

Técnicas de Caracterización de los Recubrimientos

Gilberto Bejarano Gaitán

Profesional Laboratorio de Recubrimientos Duros

Centro de Desarrollo Tecnológico y Asistencia Técnica a la Industria CDT - ASTIN

Los Recubrimientos Duros y Películas Delgadas poseen espesores que van desde los nanómetros hasta las 15 micras, por lo tanto su caracterización requiere de tecnologías de punta y con alto grado de complejidad tecnológica. A continuación se describen algunos de los métodos más importantes para la caracterización de tales recubrimientos:

- 1 La prueba Calotest
- 2 La prueba de rayado
- 3 La prueba de adherencia por el método Rockwell C
- 4 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)
- 5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)
- 6 Nanoindentación
- 7 Ensayos de corrosión
- 8 Medición de tensiones superficiales.

1. La Prueba del Calote (Calotest)

Este método para medir espesores de película entre 1 y 20 micras, está contemplado en la norma DIN 1071 y es de amplia utilización a nivel de laboratorio. Una representación esquemática de la técnica se observa

en la Figura 1.

En este ensayo se coloca la probeta sobre un soporte plano y sobre ella se hace girar un bola de acero eutectoide, la cual ha sido previamente impregnada con una solución de alcohol y con pasta de diamante con un tamaño de grano menor o igual a 1 micra. La bola impregnada provoca un desgaste abrasivo sobre la superficie de la probeta y origina un cráter tal como se aprecia en la Figura 1. El espesor h del recubrimiento se calcula aplicando la siguiente ecuación derivada de las relaciones geométricas de la huella ⁽¹⁾:

$$h = (D^2 - d^2) / 4\phi \quad (\text{Ec. 1})$$

D y d son los diámetros externo e interno de la huella respectivamente, y ϕ es el diámetro de la bola utilizada. Esta prueba se realiza en el Centro ASTIN, con un equipo diseñado y fabricado por funcionarios del Centro.

2. La Prueba de Rayado

Es uno de los métodos más utilizados para caracterizar la adherencia de películas delgadas. Aquí se aplica una fuerza normal y creciente sobre la superficie del material, a través de un indentador de diamante, tal como el que se emplea para medir la dureza Rockwell C. La fuerza aplicada oscila entre $1\mu\text{N}$ y los 100 N, mientras que el indentador mismo se mueve a lo largo sobre la

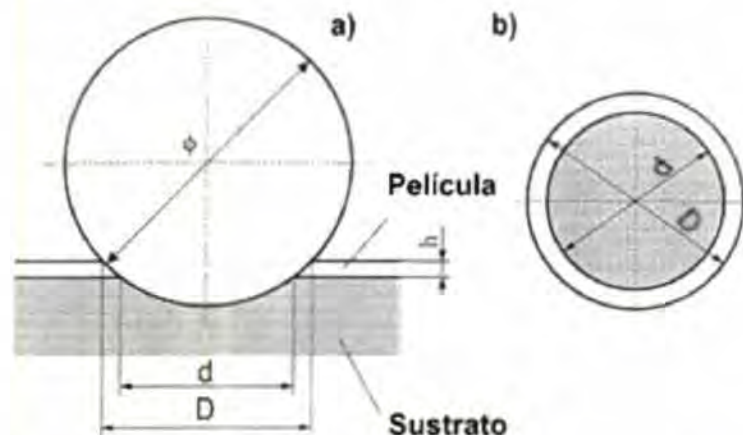


Figura 1. Esquema de la prueba Calotest para medición de espesores⁽¹⁾



Figura 2. Prueba de Rayado (Scrach Test) ⁽¹⁾

superficie de la muestra. Durante el ensayo se registran la fuerza aplicada, el desplazamiento y la penetración del indentador en dicha superficie. La carga específica, es decir, la fuerza que produce el desprendimiento del recubrimiento, bajo la cual aparece la primera delaminación, se denomina carga crítica y es la base para determinar cualitativamente la adherencia de la película o del recubrimiento sobre el sustrato. La Figura 2 muestra una representación de esta prueba ⁽¹⁾.

El inicio de la delaminación puede apreciarse bajo el microscopio o, en su defecto, puede ser detectada electrónicamente mediante una señal auditiva en los equipos modernos.

