

Nanoindentación en materiales cerámicos: efecto de la carga y de la geometría del indentador

A. RICO, M.A. GARRIDO, E. OTERO, J. RODRÍGUEZ*

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales.
Universidad Rey Juan Carlos. Móstoles (Madrid).

Desde la aparición de las técnicas de indentación instrumentada se han publicado gran cantidad de trabajos en los que se evalúan propiedades mecánicas como la dureza o el módulo elástico de recubrimientos y materiales cerámicos. La metodología desarrollada por Oliver y Pharr permite calcular estas propiedades a partir de la curva fuerza – desplazamiento obtenida en un ensayo. Sin embargo, existen algunos factores ajenos al material que pueden condicionar el análisis de los datos experimentales. En particular, el efecto del tamaño de la indentación y la geometría del indentador empleado pueden producir variaciones considerables respecto de los resultados esperables. En este trabajo, se estudia el efecto que el tamaño de la indentación y de la geometría de la punta tienen sobre la dureza y el módulo elástico utilizando varias cargas máximas y dos geometrías para los indentadores: Berkovich y esférica. En ambas geometrías se aprecian variaciones de las propiedades mecánicas con la carga, aunque estos cambios siguen tendencias diferentes en función del tipo de punta empleada.

Palabras clave: Nanoindentación; materiales cerámicos.

Ceramic materials nanoindentation: load and indenter geometry effects.

A lot of research has been published about the determination of mechanical properties like hardness and elastic modulus using depth sensing indentation techniques. The Oliver and Pharr method allows calculating these properties through the experimental force-displacement curve. However, several phenomena could affect the analysis of experimental data. Discrepancies from the nominal results could be induced by size effect and indenter geometry. In this work, indentation size and indenter geometry effects on hardness and elastic modulus have been studied using several maximum loads and two different indenter geometries: Berkovich and spherical. Mechanical properties changes have been observed with indentation load in both geometries. These tendencies depend on the indenter geometry.

Keywords: Nanoindentation; ceramic materials.

1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos han sido siempre objeto de estudio, especialmente la dureza. Ésta, en conjunción con el módulo elástico y la tenacidad de fractura, se utiliza frecuentemente para estimar la resistencia a la abrasión y erosión (1-3).

Las necesidades de caracterización de los materiales cerámicos se han extendido a nuevas aplicaciones como consecuencia del desarrollo tecnológico en campos como la microelectrónica o la ingeniería de superficies (recubrimientos antidesgaste, barreras térmicas), en las que las dimensiones oscilan entre los cientos de micras y las decenas de nanómetros. En la mayoría de los casos, las dimensiones son demasiado pequeñas para caracterizar el material por técnicas convencionales. Como consecuencia de ello, ha sido necesario desarrollar nuevas técnicas de caracterización a escala nanométrica.

La nanoindentación se ha convertido en una potente herramienta para determinar las propiedades mecánicas de los materiales a nivel superficial. Esta técnica permite

registrar, de forma continua y con elevada resolución, la carga, P , y el desplazamiento, h , que experimenta un indentador cuando penetra sobre la superficie de un material. La figura 1 recoge un ciclo completo de carga y descarga (curva $P-h$). En el análisis se considera que la rama de descarga es completamente elástica.

Los equipos de nanoindentación permiten aplicar cargas del orden de los μN y medir penetraciones del orden de los nm, lo que facilita la aplicación de esta técnica en el estudio de pequeños volúmenes, recubrimientos, láminas delgadas, etc.

Existen distintos métodos de análisis de los datos carga-desplazamiento para el cálculo del módulo elástico y la dureza. De todos ellos, el más utilizado es el método de Oliver y Pharr (4), que se fundamenta en las ideas desarrolladas por Hertz (5), Sneddon (6) y Doerner y Nix (7). A partir de las correspondientes curvas $P-h$ se extraen los valores de carga máxima, P_{max} , profundidad máxima de penetración, h_p , profundidad residual, h_r , y pendiente inicial de la rama de descarga, S , (Figura 1). Para indentadores axisimétricos,

