores piramidales como los Berkovich o Vickers estas grietas ocurren principalmente en la prolongación de los vértices de la huella residual, por la concentración de esfuerzos que allí ocurre, el indentador Knoop es especialmente indicado para producir las grietas por sus dos aristas más agudas. El estudio de la longitud y dirección de las grietas inducidas por indentación permite caracterizar la tenacidad del sistema recubrimiento-sustrato.

- Contacto elastoplástico

La deformación elastoplástica es aquella en la que en un mismo volumen coexisten una deformación plástica del material y también una deformación elástica, por lo que el volumen deformado plásticamente muestra una cierta recuperación elástica cuando se retiran los esfuerzos exteriores, en este caso las curvas de carga-descarga presentan un aspecto muy parecido al mostrado en la figura 1.19. En materiales frágiles ocurre generalmente la deformación elastoplástica cuando son indentados con un indentador piramidal, incluso con muy pequeñas cargas. En materiales dúctiles la deformación elastoplástica puede ser inducida incluso con indentadores esféricos o cilíndricos. En la práctica, una indentación muy pequeña hecha con un indentador piramidal es inicialmente elástica, debido a que la punta del indentador presenta un radio finito (esfera), esto limita la presión que se puede ejercer a muy pequeñas cargas, pero muy rápidamente induce plasticidad en el material al aumentar la carga.

La figura 1.20 muestra la secuencia de eventos previstos que contribuyen al comportamiento de indentación global del sistema compuesto por el recubrimiento y el sustrato, en el caso de indentaciones en las que ocurre la deformación elastoplástica de forma predominante, en la figura 1.20 H_c es la dureza medida del sistema compuesto recubrimiento-sustrato, H_f es la dureza del recubrimiento y H_s es la dureza del sustrato. Las principales etapas son [Korsunsky]:

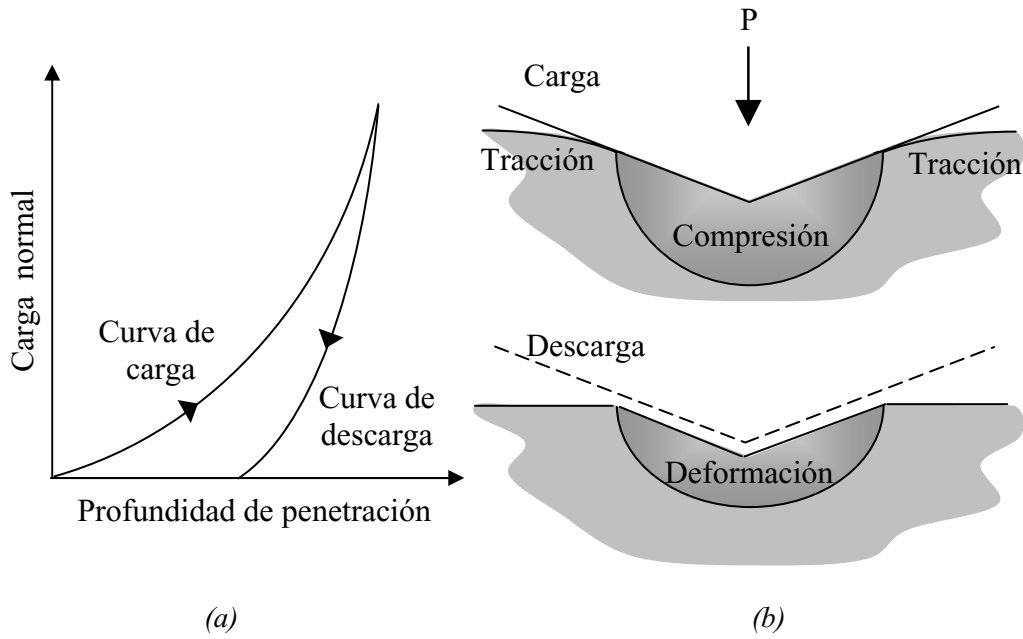


Figura 1.19- Esquema de indentación de un material elasto-plástico, (a) curva de carga-descarga y (b) efectos de carga y descarga sobre el material.

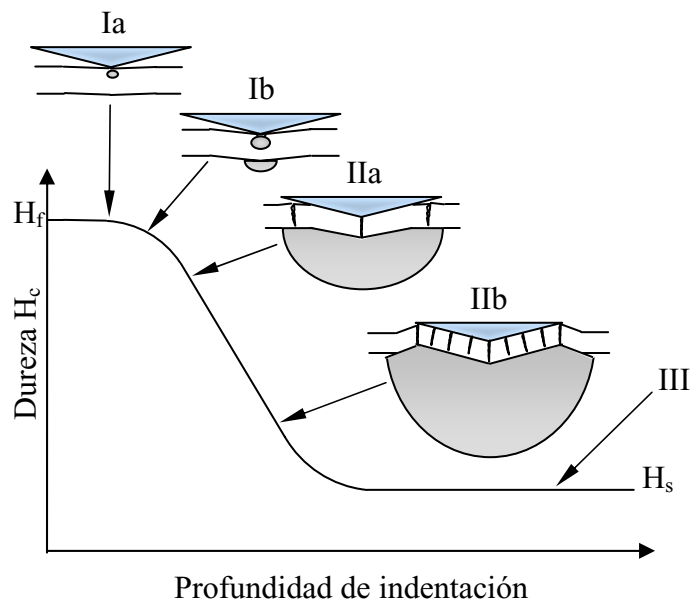


Figura 1.20- Esquema de los principales mecanismos de deformación durante la indentación de un sistema recubrimiento-sustrato donde la respuesta del sistema a grandes penetraciones está dominada por la fractura del recubrimiento.

- Deformación elasto-plástica del recubrimiento (región I).
- Transición mixta de recubrimiento-sustrato con fractura del recubrimiento (región IIa).

- Transición mixta dominada por el sustrato (región IIb).
- Respuesta totalmente dominada por el sustrato (región III).