3. Prueba de Adherencia por el Método de Rockwell C

Este método de determinación de la adhesión de los recubrimientos duros fue desarrollado y patentado por la firma Daimler Benz bajo la norma No. 81, y se lleva a cabo aplicando el método de Rockwell C. En este caso particular, se aplica una carga de 150 Kg sobre la superficie recubierta con un indentador cónico de diamante de 120° de apertura y una punta redondeada con un radio de 0,2 mm. Esta carga aplicada origina, sobre la

superficie de la muestra, una impresión con grandes tensiones inducidas de tracción y compresión alrededor de ésta. El valor de las tensiones puede superar la energía responsable de la adhesión en la interfase sustrato-recubrimiento, causando el desprendimiento de este último en algunas zonas. Para llevar a cabo el ensayo se necesitan los siguientes materiales:

- Un equipo para medición de dureza Rockwell C
- Un microscopio con un aumento mínimo de 50.
- Cartas o tarjetas de comparación de Daimler Benz para los diferentes tipos de impresiones Rockwell existentes para cada sistema sustrato-recubrimiento.

La Figura 3 muestra un ejemplo de medición de la adhesión de un recubrimiento de TiN sobre acero rápido y la respectiva carta de comparación⁽²⁾.

4. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un instrumento mecano-

óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de nN) a través de la medición óptica del movimiento de un cantilever sobre la superficie de la muestra. El cantilever tiene una longitud de 200 micras y termina en una punta piramidal muy aguda de 100 Å de diámetro, fabricada en material duro y de una enorme sensibilidad ⁽³⁾.

La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones, mientras el cantilever palpa y traza en detalle la superficie de la muestra. Todos los movimientos son controlados por computadora. La fuerza atómica, evidente cuando el cantilever está próximo a la superficie de la pieza, se detecta a través de la torsión que experimenta aquél. La dirección del haz láser reflejado por la parte posterior del cantilever cambia con la torsión del mismo. La detección del

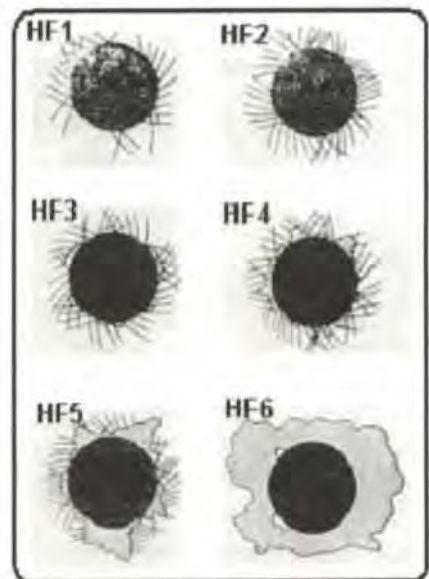


Figura 3. Carta de comparación para la determinación de la adhesión de un recubrimiento por el método de Rockwell C. El comportamiento HF5 y HF6 no son admisibles ⁽²⁾



Figura 4. Esquema de un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) ⁽³⁾

haz es transformada en señales eléctricas cuyo procesamiento permite construir una imagen real de la superficie igual a la resultante de un barrido de ésta. La resolución del instrumento es de menos de 1nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones. Las técnicas utilizadas en este método van desde el tipo de no contacto hasta el de contacto y el de contacto intermitente. Un esquema de las partes básicas del microscopio de fuerza atómica se puede apreciar en la Figura 4.

5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se basa en la detección y visualización de los electrones secundarios y retrodispersados procedentes de la interacción del haz de electrones sobre la superficie de la muestra que se va a analizar.

En un microscopio electrónico de barrido, el haz de electrones tiene una potencia variable entre 1 y 50 keV, y se realiza un vacío del orden de 10^{-7}

atmósferas en la cámara de la muestra. El haz de electrones se focaliza sobre la superficie de una muestra masiva, barriendo la superficie de la misma. Los electrones secundarios y retrodispersados son captados por un detector, llevándose la señal a un

tubo de rayos catódicos, donde es representada. En este tubo la señal realiza un barrido de la pantalla de manera sincronizada con el movimiento del haz electrónico sobre la muestra formando una imagen aumentada de la superficie. La Figura 5 muestra una representación esquemática de un SEM ⁽⁴⁾.