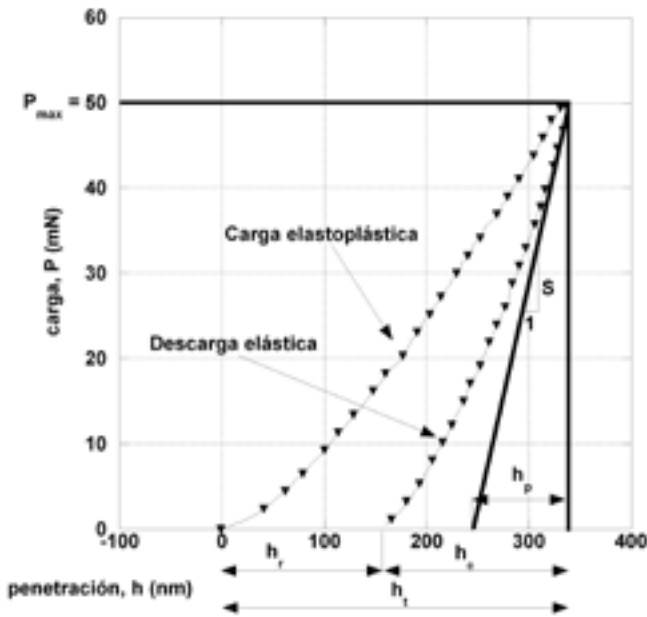


Fig. 1- Curva P-h típica de un ensayo de nanoindentación.

la pendiente inicial de la rama de descarga, S , se puede relacionar con un módulo elástico compuesto, E^* , a través de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot E^* \cdot \sqrt{A} \quad [1]$$

en la que A es el área de contacto proyectada que se determina de forma indirecta a partir de la geometría del indentador y de parámetros directamente medidos de la curva P-h, y β es un factor corrector que en el caso de la punta Berkovich toma un valor de 1,034 y para el indentador esférico de 1. Así para un indentador Berkovich (figura 2a), el área A viene dada por la siguiente expresión.

$$A = 24,5 \cdot h_p^2 = 24,5 \cdot \left[h_i - \frac{2 \cdot (\pi - 2) P_{\max}}{\pi S} \right]^2 \quad [2]$$

mientras que para un indentador esférico (figura 2b) de radio R_i , la expresión correspondiente es:

$$A = \pi \cdot (2 \cdot R_i \cdot h_p) = \pi \sqrt{2R_i} \sqrt{\left(h_i - \frac{3 P_{\max}}{4 S} \right)} \quad [3]$$

El módulo elástico compuesto, E^* , se puede relacionar con el módulo elástico del material a través de la siguiente expresión:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad [4]$$

en la que E y E_i son el módulo elástico del material y del indentador de diamante (1.140 GPa) respectivamente, y ν y ν_i son los coeficientes de Poisson del material y del indentador (0,07), respectivamente.

La dureza del material se puede calcular dividiendo la carga máxima entre el área de contacto proyectada:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad [5]$$

Es bien conocido que la dureza aparente de un material puede ser función de la carga máxima aplicada durante el ensayo. Este fenómeno se conoce como efecto del tamaño de la indentación (ISE) y se manifiesta aunque el indentador presente similitud geométrica (punta Vickers o Berkovich). Existe cierta controversia sobre el origen del ISE, en particular en materiales cerámicos. Entre las explicaciones posibles destacan incertidumbres asociadas al tamaño de la indentación y factores asociados a los mecanismos de deformación del material (8).

Es también habitual utilizar modelos empíricos para describir el efecto del tamaño de la indentación. En esta línea cabe destacar el modelo propuesto por Li y Bradt y utilizado para analizar el comportamiento de materiales cerámicos por Peng et al. (9 - 12) (modelo PSR, Proportional Specimen Resistance). Este tipo de modelos proporcionan un valor de la dureza independiente de la carga aplicada y, por tanto, del tamaño de la indentación.

En este trabajo se estudia el efecto del tamaño de la indentación en los resultados proporcionados por el método habitual de análisis. El estudio considera dos tipos de indentadores: Berkovich y esférico, y propone un método para determinar el módulo de elasticidad en el que el valor obtenido sea independiente del tamaño de la indentación.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Material

Como material de estudio se ha utilizado una alúmina policristalina de densidad relativa del 99,6%, con un módulo elástico nominal de 320-360 GPa, una dureza de 16-20 GPa y con un coeficiente de Poisson de 0,28. Las muestras han sido desbastadas y finalmente pulidas en pasta de diamante hasta una granulometría de abrasivo de 0,25 μm , lo que se corresponde con una rugosidad media (Ra) de 0,0012 μm .

2.2. Equipo de nanoindentación

Los ensayos experimentales se han realizado mediante un equipo de nanoindentación NanoIndenter XP, de MTS System Corporation (Oak Ridge, TN). La fuerza se impone sobre el indentador mediante una bobina electromagnética calibrada (con una resolución de 50 nN), mientras que el desplazamiento del indentador se mide mediante un transductor capacitivo (de resolución 0,01 nm). Finalmente, la unidad de control registra los datos de fuerza y desplazamiento.

