

APLICACIÓN Y OPERATIVA DE LA NANOINDENTACIÓN EN MATERIALES METÁLICOS Y RECUBRIMIENTOS

CARLOS GASCA FRAGA

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a mis amigos y familiares por haberme apoyado y soportado tanto tiempo sin poder hacer muchas cosas para terminar este trabajo. De manera especial a mis padres y a Laura por estar en los momentos de mayor desmotivación.

También agradecer a mi tutora del proyecto, Milagrosa González (Popi), por haberme ayudado en el proceso aun teniendo problemas de salud. Y a Miguel Panizo que me ha ayudado todo lo posible en el empleo del equipo de nanoindentación.

Por último, y no menos importante, Dios, sin Él todo esto sería imposible por la carencia de sentido y por toda la gente que pone en mi camino y me permite completar mis estudios.

A todos ellos, muchas gracias.

Lista de Figuras

Figura 0.1.- Imagen SEM de un acero NitroMaxx ejemplo de la huella de la nanoindentación (Doran, 2016)	7
Figura 0.1.- Escala de Mohs (CuriosoAndo, 2017)	15
Figura 0.2.- Mapa de durezas a la izquierda y micrografía a la derecha de una aleación Ni-hard. (1) perlita (2) matriz eutéctica (3) grano austenítico (Melcón, 2015).....	16
Figura 1.1.- Gráficas resultado de las 6 indentaciones hechas en un acero	18
Figura 1.2.- Leyenda del diagrama Gantt	19
Figura 1.3.- Diagrama Gantt de las primeras 11 actividades	19
Figura 1.4.- Diagrama Gantt de las últimas 5 actividades	19
Figura 2.1.- Esquema del contacto entre dos cuerpos rígidos, una esfera y una superficie plana (Fischer-Cripps A.)	21
Figura 2.2.- Geometría del contacto de un indentador cónico (Fischer-Cripps A. C., 2011)	23
Figura 2.3.- Gráfica p_m en función de la deformación de indentación (a/R) con los regímenes de respuesta. (Fischer-Cripps A.)	24
Figura 2.4.- Representación de la zona plástica en los distintos regímenes para un indentador esférico (Fischer-Cripps A.).....	24
Figura 2.5.- Modelo gráfico de la cavidad que se expande de Johnson (Fischer-Cripps A.)	25
Figura 2.6.- Curva de carga-desplazamiento genérica (Fischer-Cripps A. C., 2011).....	26
Figura 2.7.- Distintas curvas de carga-desplazamiento para distintos materiales, con distintas tipologías (Fischer-Cripps A. C., 2011).....	27
Figura 2.8.- Ejemplo de área proyectada (A) en los indentadores Bercovich y cónico (Fischer-Cripps A.)	27
Figura 2.9.- Representación esquemática de la indentación con los distintos parámetros (Fischer-Cripps A. C., 2011)	28
Figura 2.10.- Representación gráfica de las variables energéticas medidas en el ensayo de nanoindentación (Fischer-Cripps A. C., 2011).....	31
Figura 2.11.- Representación gráfica de la profundidad inicial de penetración (Fischer-Cripps A.)	32
Figura 2.12.- Fenómenos de piling-up (izquierda) y sinking-in (derecha) tal y como se observaría su influencia en el área proyectada (Fischer-Cripps A. C., 2011).....	33
Figura 3.1.- Vistas del nanoindentador con las distintas partes indicadas (SHIMADZU S. C.).	38
Figura 3.2.- Gráfica de representación del método de carga-descarga, representando la fuerza en función del tiempo (SHIMADZU S. C.)	44
Figura 3.3.- Gráfica de representación del método carga-descarga, representando la fuerza en función del desplazamiento (SHIMADZU S. C.)	44
Figura 3.4.- Gráfica de representación del método de carga-descarga cíclico, representando la fuerza en función del tiempo (SHIMADZU S. C.)	45
Figura 3.5.- Gráfica de representación del método carga-descarga cíclico, representando la fuerza en función del desplazamiento (SHIMADZU S. C.)	45
Figura 3.6.- Gráfica de representación del método de profundidad preestablecida, representando la fuerza en función del tiempo (SHIMADZU S. C.)	46
Figura 3.7.- Gráfica de representación del método carga-descarga cíclico, representando la fuerza en función del desplazamiento (SHIMADZU S. C.)	46
Figura 3.8.- Gráfica de representación del método de profundidad preestablecida, representando la fuerza en función del tiempo (SHIMADZU S. C.)	47
Figura 3.9.- Gráfica de representación del método carga-descarga cíclico, representando la fuerza en función del desplazamiento (SHIMADZU S. C.)	47