6. Nanoindentación

La medición de la dureza de películas delgadas con espesores del orden de nanómetros representa un enorme problema, pues según Bückle, la penetración máxima permisible del indentador en el recubrimiento debe ser de 1/10 de su espesor, para no involucrar la dureza del sustrato en la medición. Esto requiere de fuerzas extremadamente pequeñas y la medición de huellas impresas diminutas en la superficie, lo cual solo es posible alcanzar con las tecnologías modernas de medición. La nanoindentación permite aplicar cargas del orden de nN hasta los 70N, con lo cual se pueden medir

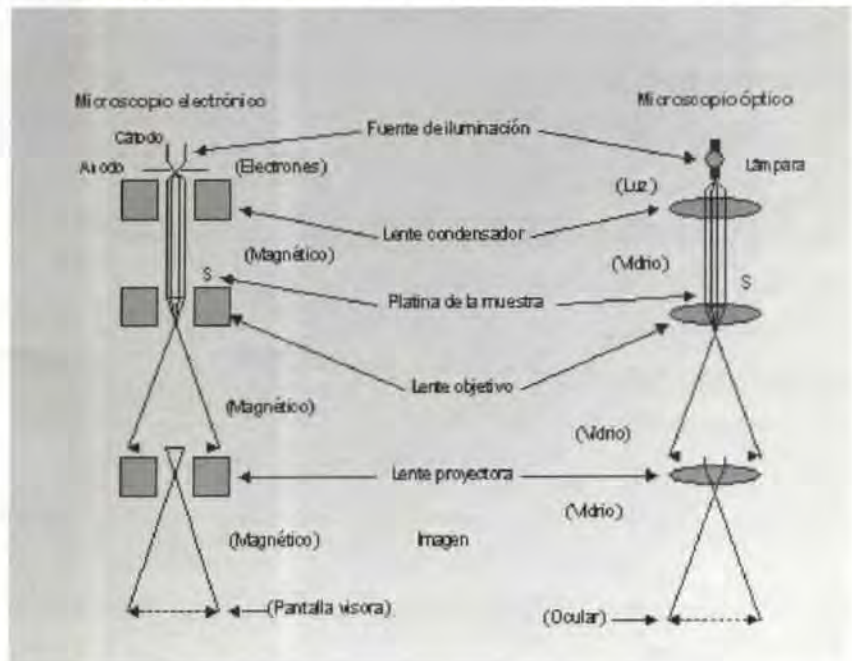


Figura 5. Representación esquemática del funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido ⁽⁴⁾

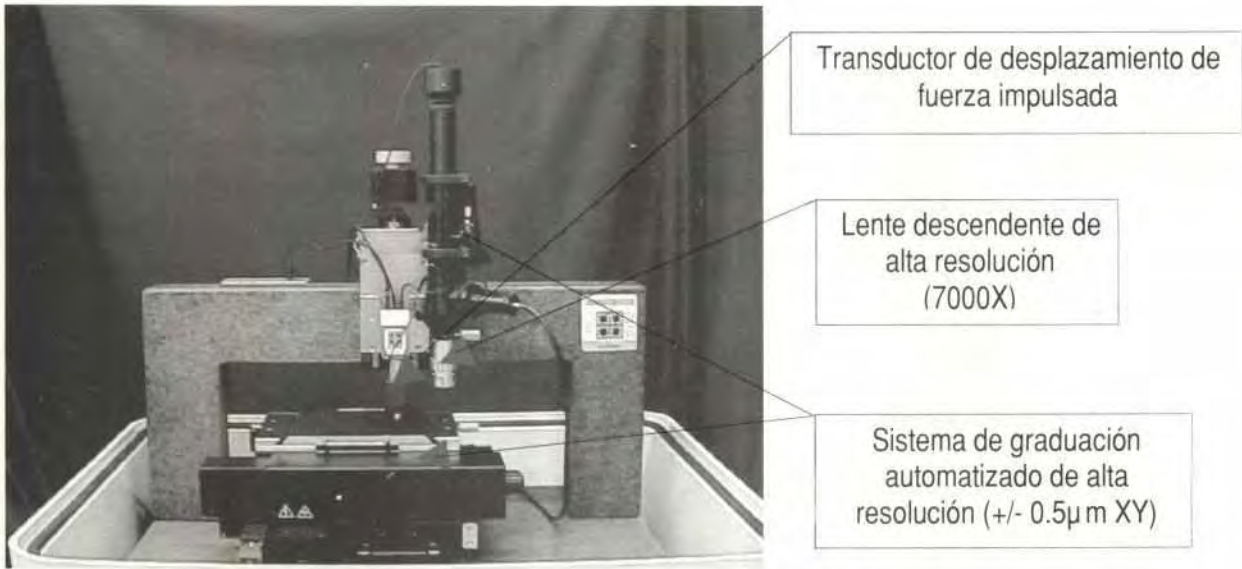


Figura 6. Equipo nanoindentador⁽⁵⁾.