La región I es caracterizada por deformación plástica del recubrimiento altamente localizada sobre un sustrato elástico. La meseta de la curva en S invertida es donde las propiedades del sistema son dominadas por las propiedades intrínsecas del recubrimiento. En la zona Ib empieza la contribución elástica del sustrato. La región IIa es parcialmente dominada por el sustrato, pero hasta una profundidad significativa permanece una contribución del recubrimiento. La región IIb empieza desde el punto donde ocurre la fractura del espesor del recubrimiento en forma de un disco completo. En la región III ocurre la respuesta del sustrato sólo y el valor de la dureza medida refleja solamente la propiedad del sustrato.

1.3.2. Módulo de elasticidad

En la mayoría de los sólidos como materiales cristalinos, metales, cerámicos, amorfos, la relación entre esfuerzo y deformación en la zona elástica es lineal. La figura 1.21 representa el comportamiento entre la deformación y el esfuerzo para un sólido sometido a tracción, un comportamiento similar sucede cuando los esfuerzos son de compresión. La pendiente de la parte lineal de la curva esfuerzo vs. deformación (fig. 1.21) es el denominado Módulo de elasticidad o Módulo de Young E con unidades de GPa. Este módulo de elasticidad está dado por [Hayden p.36]:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.20)$$

donde σ (tiene unidades de fuerza/área GPa) es el esfuerzo uniaxial de tensión y ε (adimensional) es la relación de deformación en la dirección del esfuerzo. Para tensiones superiores a una tensión crítica (A , fig. 1.21) el material empieza a deformarse plásticamente y la relación esfuerzo-deformación deja de ser lineal y el material empieza a deformarse plásticamente.

El comportamiento en la zona elástica de los materiales ocurre cuando las tensiones entre los átomos no sobrepasan un determinado valor límite, los átomos del cristal experimentan pequeños desplazamientos alrededor de la posición de equilibrio, todo lo cual crea un estado inestable, que tiende a recuperar la estabilidad tan pronto

cesa la causa que lo produjo [Coca]. Por tanto después de la deformación transitoria, la red cristalina recupera su forma original, dando lugar a las deformaciones elásticas como se ilustra en la figura 1.22.

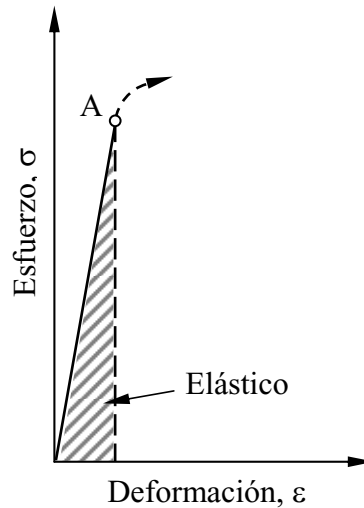


Figura 1.21- Comportamiento elástico de un material sometido a esfuerzos tensiles.

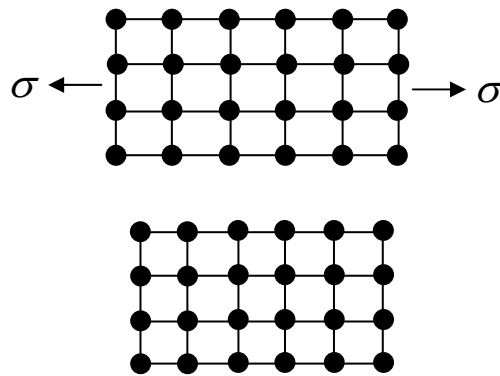


Figura 1.22- Esquema de la recuperación elástica de la red cristalina, después de haber sido sometida a esfuerzos tensiles.

En algunos materiales, el módulo medido como la pendiente de la curva esfuerzo-deformación no es totalmente fiable, debido a que la deformación aparentemente elástica en este rango casi lineal, recibe pequeñas contribuciones desde la inelasticidad, fluencia y otros factores [Ashby]. En estos casos, los módulos correctos

son medidos dinámicamente mediante pequeños esfuerzos adicionales oscilatorios de amplitud variable y con frecuencias de oscilación ajustables a voluntad.

El módulo elástico se puede obtener a partir de las medidas de indentación dinámica con diversos tipos de indentadores. En los ensayos de indentación efectuados con indentadores piramidales para la medida de la dureza, el módulo elástico del material se puede deducir de la pendiente de la curva de descarga alrededor de la penetración máxima o también a partir de la curva de carga, si el sistema superpone pequeñas oscilaciones a la carga aplicada en cada punto. El procedimiento a seguir se describirá en el capítulo de propiedades mecánicas.

1.3.3. Tensiones residuales

Las tensiones residuales son aquellas que existen en el interior de un material cuando no actúa ninguna fuerza ni momento exterior sobre él, estas tensiones internas se equilibran mutuamente. Las tensiones internas producen deformaciones de los granos cristalinos, pueden causar grietas y deformaciones en los materiales en volumen e incluso manifestarse externamente como una deformación de la pieza entera. En los recubrimientos, las tensiones residuales en el capa o bien en el sustrato o en ambos pueden causar fallos en la adhesión y también causar fallos de la resistencia a la corrosión de la capa. Las tensiones internas pueden ser, en cada punto, tensiles o compresivas y pueden modificar localmente propiedades de los materiales tales como: dureza, tenacidad, límite elástico, la resistencia a la oxidación en los metales y también las propiedades eléctricas y ópticas en los semiconductores [Fischer-Cripps]. Las tensiones tensiles son generalmente definidas como tensiones de signo negativo y las tensiones compresivas como tensiones de signo positivo, la asignación de este signo es puramente arbitraria. Las tensiones internas pueden ser homogéneas en el volumen o no, isotrópicas o no y pueden ser mono, bi o triaxiales estas últimas llamadas también hidrostáticas.