2.3. Ensayos de nanoindentación

Se realizaron ensayos de nanoindentación sobre alúmina para dos geometrías del indentador diferentes: Berkovich (figura 2a) y esférica (figura 2b). En ambos casos se utilizaron cinco cargas máximas de indentación (5, 20, 50, 250 y 400 mN) y, para cada condición, se repitió el ensayo diez veces.

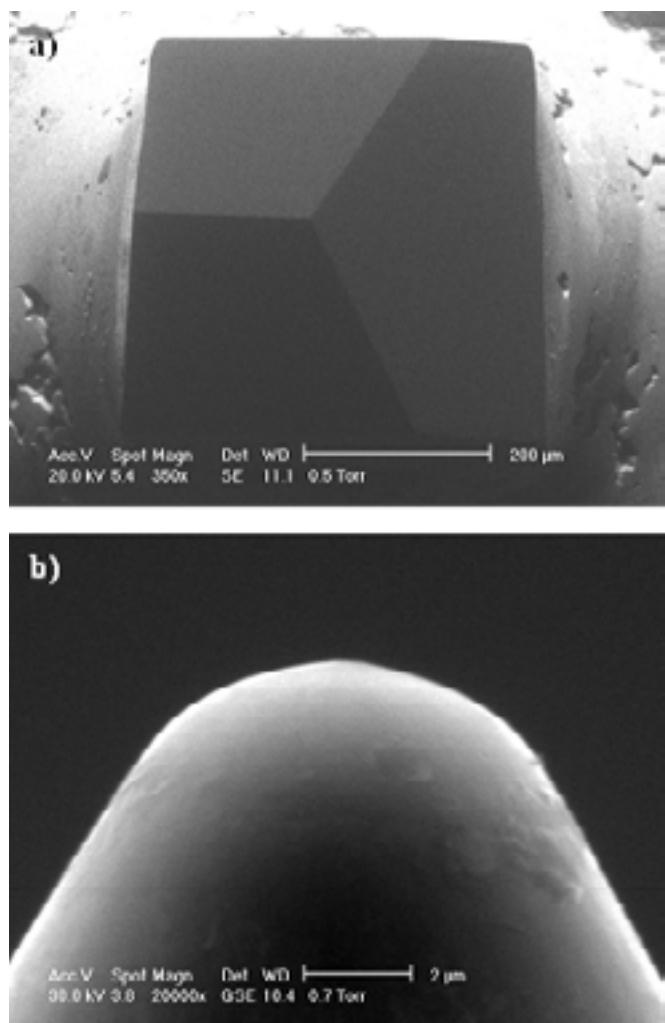


Fig. 2- a) Indentador Berkovich: pirámide trigonal con un radio de acuerdo en el extremo de 100 nm; b) indentador esférico de radio 4,9 μm.

En cada ensayo, la punta penetra el material con una carga creciente hasta que, al cabo de 15 segundos, se alcanza la carga máxima. Dicha carga se mantiene constante durante 5 segundos con el fin de evitar efectos de la instrumentación sobre las curvas fuerza-desplazamiento. Seguidamente, se realiza un proceso de descarga durante otros 15 segundos. Durante todo el ciclo de carga y descarga, se registra de forma continua la carga y el desplazamiento sobre el indentador, obteniendo la correspondiente curva fuerza-desplazamiento característica (figura 3). A partir de ella se extraen los valores de módulo elástico y dureza a través del método de Oliver y Pharr.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 3 se representan diferentes curvas experimentales carga – desplazamiento obtenidas para las dos geometrías de indentador utilizadas.

En la figura 4 se presenta la evolución del módulo elástico y de la dureza frente a la carga máxima de indentación empleada para las dos geometrías utilizadas: Berkovich y esférica. En ambos casos, se observan variaciones de las propiedades mecánicas estudiadas con la carga, que siguen