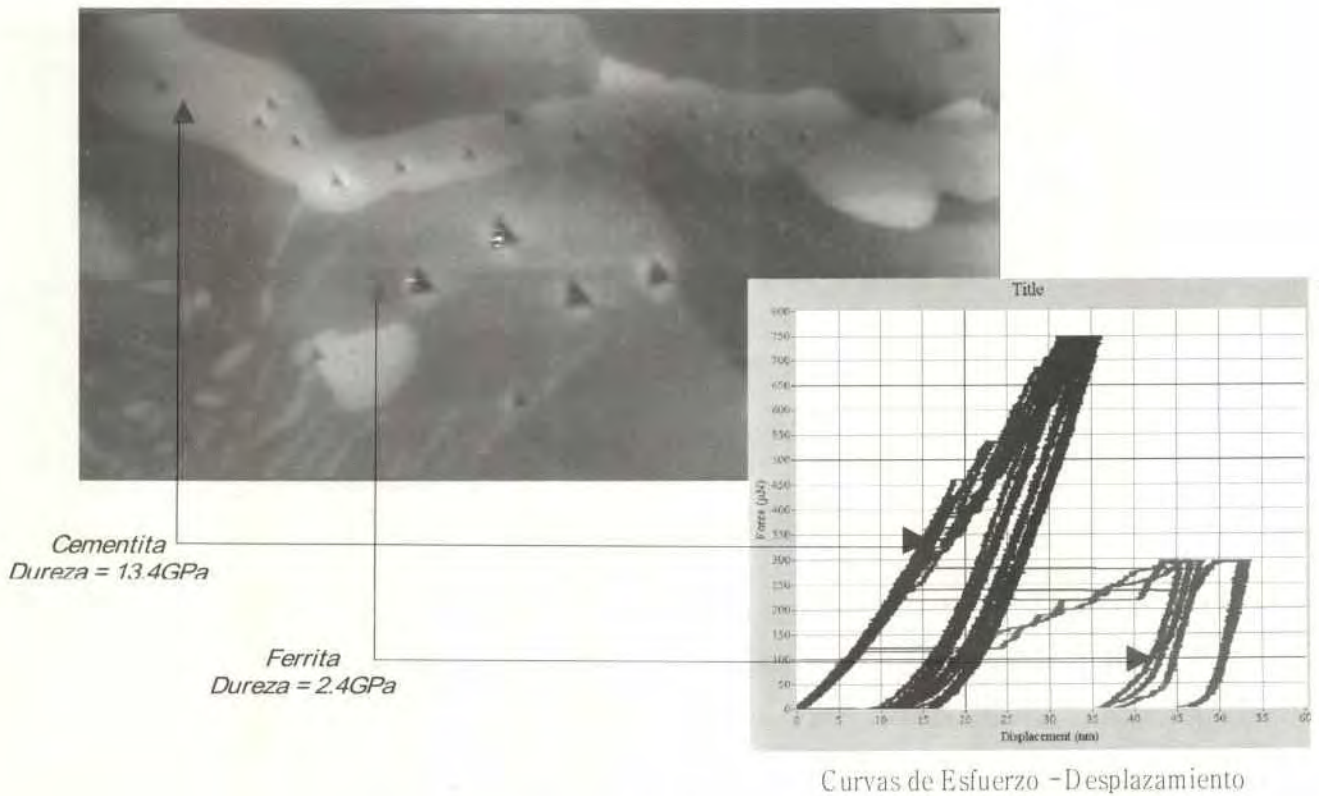


Figura 7. Materiales multifase-Acero Revenido

durezas de recubrimientos y películas delgadas de cualquier espesor. A través del registro de las curvas carga-profundidad de penetración y carga-desplazamiento lineal del indentador, se puede determinar el Módulo de Young, la adhesión del recubrimiento y su resistencia al desgaste.

En la Figura 6 se muestra un equipo nanoindentador; en la Figura 7 se presentan las aplicaciones del mismo, y en la Figura 8 se muestra una curva de carga-descarga-desplazamiento con los parámetros más importantes ^(5,6).