1.3.3.1. Origen de las tensiones residuales

Las tensiones internas en las capas delgadas y en los materiales en volumen se originan en la respuesta elástica de regiones internas del material que sufren deformaciones elásticas (compresiones o dilataciones) provocadas por la deformación

plástica (o elástica) de las regiones próximas. En materiales con una sola fase, se dan en casos como: dos partes unidas y con diferente coeficiente de dilatación térmica, dos cristales unidos epitaxialmente y con parámetro de red no exactamente igual en ambos y en un material homogéneo que ha sufrido una modificación en una parte, como por ejemplo la implantación iónica en una región superficial y no en la parte contigua. En los materiales multifase y en los “composites” siempre existen tensiones residuales internas consecuencia de las diferencias de los coeficientes de dilatación térmica de cada fase y también de los posibles cambios de estructura cristalina ocurridos en alguna de las fases a lo largo del proceso de enfriamiento después de su fabricación. Los materiales amorfos, como el vidrio, también pueden presentar grandes tensiones residuales internas debido a diferencias de temperatura local en el proceso de solidificación de la pieza.

Las macrotensiones son homogéneas a escala macroscópica al menos en una dimensión. Las microtensiones pueden existir incluso en ausencia de macrotensiones, son inhomogéneas a escala microscópica pero aleatoriamente distribuidas a escala macroscópica. Las microtensiones pueden ser causadas por macrotensiones debido a incompatibilidad elástica entre microdominios (granos cristalinos) y a deformaciones plásticas diferentes entre distintos microdominios. Otras causas son: precipitados de fases cristalinas, recristalización de microdominios amorfos, inclusión de impurezas, implantación iónica, desorción de gases y corrosión.

1.3.3.2. Tensiones residuales en un recubrimiento

El origen más frecuente de las tensiones residuales en un recubrimiento es la diferencia de coeficientes de dilatación entre el recubrimiento y el sustrato, estas tensiones pueden ser compresivas o tensiles según sea el signo de la diferencia de los coeficientes de dilatación. Este tipo de tensiones son siempre macroscópicas por el carácter extendido que tienen las dilataciones térmicas. Además, las capas delgadas pueden presentar macrotensiones y también microtensiones de origen diverso como pueden ser cambios de fase cristalina, cambios de tamaño y orientación de los granos cristalinos, segregación de impurezas, implantación iónica y otros.

En una capa fina, las tensiones biaxiales o uniaxiales macroscópicas son paralelas a la superficie de la capa. La dirección de las tensiones macroscópicas en las

capas finas adheridas sobre un sustrato delgado puede ser determinada por un examen del sustrato (cubierto solo por un lado). Si el lado cubierto es cóncavo, la tensión en la capa es tensil, si el lado cubierto es convexo la tensión es compresiva. A fin de medir las tensiones, es necesario asegurarse de medir el cambio en el radio de curvatura del sustrato antes y después de recubrir. Claramente, para un nivel de tensión dado, el cambio en la curvatura aumentará como el espesor del sustrato es disminuido o el espesor de la capa es aumentado. Existen varios métodos para la medida de las tensiones de un recubrimiento, a continuación se describen dos métodos ampliamente usados.

1.3.3.3. Métodos de medida de tensiones en los recubrimientos

- Método basado en la difracción de rayos X

Los métodos de difracción de rayos X permiten determinar la deformación (incremento/disminución) de la distancia interplanar del material provocada por las tensiones residuales. En un material polifásico se analiza una de las fases de la que se conozca bien su patrón de difracción en estado relajado, permitiendo determinar la magnitud, signo y dirección de la tensión a la que esta sometida, este método es válido para tensiones mono, bi y triaxiales. La magnitud y dirección de la deformación en la fase analizada refleja la magnitud y dirección de la macrotensión presente a su alrededor.

En el caso de los recubrimientos, se analiza la difracción en los microcristales de un material monofásico policristalino que constituye en la capa. Se puede deducir la deformación uniaxial de los granos cristalinos incluidos en la capa, en función de su orientación individual respecto al plano del sustrato, de este análisis se pueden deducir las tensiones mono y biaxiales que presenta el recubrimiento.

El detector de rayos X es movido sobre un rango de ángulos 2θ , para encontrar el ángulo θ , de la difracción de granos que satisfacen la ley de Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$, donde “ d ” es el espaciado interplanar atómico. Los granos que tienen planos con este espaciado y son paralelos a la superficie serán difractados, como lo muestra la figura 1.23a. Esta difracción toma lugar desde una capa superficial delgada ($\approx 20 \mu\text{m}$). Si la superficie de la muestra está en compresión, el espaciado “ d ” de estos planos es

más grande que en el estado desestresado, por el efecto de Poisson. Si la muestra se inclina con respecto al haz que llega (fig. 1.23b), difractan granos nuevos.

El resultado es que si con la inclinación de los planos cristalinos respecto del plano del sustrato, el espaciado “ d ” disminuye, resulta que la capa está en tensión compresiva, como es mostrado en la figura 1.23b. A este efecto, el espaciado interplanar en los microcristales actúa como una galga de esfuerzo residual. Cuando el tamaño de los microcristales es extremadamente pequeño, estos son afectados por ambas micro y macrotensiones. El método de rayos X mide la suma de estas tensiones [Noyan p.6].