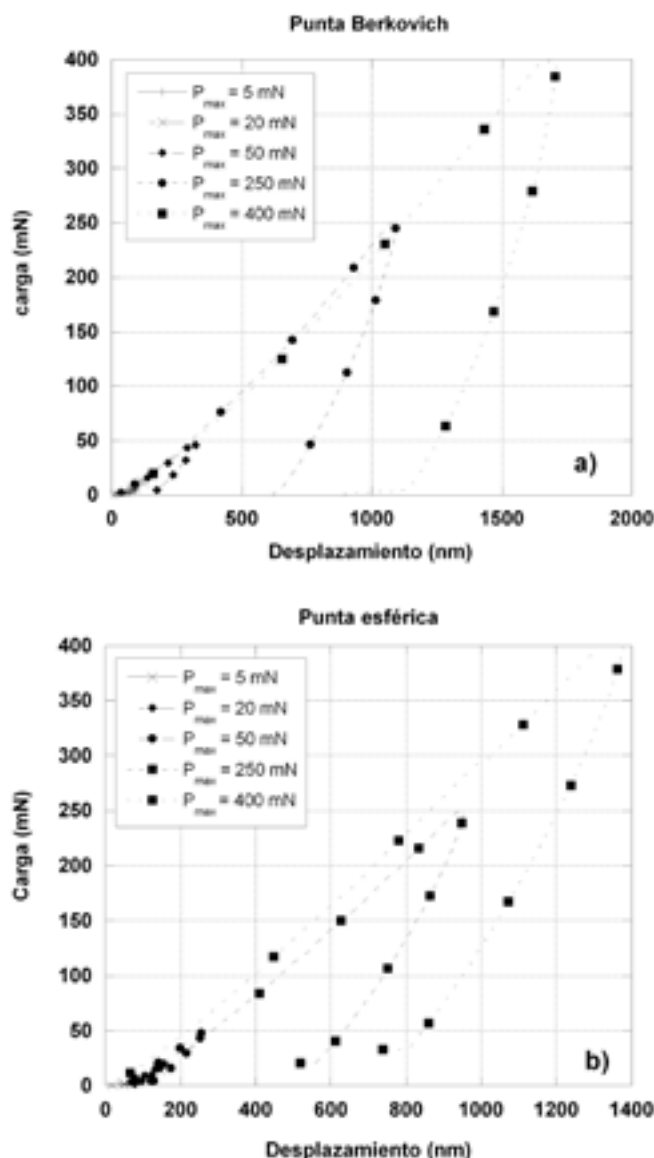


Fig. 3 - Ejemplo de curvas experimentales carga – desplazamiento para las dos geometrías utilizadas. a) Berkovich, b) esférica.

tendencias diferentes en función de la punta utilizada para hacer los ensayos. En el caso del indentador Berkovich, tanto la dureza como el módulo elástico aumentan cuando la carga máxima de indentación disminuye. Sin embargo, aunque la tendencia del módulo elástico calculado a partir de la indentación con punta esférica es igual que la obtenida con la punta piramidal, la dureza experimenta un descenso a medida que disminuye la carga. Los valores del módulo elástico son iguales o superiores a los encontrados en la bibliografía para material masivo.

Al aplicar el procedimiento habitual de análisis a las curvas experimentales fuerza-desplazamiento, los resultados obtenidos muestran tendencias difícilmente justificables. Es cierto que el aumento de la dureza a medida que la carga máxima del ensayo desciende, es un fenómeno observado en numerosas ocasiones en el caso de ensayos de nanoindentación con punta Berkovich. Existe incluso un modelo debido a Nix y Gao (8) que describe el ISE en términos de mecanismos plásticos desarrollados alrededor de la huella generada. Sin