Durante la nanoindentación se aplica una carga continua y creciente hasta un valor máximo determinado, se sostiene por algún tiempo y luego se libera la carga con la misma velocidad con la que se aplicó. La dureza H y el módulo de Young reducido E_r pueden calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$E_r = S \cdot \pi^{1/2} / (2 \cdot A^{1/2}) \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde S es la rigidez medida a la pendiente en el punto de carga máxima y A es el área de contacto indentador/superficie. El módulo de elasticidad reducido se relaciona con el módulo de elasticidad E a través de la relación:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde:

E_1 = Módulo de elasticidad del indentador.

E_2 = Módulo de elasticidad del recubrimiento.

ν = Relación de Poisson.

Para un indentador de forma piramidal con base triangular, el área de contacto en función de h_c se expresa:

$$A = 24.5h_c^2$$

donde:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \cdot P_{max} / S \quad (\text{Ec. 4})$$

ϵ toma valores entre 0.72 y 1. Para un indentador de diamante, $E_1 = 1140$ Gpa, $\nu = 0.07$ y ϵ vale 0.72, por lo tanto, del área de contacto A se puede determinar la dureza de la película a partir de la definición normal:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (\text{Ec. 5})$$

7. Ensayos de Corrosión

Con excepción de los aceros inoxidables, todos los aceros en general poseen una baja resistencia a la corrosión, sobre todo cuando operan en ambientes salinos o industriales. Con el fin de mejorar su comportamiento frente a los fenómenos de oxidación y corrosión

se han desarrollado algunos tipos de recubrimientos como los nitruros de titanio, de cromo, de niobio y de vanadio, entre otros. Estas aleaciones son mucho más nobles que el hierro y el acero y presentan un mejor comportamiento frente a la corrosión. Sin embargo, la resistencia a la corrosión de estos materiales se puede ver afectada por uno o varios de los siguientes factores ^(7,8):

- Composición química del material
- Microestructura (tamaño, forma y distribución del grano y de las fases existentes)
- Cantidad, tamaño y tipo de defectos cristalinos (vacancias, inclusiones, segregaciones, etc.)
- Densidad del recubrimiento (porosidad, permeabilidad)
- Espesor del recubrimiento
- Acabado superficial, entre otros.

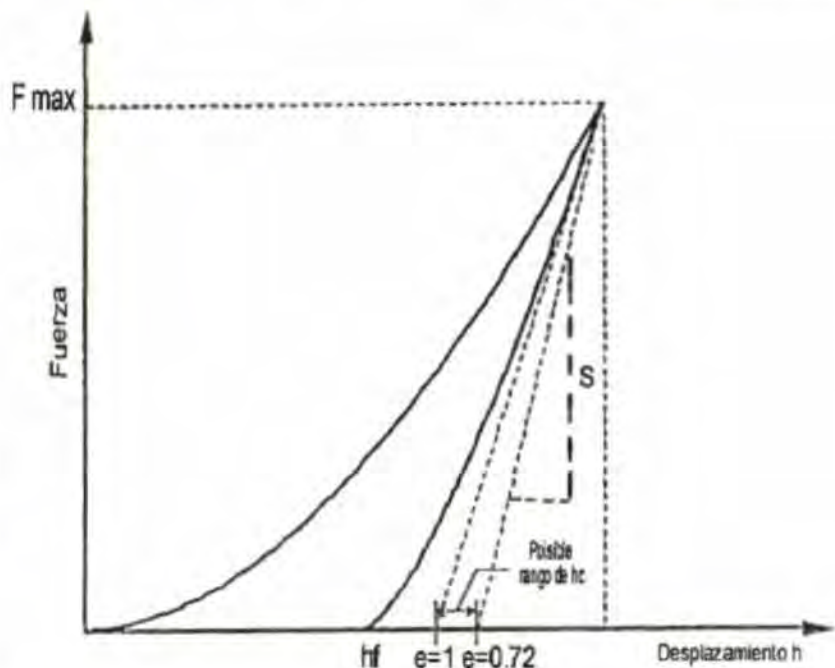


Figura 8. Curva esfuerzo-desplazamiento ^(5,6)

Con base en lo anterior se puede deducir que es absolutamente necesario disponer de técnicas para evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos en función de los parámetros anteriores, y de esa manera optimizar el proceso de deposición y la calidad de los recubrimientos. La técnica de las mediciones de polarización anódica potencio-dinámicas para evaluar el comportamiento frente a los procesos de corrosión de muchos materiales se muestra esquemáticamente en la Figura 9⁽⁹⁾.