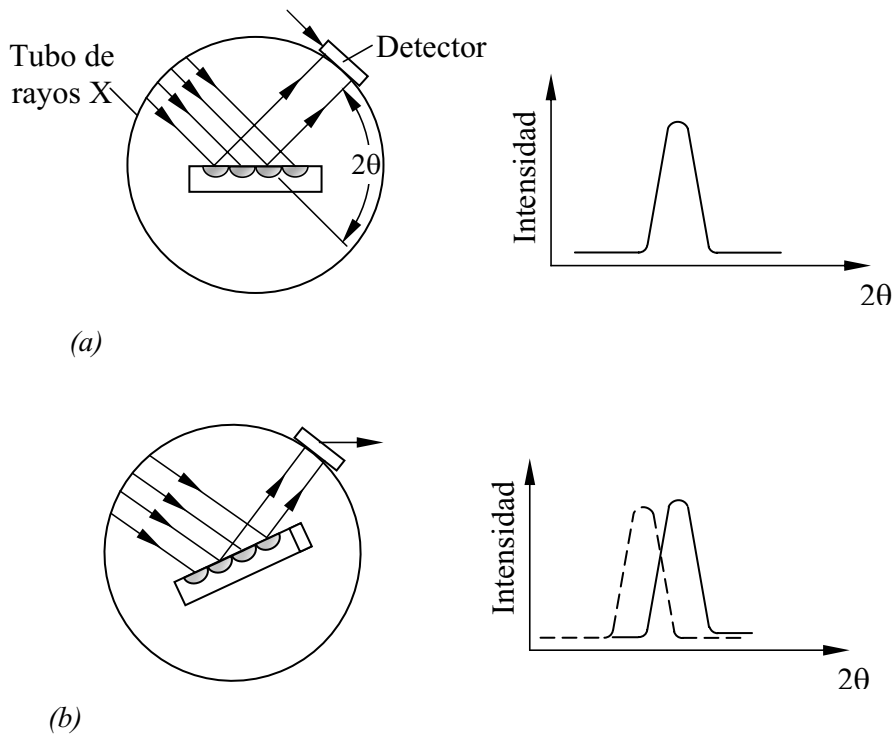


Figura 1.23- (a) Esquema del difractómetro cuando el haz incidente difracta rayos X de longitud de onda λ desde planos que satisfacen la ley de Bragg en cristales con estos planos paralelos a la superficie de la muestra. (b) Con la muestra inclinada la difracción ocurre desde otros granos, pero desde los mismos planos, y estos son más cercanamente perpendiculares a la tensión.

- Método basado en la curvatura de un sustrato delgado

Un sustrato en forma de lámina delgada, recubierto por una capa tensionada, se curva. La tensión biaxial del recubrimiento se puede calcular mediante la ecuación de Stoney [Ikeda, Chen]:

$$\sigma = \frac{Eh^2b}{3(1-\nu)a^2t} \quad (1.21)$$

Donde: E es el módulo elástico del sustrato

h es el espesor del sustrato

b es la deflexión del sustrato

ν es el coeficiente de Poisson del sustrato

a es la mitad de la longitud del rectángulo del sustrato

t es el espesor del recubrimiento

Comúnmente se utilizan obleas de silicio como sustratos, con el fin de poder determinar la curvatura del sistema recubrimiento-sustrato se corta la oblea en una forma rectangular para medir la curvatura en la dirección longitudinal. La curvatura se puede medir mediante perfilometría, realizando un barrido a lo largo del sustrato para obtener un perfil superficial de altura, antes y después de depositar el recubrimiento, debido a que el sustrato ya puede tener algo de curvatura previo al depósito. La diferencia entre estas dos curvaturas es debida al recubrimiento y por tanto es la que se utiliza para calcular las tensiones del recubrimiento. La figura 1.24 muestra un ejemplo de perfil superficial de una oblea de silicio cubierta con un recubrimiento de CrC. En esta gráfica $b = -1260 \mu\text{m}$ y $a = 1550\mu\text{m}$.

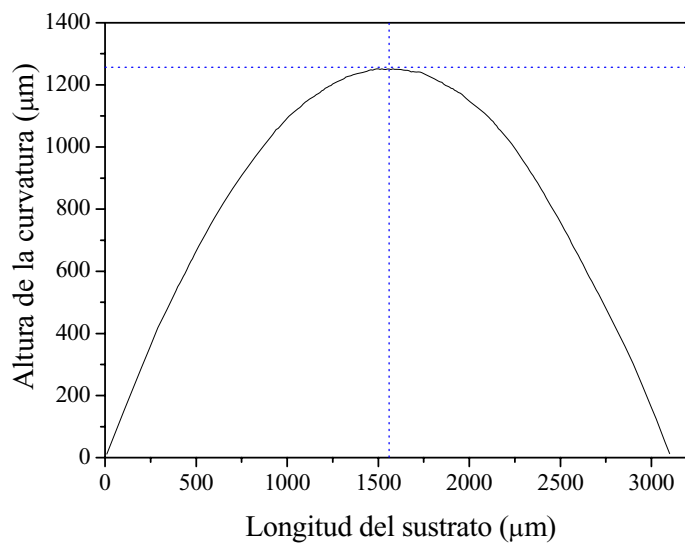


Figura 1.24- Perfil de curvatura de un recubrimiento de CrC depositado sobre una oblea de silicio obtenido por perfilometría, el espesor del sustrato es de 0.3 mm.

Este método de medir las tensiones residuales de un recubrimiento solamente es útil para determinar variaciones de las tensiones entre varios recubrimientos, puesto que al precisar de un sustrato delgado, generalmente una oblea de silicio, las tensiones que sufre el recubrimiento sobre este sustrato concreto no tienen por qué coincidir con las tensiones del recubrimiento depositado sobre la pieza real.

1.3.4. Adhesión

1.3.4.1. Definición

La adhesión es el fenómeno que ocurre cuando dos superficies resultan unidas permanentemente debido a fuerzas que se desarrollan entre ellas, estas fuerzas son de diferente magnitud según sea su origen químico, electrostático, fuerzas de van der Waals, capilaridad o combinaciones de éstas.

1.3.4.2. Origen de las fuerzas de adhesión

La adhesión puede ser evaluada de tres maneras diferentes: adhesión fundamental, adhesión termodinámica y adhesión práctica. La adhesión fundamental sería la suma de todas las interacciones intermoleculares interfaciales entre los materiales en contacto. Si se conociera la interacción entre las moléculas del material del recubrimiento y del sustrato y el número de moléculas por unidad de área de contacto, entonces se podría calcular la adhesión fundamental. Otra manera de evaluar la adhesión sería mediante métodos termodinámicos, de esta manera la consecuencia de la adhesión sería un cambio en la energía libre total cuando una interficie es formada (o separada) [Adamson p.483]:

$$W_A = \gamma_s + \gamma_R - \gamma_{SR} \quad (1.22)$$

donde W_A es la energía de adhesión y γ_s y γ_R representan las energías libres de la superficie del sustrato sin recubrir y de la superficie del material del recubrimiento, respectivamente, y γ_{SR} es la energía libre de la interficie una vez formada la adhesión [Mittal p.2, Volinsky].