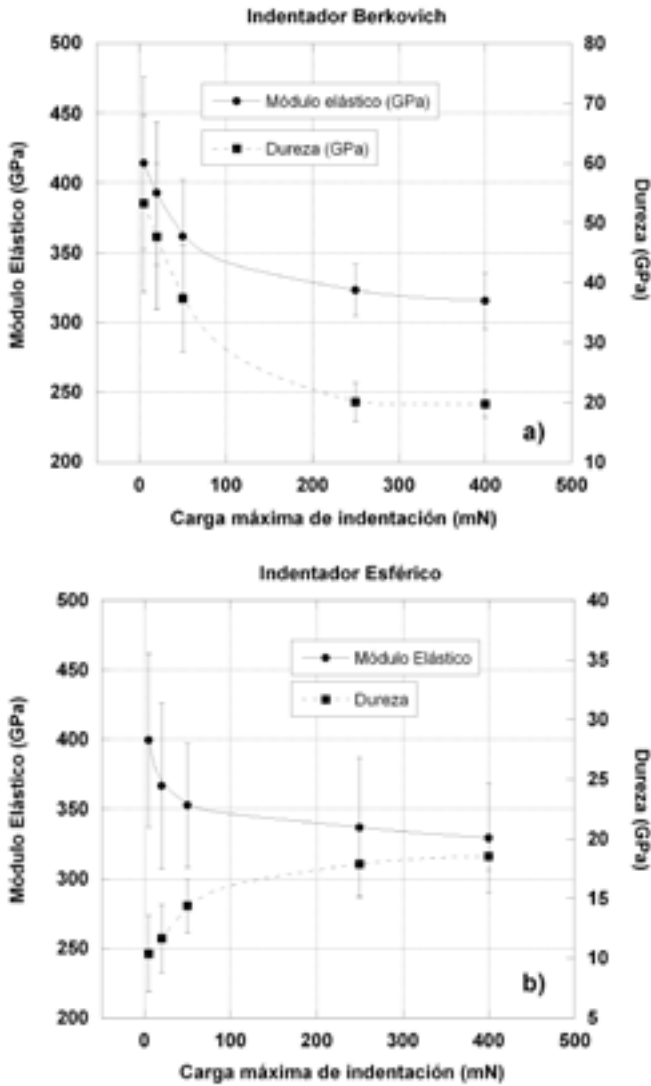


Fig. 4 -Evolución de la dureza y el módulo elástico con la carga máxima de indentación para las dos geometrías de indentador utilizadas. a) Berkovich, b) esférica.

embargo, no hay razón alguna para esperar una tendencia similar en el módulo de elasticidad. Esta propiedad no tiene en principio relación con el tamaño de la indentación y, por tanto, la variación del valor del módulo con la carga máxima ha de atribuirse a algún artificio del método de análisis.

En el caso de la punta piramidal Berkovich, el procedimiento de análisis se basa en aplicar a los datos experimentales las ecuaciones del problema elástico correspondientes a un cono ideal rígido en contacto con un plano. En la práctica, ningún indentador real es perfecto, ya que su punta siempre acaba con forma redondeada. El efecto del radio de curvatura de la punta se manifiesta principalmente en indentaciones de pequeño tamaño. El análisis detallado de las ramas de descarga puede ayudar a entender lo que está sucediendo. Si la punta fuera perfecta y acabara en un punto ideal, la rama de descarga se caracterizaría por una dependencia cuadrática de la carga, P , con el desplazamiento elástico, h_e , de acuerdo con el trabajo de Oliver y Pharr (4, 6):

$$P = A(h - h_r)^2 \Rightarrow P = Ah_e^2 \quad [6]$$

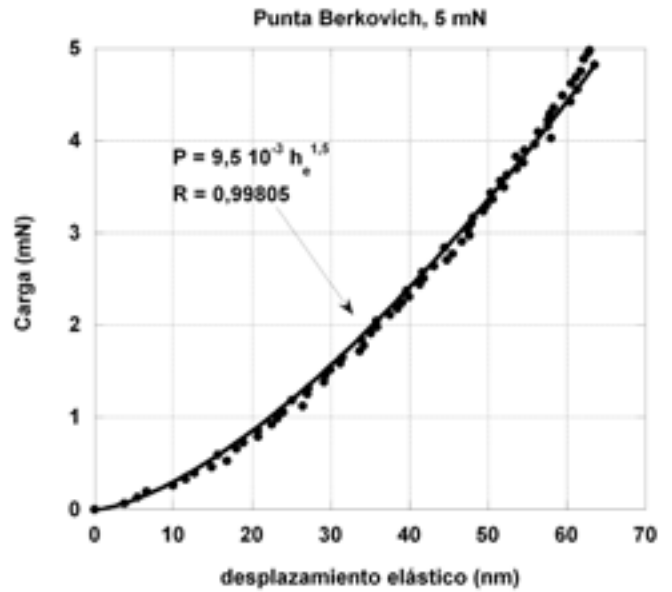


Fig. 5 -Descarga elástica en un ensayo de indentación a 5 mN con indentador Berkovich.

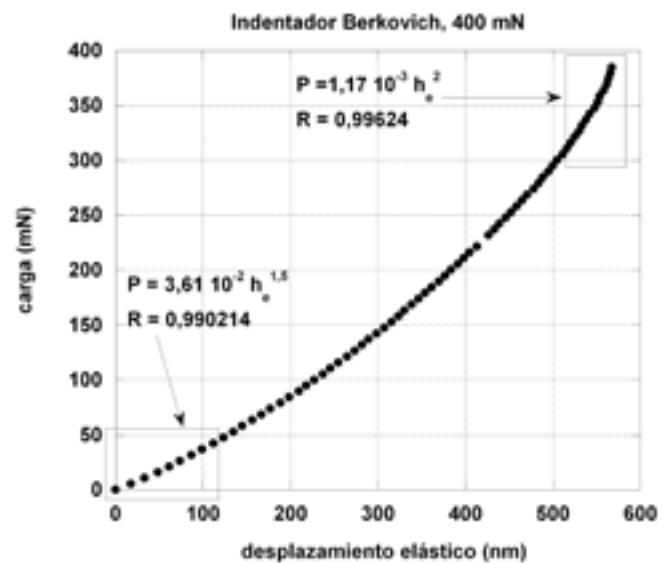


Fig. 6 -Descarga elástica en un ensayo de indentación a 400 mN con indentador Berkovich.