Mediante esta disposición de los electrodos se realiza un barrido entre -250 mV por debajo del potencial de corrosión hasta 1,2 V aplicando un voltaje que oscila entre 6 y 12 mV y se mide la correspondiente densidad de corriente (Norma ASTM G5). El potencial de corrosión se determina en circuito abierto hasta lograr el equilibrio electroquímico en la celda. La parte catódica de la curva se obtiene aplicando una corriente negativa hasta alcanzar el potencial de corrosión; la parte anódica de la

curva se alcanza de igual manera, pero suministrando en este caso una corriente positiva.

El punto de intersección de las pendientes de Tafel trazadas en el tramo lineal de ambas curvas, tanto en la parte catódica como en la anódica, corresponde a la corriente de corrosión. Por debajo del potencial de corrosión el material en cuestión no sufre corrosión alguna, mientras que por encima de éste empieza a corroerse y a disolverse en el medio acuoso. En el transcurso de este proceso muchos materiales forman una capa óxida que origina cierto grado de pasividad y puede llegar a tal punto que el proceso de corrosión se detiene y el material se pasiva totalmente⁽⁹⁾.

8. Ensayo de medición de Tensiones Superficiales

De igual manera y para lograr una buena adherencia del recubrimiento al sustrato y una alta densidad (baja porosidad y permeabilidad) del mismo, es necesario bombardear el

recubrimiento durante su nucleación y crecimiento. Esto genera tensiones compresivas en la película que pueden terminar en una fractura o desprendimiento de la misma. El valor de dichas tensiones depende ante todo de los siguientes parámetros:

- Masa, energía y dosis de los iones utilizados para el bombardeo
- Espesor del recubrimiento
- Potencia del magnetrón
- Bias y temperatura del sustrato
- Presión de trabajo, entre otros.

Nuevamente es indispensable determinar aquí el nivel de tensiones inducidas para optimizar los parámetros de deposición y con ello el espesor del recubrimiento. Por lo tanto, a continuación se describe la técnica sensorial MOSS (Multi Beam Optical Stress Sensor), ampliamente utilizada por diferentes investigadores para cuantificar las tensiones superficiales inducidas en recubrimientos y películas delgadas. Una representación esquemática del equipo se muestra en la Figura 10.

En este caso la muestra recubierta, una oblea de silicio (100) de 10-20 mm de diámetro y 300 micras de espesor, sufre una deformación cóncava a causa de las tensiones inducidas en la película. La probeta se coloca sobre un plano de referencia y sobre ella se dirigen dos haces paralelos de rayos láser. Estos sufren una primera reflexión sobre la superficie de la muestra y una segunda sobre un espejo ubicado en el plano superior del aparato. La distancia Z entre los puntos de esta última reflexión se mide en el plano de referencia inferior, el cual posee una escala milimétrica. Mediante relaciones geométricas y aplicando la

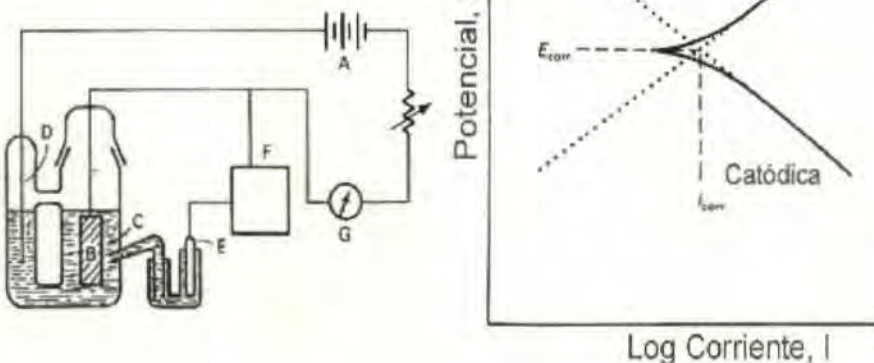


Figura 9. Celda electro-química para ensayos de corrosión. A la derecha se observa esquemáticamente una curva de polarización. A: Fuente de poder. B: Electrodo de trabajo. C: Electrolito. D: Contra electrodo. E: Electrodo Calomel de referencia. F: voltímetro. G: Amperímetro.