La adhesión práctica se entiende como la fuerza de adhesión necesaria para separar dos superficies. La fuerza de adhesión tiene su origen en los enlaces

moleculares entre el recubrimiento y el sustrato. También existen otras fuerzas que tienden a unir o separar recubrimiento-sustrato como son las macro-tensiones residuales en el recubrimiento y en el sustrato que puedan proporcionar alguna componente de fuerza perpendicular a la interficie.

Un aspecto a considerar es la diferencia entre adhesión y cohesión. La cohesión representa las fuerzas de unión atómica dentro de un material; o sea, las fuerzas que existen en el volumen del material uniendo un átomo a otro o una molécula a otra y evitando que el sólido se separe en partes. Así por ejemplo, para fracturar en dos partes un material cristalino en volumen y formar dos pedazos, con dos nuevas superficies, es necesario vencer las fuerzas cohesivas del cristal. Sin embargo, cuando dos materiales disímiles (o aún idénticos) se ponen en contacto sólido con una interfase, la unión de la superficie de un sólido a la superficie del otro resulta en la formación de uniones adhesivas; las fuerzas de adhesión son, en general, superiores a las de cohesión, pero en algunos casos esta relación puede ser inversa; cuando se evalúa la adhesión entre dos superficies se distingue entre fallas adhesivas (fractura en la interfase) y fallas cohesivas (fractura en el volumen de uno de los materiales).

La adhesión es causada por atracciones interatómicas, por tanto la adhesión se considera que tiene naturaleza química o bien física. Una interacción química involucra la formación de enlaces covalentes, enlaces iónicos, enlaces metálicos o enlaces por puente de hidrógeno; mientras que una interacción física involucra fuerzas de van der Waals o bien fuerzas electrostáticas, siendo mucho más débiles que las de interacción química.

1.3.4.3. Factores que afectan la adhesión

Existen diferentes causas responsables de las fallas de adhesión de las capas delgadas como: esfuerzos de tracción por encima de la capa en el caso de piezas adheridas sobre la capa y cavitación en líquidos; esfuerzos de compresión por debajo de la capa debido a corrosión del sustrato, etc. y por esfuerzos de compresión o tracción laterales en la capa tales como deformación por flexión del sustrato (deformación cóncava = compresión de la capa y deformación convexa = extensión de la capa) o bien deformación por aplastamiento del sustrato. Además de los esfuerzos externos aplicados, diversos efectos propios de la capa pueden debilitar la adhesión de ésta al

sustrato por ejemplo: curvaturas por rugosidad, microdefectos en el sustrato o en el recubrimiento, etc.

Un recubrimiento es sólo bueno y útil si su adhesión a la superficie del sustrato es buena. La mala adhesión permite desconchado y fallas adhesivas. Las principales causas de una mala adhesión son:

- Falta de afinidad química entre el sustrato y la capa.
- Falta de contacto, lo cual puede ser causado por la presencia de un cuerpo extraño (gas, líquido) entre las superficies en unión.
- Tensiones residuales en el recubrimiento.
- Procesos de corrosión entre el recubrimiento y el sustrato.

Entre los procedimientos recomendados para obtener una buena adhesión recubrimiento-sustrato se tienen:

- Escoger un par recubrimiento-sustrato con afinidad química probada.
- Una buena limpieza previa al depósito, para evitar las regiones sin contacto interfacial real.
- Depositar a temperaturas elevadas, para mejorar la desorción de gases y la movilidad superficial de los átomos condensados.

Comúnmente la adhesión se cuantifica como la fuerza de adhesión W' por unidad de área requerida para separar dos superficies en contacto, según esto la adhesión tendría unidades de presión, lo cual permite tener en cuenta la fuerza normal aplicada y las condiciones a las cuales se ha aplicado. Existen varias técnicas para evaluar la adhesión de un recubrimiento al sustrato. Estas técnicas son relativamente empíricas, resultan reproducibles cuando se aplican sobre materiales similares y en una serie análoga de combinaciones capa-sustrato, dan resultados útiles cuando el método de prueba emplea condiciones y esfuerzos similares a los que se encuentran en la aplicación práctica de cada recubrimiento.

1.3.4.4. Clasificación de las principales técnicas de medida de adhesión de acuerdo al método empleado para el desprendimiento del recubrimiento

Según la definición de adhesión práctica, los métodos de determinación de la adhesión se basan en aplicar una fuerza que provoque la falla en el sistema recubrimiento-sustrato, causando el desprendimiento del recubrimiento. Existen algunas técnicas de medida de adhesión basadas en los métodos de desprendimiento de los recubrimientos entre los cuales se tienen:

- **Desprendimiento de un recubrimiento aplicando fuerzas de tracción sobre él:** entre las técnicas de medida de adhesión que aplican estas fuerzas se tienen la prueba “pull-off” que consiste en pegar un disco metálico con un pegamento sobre la superficie del sistema a ensayar y aplicar una fuerza de tracción para desprender el disco, si el pegamento resiste más que la unión recubrimiento-sustrato permite determinar la fuerza de esta unión. Otra técnica que ha tenido una amplia aceptación en el campo industrial para pruebas de adhesión de recubrimientos con poca adhesión es la prueba de la banda adhesiva, se realizan una serie de cortes con rayador en la superficie del recubrimiento en forma de cuadrícula, se adhiere encima una banda adhesiva determinada y se aplican esfuerzos de tracción para despegarla, el número de porciones del recubrimientos que quedan adheridos al sustrato sin desprenderse cuantifica su adhesión, la norma estándar de esta prueba de adhesión es la ASTM D-3359 [NACE]. Estas técnicas se utilizan habitualmente para evaluar la adhesión de pinturas, barnices y recubrimientos poliméricos en general, ya que para recubrimientos duros son muy limitadas por la resistencia del adhesivo que fallaría primero que el recubrimiento. El método de ondas ultrasónicas en un líquido trata de desprender el recubrimiento provocando cavitación en él mediante ondas ultrasónicas [Bodo, Campbell, Ollendorf].
- **Desprendimiento del recubrimiento aplicando esfuerzos de compresión:** consiste en aplicar fuerzas en la cara interna del recubrimiento que está en contacto con el sustrato, algunos de los procesos que originan estas fuerzas son corrosión del sustrato, ondas ultrasónicas, gases a presión y grandes velocidades angulares que provocan fuerzas centrífugas elevadas sobre el recubrimiento. Los métodos que aplican estas fuerzas son los menos utilizados.