Donde h_r es la profundidad de penetración residual. En la figura 5 se muestra el mejor ajuste a la rama de descarga para un ensayo con carga máxima de 5 mN y penetración máxima en torno a los 60 nm. El hecho de que la carga varíe con $h_e^{3/2}$ se debe a que el contacto real se está realizando entre una zona esférica y un plano, (5). En la figura 6, se muestra la rama de descarga correspondiente a un ensayo realizado a 400 mN. La parte alta de la curva se corresponde con el contacto cono-plano, mientras que a bajas cargas el ajuste es el del contacto esfera-plano. En definitiva, a pequeñas penetraciones la geometría esférica es dominante y el módulo de elasticidad se sobrevalora por incluir en las ecuaciones un área de contacto menor que la que realmente se está produciendo. A medida

que la carga y la profundidad de penetración aumentan, el efecto va siendo cada vez menor en términos relativos y el módulo de elasticidad calculado tiende a un valor asintótico (figura 4).

Existe otro efecto que contribuye a sobrevalorar el módulo de elasticidad del material ensayado: la deformación del indentador. En el caso de la indentación esférica este efecto es el único presente, ya que las ramas de descarga se ajustan perfectamente al exponente 3/2, como corresponde al contacto esfera-plano. La alta rigidez relativa del material cerámico indentado (unos 350 GPa frente a los 1.140 GPa del diamante) tiene como consecuencia una deformación considerable del indentador, cuyo radio R_p aumentará. Como sucedía al analizar el efecto del radio de curvatura de la punta Berkovich, el módulo elástico se sobrevalora al utilizar en las ecuaciones un área de contacto menor de la que realmente se está produciendo. Con las cargas elevadas, el material ensayado se deforma plásticamente haciendo menos importante el efecto descrito.

Es una práctica habitual calibrar la geometría del indentador con un material cuyo módulo elástico se conoce, de modo que, en principio, podría parecer sencillo eliminar los errores debidos a defectos geométricos y a la deformación del indentador. La calibración, sin embargo, no soluciona este problema puesto que la deformación que se produce en el indentador es función de las propiedades del material que se ensaya, es decir, cada material requiere su propia corrección.

Con el fin de soslayar los efectos de la carga descritos y estimar el módulo de elasticidad de manera adecuada, resulta conveniente utilizar varios ensayos y representar la pendiente de la rama de descarga, S (evaluada a carga máxima) frente a la profundidad del contacto, h_p . La carga P es proporcional a h_p en el caso de la punta Berkovich y varía con $h_p^{1/2}$ para la punta esférica. Las constantes de proporcionalidad dependen del módulo de elasticidad de acuerdo con las siguientes relaciones:

$$Esfera : S = 2 \cdot \sqrt{2 \cdot R_i} \cdot E^* \cdot \sqrt{h_p} \quad [7]$$

$$Berkovich : S = 2 \cdot h_p \cdot \beta \cdot E^* \cdot \sqrt{\frac{24.5}{\pi}} \quad [8]$$

La figura 7 recoge las relaciones obtenidas para los ensayos experimentales realizados con ambas geometrías. Los valores del módulo elástico compuesto así calculados concuerdan con los de la bibliografía para el material ensayado y lo que es más interesante, son muy semejantes independientemente del tipo de indentador utilizado, $E^* = 276,9$ GPa para la punta Berkovich y $E^* = 271,9$ GPa para la punta esférica. Estos valores de E^* se traducen en valores del módulo de elasticidad E de 336,5 GPa y 328,56 GPa respectivamente.