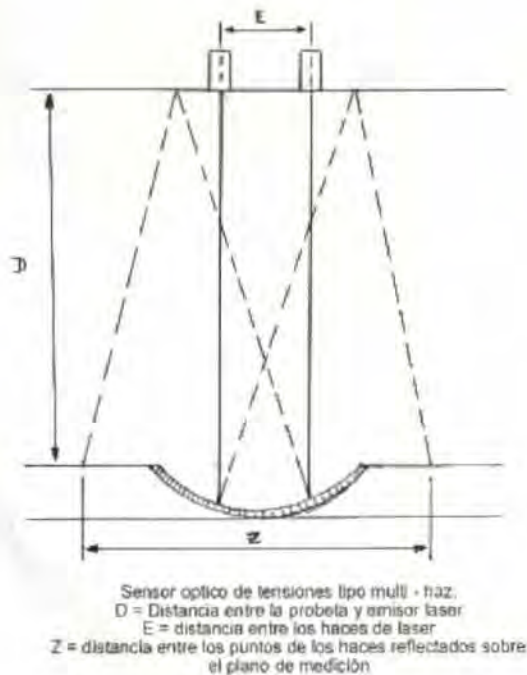


Figura 10. Esquema del equipo MOSS para medir tensiones superficiales en recubrimientos⁽¹⁰⁾

ley de Hooke, Stoney⁽¹⁰⁾ derivó las siguientes ecuaciones matemáticas para calcular el radio de curvatura de la muestra de silicio y el valor de la tensión inducida en el recubrimiento:

$$R = 2 \cdot D \cdot E / (E - Z) \quad (\text{Ec. 5})$$

$$\sigma = \frac{-E_s \cdot W_s^2}{6(1-\nu_s)W_c} \times \left[\frac{1-R_u}{1-R_b} \right] \quad (\text{Ec. 6})$$

E: Distancia entre los haces de rayos láser.

D: Distancia entre el espejo superior y el plano de referencia inferior.

Z: Distancia entre puntos reflejados sobre el plano inferior de referencia y posee un valor negativo para curvatura cóncava.

W_s : Espesor del sustrato.

W_c : Espesor del recubrimiento.

ν_s : Relación de Poisson del sustrato.

E_s : Módulo de elasticidad del sustrato.

R_a y R_b : Radios de curvatura de la muestra antes y después de ser recubierta.

REFERENCIAS

1) Losbichler, P. "Recubrimientos Ultraduros de Ti-B-N obtenidos por PVD". Tesis doctoral en Ciencia de los Materiales. Facultad de Metalurgia, Universidad de Montana. Leoben, Austria. Junio de 1998.

2) Mitterer, C.; Mayrhofer, P.H.; Beschliesser, M.; Losbichler, P. "Microstructure and Properties of Nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings". Surface and Coatings Technology, 120-121 (1991) 405-411.

3) Jenck, Shimadzu. "Teoría del Microscopio de Fuerza Atómica". www.jenck.com/shim-spm9500-t.htm

4) Amigo, Vicente. "Microscopia Electrónica de Barrido y sus aplicaciones". Instituto de Ciencia de los materiales de la Universidad Politécnica de Valencia, España. 1999.

5) Wyrobek, Thomas. "Sample Analysis Report". Hysitron Inc. 5251 W. 73rd St., Minneapolis, Minnesota 55439, USA 27.03.2002.

6) Antunes, J.M.; Cavaleiro, A.; Menezes, L.F.; Simoes, M.I.; Fernández, J.V. "Ultra-microhardness testing procedure with Vickers indenter". Surface and Coatings Technology. No. 149, 2002. pp. 27-35.

7) Schrey, Albert. "Recubrimientos Duros Anticorrosivos". Tesis de grado de la Universidad Técnica de Renania Westfalia Aachen, Alemania. Diciembre de 1993.

8) Liu, C.; Leyland, A.; Bi, Q., Matthews A. "Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings". Surface and Coatings Technology, 141 (2001). pp. 164-173.

9) Anna C., Fraker. "Corrosion of Metallic Implants and Prosthetic Devices". ASM Handbook. Vol. 13 (1998), pp. 1324 - 1335.

10) Kelesoglu, Ergün. "Influencia del bombardeo iónico sobre la estructura, propiedades mecánicas y comportamiento frente a la corrosión del TiN, ZrN, TiB2 y ZrB2". Trabajo de doctorado, Facultad de Metalurgia de la Universidad Técnica de Montana. Leoben-Austria. 1998.