➤ **Desprendimiento del recubrimiento aplicando esfuerzos de compresión/tracción laterales en el recubrimiento:** estos esfuerzos se aplican mediante deformación por flexión del sustrato; la deformación compresiva o extensiva del sustrato puede provocar que el recubrimiento sea capaz de adaptarse a la nueva forma del sustrato y como consecuencia se puede desprender de él. La deformación por hundimiento del sustrato se hace presionando el sistema recubrimiento-sustrato con una punta esférica de manera que se generen tensiones tanto compresivas como extensivas que provoquen, bien sea la falla cohesiva del recubrimiento, la falla adhesiva o las dos fallas. Dos técnicas que se basan en la aplicación de esfuerzos para provocar el hundimiento del sustrato (indentación estática y prueba de rayado) son las que se utilizan universalmente para la evaluación de la adhesión de recubrimientos metálicos y cerámicos con buena adhesión, por tanto se describirán con más de detalle.

- **Indentación estática**

En la industria son ampliamente usadas las pruebas de indentación estática, como un medio rápido y conveniente para obtener una indicación cualitativa de adhesión. La deformación del sustrato por indentación consiste en presionar el sistema capa-sustrato con una punta de forma esférica de geometría Rockwell C (forma cónica con ángulo apical de 120° y radio de 200 μm) aplicando una carga conocida, de forma que se produzca una indentación profunda. La relajación de las tensiones en esta zona al retirar el indentador puede provocar la aparición de grietas y desconchado de la capa alrededor de la indentación y el sustrato queda deformado con una huella esférica. Después de realizar la indentación se hacen observaciones al microscopio, de las fallas resultantes alrededor de la huella de indentación lo que permite cualificar la adhesión de la capa sobre ese sustrato. La figura 1.25 ilustra un ejemplo de una huella de indentación obtenida mediante esta técnica en una capa de CrAlN sobre un sustrato de carburo cementado, alrededor de la huella se observa agrietamiento de la capa [Uchida].

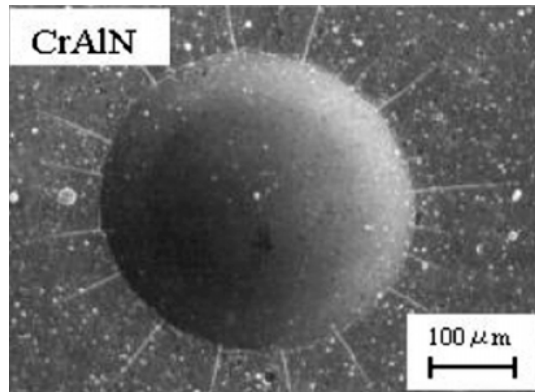


Figura 1.25- Huella de indentación Rockwell sobre una capa de CrAlN depositada sobre un sustrato de carburo cementado.

- **Prueba de rayado “Scratch Test”**

Heavens fue el primero en usar esta prueba, después Benjamín y Weaver y muchos investigadores más han utilizado el mismo principio pero haciendo cambios en el modelo teórico original [Hedenqvist_2]. Una de las razones de la amplia aceptación de esta prueba en la práctica es debido a que es un ensayo sencillo, que requiere poca o ninguna preparación de la muestra, suministra resultados cuantitativos de adhesión y es muy rápida.

Este ensayo consiste básicamente en realizar una indentación con un indentador de geometría Rockwell C (indentador cónico de ángulo apical 120° con radio de $200 \mu\text{m}$) mientras la muestra o el indentador se desplaza en una dirección (dirección de rayado), manteniendo en todo momento la punta del indentador en contacto con la muestra. Este rayado puede realizarse a carga constante durante toda una raya y aumentando la carga en rayas sucesivas, o se puede hacer aumentando la carga progresivamente en una única raya. La carga aplicada W es aumentada hasta que el surco de deformación en el sustrato causa tensiones las cuales resultan en fallas de la capa. La carga más pequeña a la cual el recubrimiento es dañado por falla adhesiva o cohesiva es llamada **carga crítica** (L_c) y es determinada por emisión acústica, por el coeficiente de fricción o por el perfil de penetración y se debe constatar por microscopía óptica o electrónica. La definición de falla en este caso puede ser el inicio de

agrietamiento alrededor del indentador, desprendimiento de la película, o la producción de un canal en el cual todo el recubrimiento ha sido removido.