Disponer de un buen valor del módulo de elasticidad permite conocer los errores cometidos al estimar el área de contacto y, en consecuencia, corregirlos en el cálculo de la dureza. En realidad, se trata de calibrar con el mismo material que se está ensayando. La figura 8 muestra los valores de dureza corregidos, suponiendo que el módulo de elasticidad calculado a partir de la figura 7 es correcto. Como puede observarse sigue existiendo un efecto del tamaño de la indentación en los valores de dureza. Es necesario destacar que no pueden compararse los valores obtenidos con las

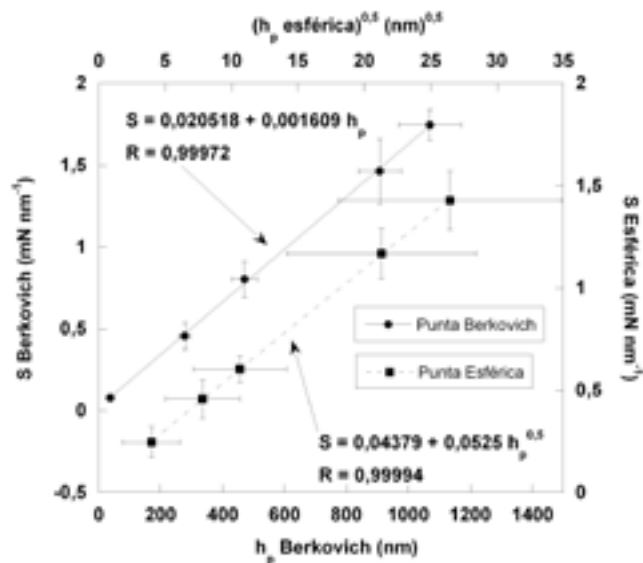


Fig. 7 -Pendiente de descarga frente a profundidad de contacto, en una indentación Berkovich, y frente a la raíz cuadrada de la profundidad de contacto, en una indentación esférica.

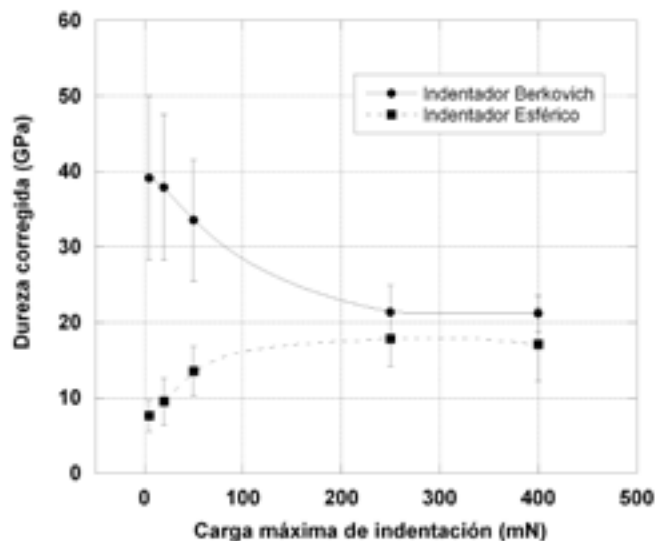


Fig. 8 -Dureza corregida frente a la carga máxima de indentación empleada en el ensayo.

dos geometrías utilizadas puesto que, en el caso de la punta esférica, los primeros valores se encuentran muy cerca del régimen puramente elástico. En la figura 9, se representan los valores experimentales de la presión media frente a la relación radio de contacto/radio del indentador (a/R_i), y se comparan con el caso elástico lineal. Como puede apreciarse, la variación de la presión media con a/R_i es una consecuencia de la transición desde el régimen elástico - lineal hasta el de plasticidad extendida (13). En cualquier caso, es interesante apreciar que los valores de dureza obtenidos en ambos tipos de indentador tienden a un valor común, que parece ser característico del material, cuando el tamaño de la indentación aumenta.

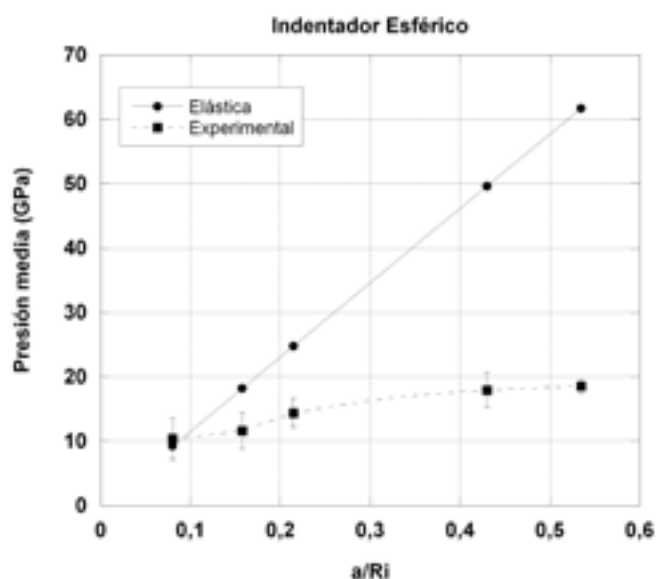


Fig. 9 - Presión media frente a la deformación impuesta por el indentador esférico en el caso experimental y en el caso elástico.

4. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo permiten formular las siguientes conclusiones:

Los ensayos de nanoindentación constituyen un método de caracterización de las propiedades mecánicas de materiales cerámicos que proporciona valores del módulo de elasticidad y de la dureza de pequeñas cantidades de material. Sin embargo, existe una dependencia de los valores aparentes de las propiedades mecánicas con el tamaño de las indentaciones realizadas. En indentadores Berkovich, los valores aparentes del módulo de elasticidad y de la dureza aumentan al reducir el tamaño de la indentación. Mientras, en indentadores esféricos, el valor aparente del módulo de elasticidad aumenta y el de la dureza disminuye al reducir el tamaño de la indentación.

La dependencia del módulo de elasticidad aparente con el tamaño de la indentación no tiene una explicación teórica relacionada con el comportamiento del material. Los resultados de este trabajo indican que la variación del módulo está asociada a las desviaciones de la geometría del indentador real. El radio de curvatura en el ápice de la punta Berkovich y la deformación experimentada por el indentador son las causas de las variaciones detectadas. Estas irregularidades geométricas conducen a una mala estimación del área de contacto. Es posible determinar un valor del módulo de elasticidad independiente del tamaño de la indentación utilizando varios ensayos realizados a diferentes cargas.

Las variaciones de la dureza aparente con el tamaño de la indentación responden a causas diferentes según el tipo de indentador. En el indentador Berkovich las variaciones pueden ser atribuidas a las mismas causas que en el caso del módulo; en el caso de la indentación esférica, el principal factor es la transición entre el régimen de contacto elástico y el de plasticidad extendida. Una vez eliminada la dependencia del módulo elástico con el tamaño de la indentación, la corrección es aplicable a la dureza. No obstante, las durezas corregidas siguen manteniendo una variación con el tamaño de la indentación aunque estos valores de dureza determinados con ambos tipos de indentador tienden a un valor común al aumentar el tamaño de las indentaciones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación prestada por la Comunidad de Madrid a Álvaro Rico, a través del programa de Formación del Personal Investigador, para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

1. A. Leyland; A. Matthews. On the significance of H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*, 246 (2000) 1-11.
2. J.C.A. Batista; C. Godoy; G. Pintaúde; A. Sinatora; A. Matthews. An approach to elucidate the different response of PVD coatings in different tribological test. *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 891-898.
3. B.D. Beake; N. Ranganathan. An investigation of the nanoindentation and nano/micro-tribological behaviour of monolayer, bilayer and trilayer coatings on cemented carbide. *Mater. Sci. Eng. A* 423 (2006) 46-51.
4. W.C. Oliver; G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564-1583.
5. H. Hertz. On the contact of rigid elastic solids and on hardness. *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbelebens* (1882) 90-156.
6. Ian N. Sneddon. The relation between load and penetration in axisymmetric bousinesq problem for a punch of arbitrary profile. *Int. J. Eng. Sci.*, 3 (1965) 47-57.
7. M.F. Doerner; W.D- Nix. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *J. Mater. Res.*, 1 (1986) 601-609.
8. William D. Nix y Huajian Gao. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. of Sol.* Vol 46 (1998) 411 - 425.
9. Jianghong Gong; Hezhao Miao; Zhijian Peng; Longhao Qi. Effect of peak load on the determination of hardness and Young's modulus of hot-pressed Si_3N_4 by nanoindentation. *Mater. Sci. Eng.*, A 354 (2003) 140-145.
10. Zhijian Peng; Jianghong Gong; Hezhou Miao. On the description of indentation size effect in hardness testing for ceramics: Analysis of the indentation data. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 2193-2201.
11. J. Woigard; C. Tromas; J.C. Girard; V. Audurier. Study of the Mechanical Properties of Ceramic Materials by the Nanoindentation. *Technique. J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 2297-2305.
12. A. Krell; S. Schädlich. Nanoindentation hardness of submicrometer alumina ceramics. *Mater. Sci. Eng. A* 307 (2001) 172-181.
13. K.L. Johnson. *Contact Mechanics*. Ed. Cambridge University Press, The Edinburgh Building, Cambridge CB2 2RU, UK (1985).

Recibido: 02.01.07
Aceptado: 11.04.07