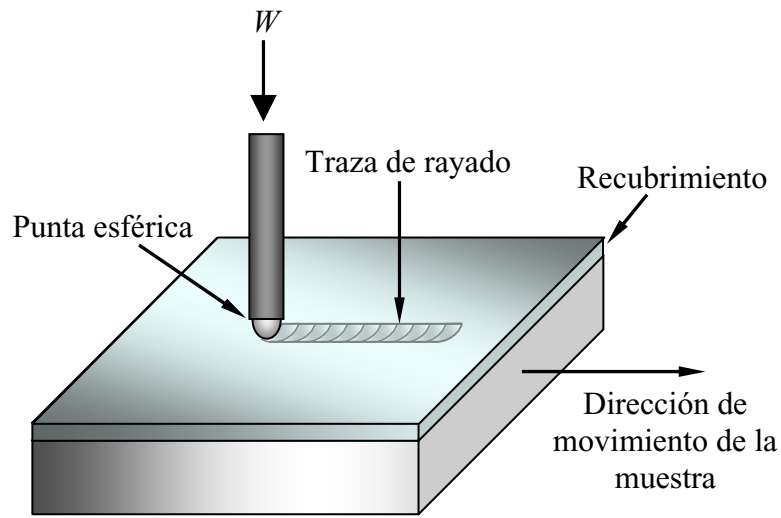
El tipo de falla del recubrimiento depende en alguna medida de la ductilidad de la película y del sustrato. La figura 1.26a muestra un esquema de la forma como se realiza una prueba de rayado, en la figura 1.26b se puede observar una gráfica típica del coeficiente de fricción vs. carga aplicada. A cargas pequeñas el coeficiente de fricción corresponde al del recubrimiento y en la medida en que se aumenta la carga, la fricción empieza a aumentar como se van generando fallos en el recubrimiento. Generalmente, para recubrimientos delgados duros, aparecen microgrietas en la película durante el rayado antes de la falla de adhesión final. El punto señalado como carga crítica menor corresponde a la carga mínima a la cual ocurre la primera grieta. El punto en el que se indica la carga crítica mayor corresponde a la carga a la cual ocurre el desprendimiento completo del recubrimiento [Zhang_2].

La carga crítica será en general, función de una serie de parámetros que se clasifican en dos grupos: intrínsecos y extrínsecos, los cuales se describen a continuación [Chalker, Steinmann, Randall]:

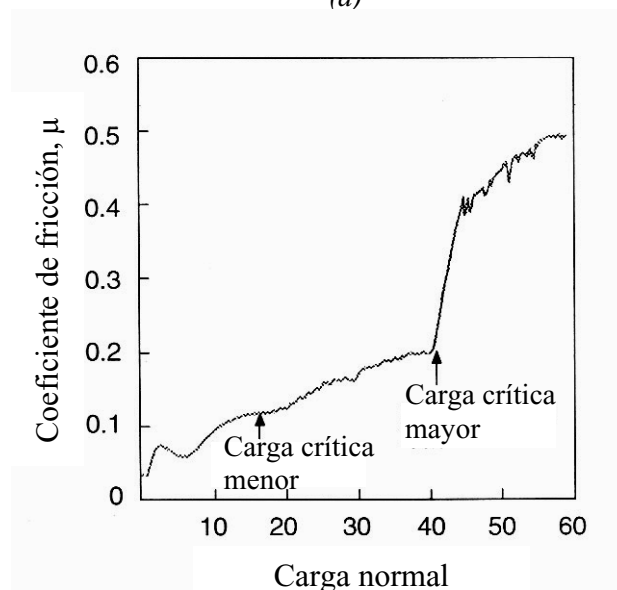
- **Parámetros intrínsecos a la técnica de medida**

- Radio de la punta del indentador: la presión ejercida por el indentador sobre la muestra varía como $1/R^2$ donde R es el radio del indentador, debido al cambio de área del contacto. Teniendo en cuenta esto se debe tener precaución a la hora de comparar medidas realizadas con indentadores de radios diferentes.
- Velocidad de rayado: es la velocidad a la cual el indentador recorre la distancia de rayado.
- Tasa de carga: velocidad a la cual se incrementa la carga linealmente desde un valor inicial establecido hasta el valor final deseado.
- Desgaste del diamante: este parámetro es muy importante debido a que si el indentador no presenta una superficie esférica sin defectos, ésta puede causar daños en la capa no como consecuencia de las tensiones generadas sino por el contacto físico produciendo arañazos en la capa. Esto se debe controlar

mediante inspecciones microscópicas del indentador antes de realizar cada prueba.



(a)



(b)

Figura 1.26- (a) Esquema de la prueba de rayado "Scratch Test" y (b) gráfica típica del coeficiente de fricción en función de la carga aplicada.

- **Parámetros extrínsecos a la técnica de medida**

- Propiedades del sustrato: la dureza, el módulo elástico, el coeficiente de expansión térmica y la rugosidad influyen en el nivel de tensiones residuales acumuladas por la capa.

- Propiedades de la capa: también la dureza, el módulo elástico, las tensiones residuales, las propiedades de la interficie, rugosidad y espesor de la capa influyen en el valor de la carga crítica.
- Coeficiente de fricción y fuerza de fricción entre la punta del indentador y la capa, también se ha encontrado que influyen en la carga crítica.
- Condiciones en la superficie de la capa (existencia de capas lubricantes o superficiales) y condiciones del ensayo (ambiente, humedad, temperatura) pueden afectar la estructura y propiedades de la capa y al coeficiente de fricción.

Cuando los recubrimientos son duros y bien adheridos al sustrato, es necesario utilizar fuerzas muy elevadas para conseguir el desprendimiento de los recubrimientos, o bien reducir el radio del indentador para conseguir aumentar la presión. En este último caso se trabaja con fuerzas muy pequeñas (del orden de mN hasta 10 N), por lo cual esta técnica se ha denominado microrayado “Microscratch”.

➤ **Mecanismos de falla en el sistema capa-sustrato durante una prueba de rayado**

Es posible que la falla del sistema capa-sustrato, con el consecuente desprendimiento de la capa, se produzca en la interfase, en el volumen de la capa o en el volumen del sustrato. Si la falla se produce en la interfase será de tipo adhesivo, mientras que si se produce en el volumen de los materiales es de tipo cohesivo.

Los modos de falla en pruebas de rayado para recubrimientos duros pueden ser separados en cuatro categorías [Bull_2, Bull_3]:

- Agrietamiento a través del espesor incluyendo agrietamiento tensil detrás del indentador, agrietamiento conformal como el recubrimiento es curvado en la traza de rayado. Estas grietas se pueden extender en el sustrato si es suficientemente frágil pero usualmente son detenidas en la interfase en un recubrimiento duro sobre un sustrato más blando.
- Desprendimiento del recubrimiento incluyendo desconchado compresivo delante del indentador o desconchado inducido por recuperación elástica detrás del indentador.

- Astillamiento dentro del recubrimiento usualmente observado para recubrimientos gruesos sobre un sustrato más blando. La prueba de rayado prácticamente no puede medir la adhesión de recubrimientos más gruesos de 50 μm en su forma convencional, ya que es imposible generar tensiones lo suficientemente grandes en la interfase antes de que ocurra astillamiento del recubrimiento.
- Astillamiento dentro del sustrato para recubrimientos frágiles sobre sustratos frágiles donde la adhesión es buena, el sistema tiende a portarse como el material en volumen frágil y ocurre el astillamiento del sustrato a menos que el recubrimiento sea suficientemente grueso.

Para recubrimientos y sustratos dúctiles la prueba es dominada por la deformación plástica y no se observa agrietamiento pero si se puede observar deslizamiento de la capa sobre el sustrato. Para recubrimientos duros sobre sustratos blandos la deformación del sustrato es predominantemente plástica, mientras que el recubrimiento puede deformarse plásticamente o fracturarse cuando es curvado en la traza creada por la deformación plástica del sustrato. Recubrimientos blandos sobre sustratos más duros tienden a deformarse plásticamente y puede ocurrir alguna extrusión entre la punta y el sustrato, en esta situación ocurre un adelgazamiento del recubrimiento debido a la deformación plástica y el sustrato se fractura de una manera significativa. Para recubrimientos duros sobre sustratos duros la deformación plástica es mínima y la fractura domina la respuesta al rayado [Bull_2].

Las características observadas en la traza de rayado residual se pueden comparar con los patrones de referencia previamente publicados a fin de establecer los diferentes modos de falla o fractura. La figura 1.27 muestra una clasificación de los tipos de falla que se encuentran en un ensayo de rayado [Hendenqvist_1]. Cuando se aplican pequeñas cargas se produce una deformación elástica y plástica sin causar daño aparente en la capa, figura 1.27a. Cuando la carga es aumentada se puede originar la aparición de grietas (fig. 1.27b) debido a las tensiones inducidas con el indentador. Estas grietas pueden causar el desconchado del sistema bien sean de origen adhesivo o cohesivo, figura 1.27c. Cuando hay un aumento muy acusado de las fuerzas de fricción (cargas mayores), es probable que ocurra el desprendimiento de la capa, figura 1.27d.

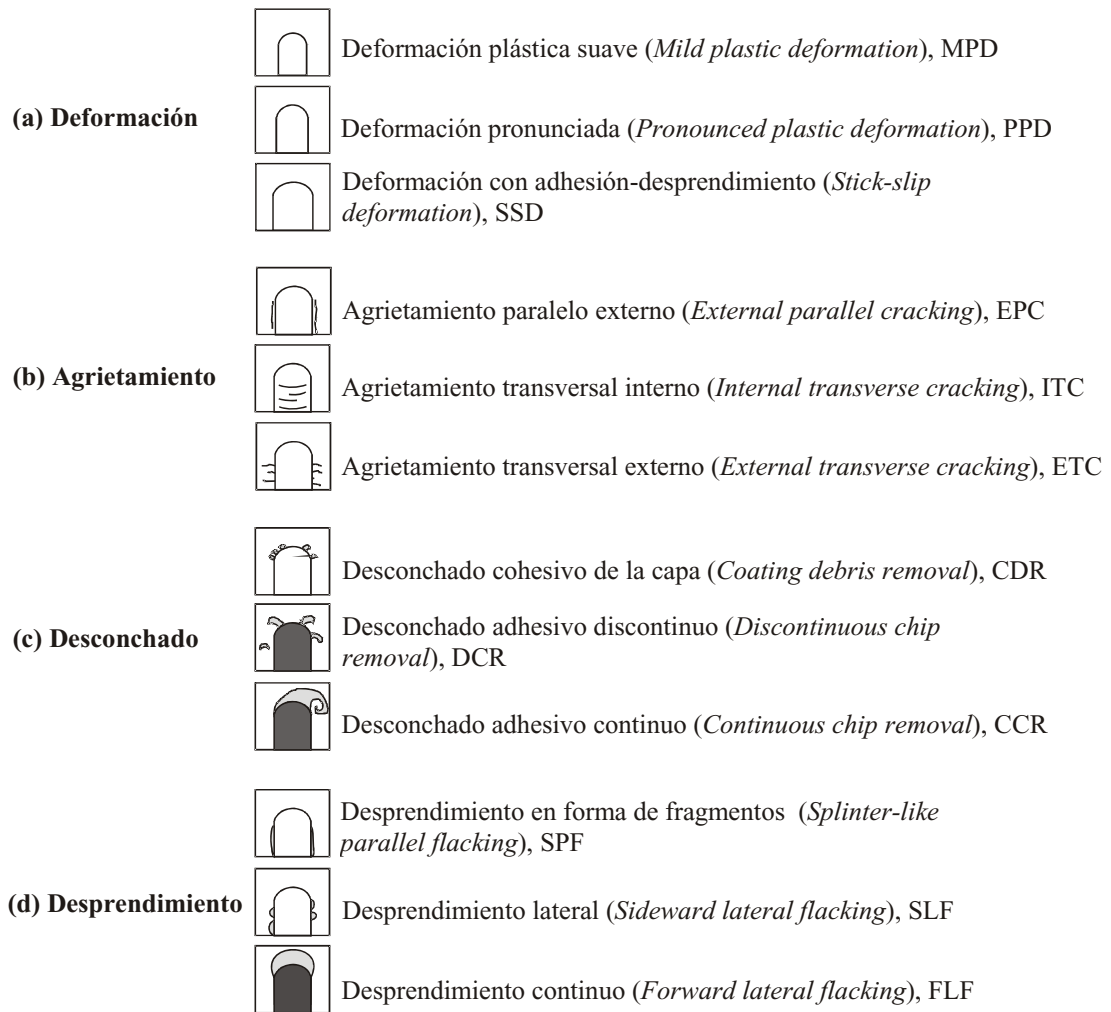


Figura 1.27- Clasificación de los diferentes mecanismos de falla provocados por un indentador esférico en un sistema capa-sustrato. Las partes oscuras son las zonas del sustrato que han quedado descubiertas.