Figura 3.10.- Gráfica de representación del método del escalón, representando la fuerza en función del tiempo (SHIMADZU S. C.)	48
Figura 3.11.- Gráfica de representación del método de carga-descarga en escalón, representando la fuerza en función del tiempo (SHIMADZU S. C.)	49
Figura 4.1.- Representación del método de la caja para una muestra de pizarra de Bakken donde se muestran las distintas cajas numeradas del 1 al 10 (Liu, Ostadhassana, Bubacha, Linga, & Tokhmechia, 2018).....	52
Figura 4.2.- Representación de la relación de penetración/espesor en función de las características elásticas de la película y sustrato (Constantinides, Chandran, Ulm, & Vliet, 2006)	54
Figura 4.3.- Representación de la influencia de la profundidad máxima de penetración en la obtención de las propiedades del compuesto o de las distintas fases (Constantinides, Chandran, Ulm, & Vliet, 2006)	55
Figura 4.4.- Representación gráfica de las distintas PDFs de dureza para cada fase de una muestra de acero soldada (Pham & Kim, Nanoindentation for investigation of microstructural compositions in SM490 steel weld zone, 2015).....	57
Figura 4.5.- Diagrama Hierro-Cementita (Martínez, Esteban, & López, 2016)	58
Figura 4.6.- Micrografía de un acero DP (ArcelorMittal, 2018).....	59
Figura 4.7.- Representación de un mapa de durezas en función de la profundidad respecto a la superficie (Oila & Bull, 2003).....	60
Figura 4.8.- Representación de la variación de la dureza en el acero EN40B en función de la carga de penetración (Oila & Bull, 2003)	61
Figura 4.9.- Representación de la variación de la dureza en el acero EN40B en función de la carga de penetración (Oila & Bull, 2003)	61
Figura 4.10.- Micrografía característica de un acero inoxidable austenítico (Zambrano, Rodríguez, & Pereira, 2009)	62
Figura 4.11.- Distintas morfologías de las distintas transformaciones martensíticas (Oñoro, Metalurgia Física, 2017)	65
Figura 4.12.- Representación de las distintas partes de la morfología de martensita acicular (Zhang, Ohmura, & Tsuzaki, 2012)	66
Figura 4.13.- Representación de los valores de dureza dependiendo de la escala de la indentación de monocristales BCC y distintas composiciones de martensita (Zhang, Ohmura, & Tsuzaki, 2012).....	66
Figura 4.14.- Representación de las distintas partes de la morfología de martensita lenticular (Zhang, Ohmura, & Tsuzaki, 2012)	67
Figura 4.15.- Representación de las nanodurezas obtenidas en función de la posición de la indentación (Zhang, Ohmura, & Tsuzaki, 2012).....	67
Figura 4.16.- Curvas de carga-descarga de las diferentes zonas de indentación (a) y zoom en la zona de Pop-in de la austenita (Zhang, Ohmura, & Tsuzaki, 2012)	68
Figura 4.17.- Micrografía de una aleación Ni-hard de bajo contenido en C (Melcón, 2015).....	69
Figura 4.18.- Espuma de aluminio vista en un microscopio electrónico (Anónimo, Espuma metálica: Wikipedia, 2018).....	71
Figura 4.19.- Representación de las distintas curvas de fuerza-desplazamiento para las distintas fases presentes en la espuma (Králík & Nemecek, 2014)	72
Figura 4.20.- Método de carga-descarga en escalón para la espuma de aluminio con punta esférica (Králík & Nemecek, 2014)	73

Figura 4.22.- .- Representación de la curva P-h para el compuesto de matriz de aluminio 6064 con refuerzo de grafito con recubrimiento de Cu, donde se representa la fractura del compuesto (Ureña, Rams, Campo, & Sánchez, 2005).....	74
Figura 4.21.- Representación de las curvas P-h para las distintas distancias a los refuerzos del compuesto de matriz de aluminio 6064 con refuerzo de grafito con recubrimiento de Cu, donde 1 y 4 son las indentaciones más cercanas al refuerzo (Ureña, Rams, Campo, & Sánchez, 2005)	74
Figura 4.23.- Diagrama binario de equilibrio Al-Si (Okamoto, Schlesinger, & Mueller, 1992)....	75
Figura 4.24.- Representación de las curvas P-h para la fase de Al de una aleación Al-Si para distintas temperaturas. (Chen, Richter, & Thomson, 2010)	76
Figura 4.25.- Representación de las curvas P-h para la fase de Al de una aleación Al-Si para distintas temperaturas. (Chen, Richter, & Thomson, 2010)	76
Figura 4.26.- Representación de una celdilla de una estructura HCP como la del Mg (Fragueiro, 2016)	77
Figura 4.27.- Representación esquemática de la relación entre la aplicación de una fuerza y la tensión resuelta (Martín, 2016)	78
Figura 4.28.- Principales sistemas de deslizamiento en al Mg (Martín, 2016)	79
Figura 4.29.- Principales planos de maclado en el Mg (Martín, 2016).....	79
Figura 4.30.- Variación del SF para los sistemas de deslizamiento y maclado en función del ángulo de inclinación de los granos (Martín, 2016)	80
Figura 4.31.- Representación gráfica de los efectos de pile-up y sink-in dependiendo de la orientación de los granos de Mg (Martín, 2016)	81
Figura 4.32.- Diagrama del sistema binario Cu-Zn (Universidad Complutense de Madrid, s.f.).	84
Figura 4.33.- Representación gráfica de los parámetros para calcular el módulo elástico de la viga en voladizo (Hong, y otros, 2005).....	85
Figura 4.34.- Temperaturas de transformación de fase y cambio alotrópico del Ti (Oñoro, Titanio. Obtención, características y propiedades, 2018).....	86
Figura 4.35.- Imágenes de polos inversos de las durezas dependiendo de la orientación de los granos de Ti en función del indentador empleado (Fizanne-Michel, M.Cornen, P.Castany, I.Péron, & T.Gloriant, 2014)	87
Figura 4.36.- Imágenes de polos inversos de los E dependiendo de la orientación de los granos de Ti en función del indentador empleado (Fizanne-Michel, M.Cornen, P.Castany, I.Péron, & T.Gloriant, 2014)	87
Figura 4.37.- Efecto de memoria de forma en una transformación de martensita termoelástica (Oñoro, Metalurgia Física, 2017).....	88
Figura 4.38.- Estructura cristalina del Rutilo, sistema tetragonal con los átomos de Ti en gris y los de O en rojo (Anónimo, Wikipedia, 2018)	90
Figura 4.39.- Estructura cristalina de la Anatasa, sistema tetragonal con los átomos de Ti en gris y los de O en rojo (Anónimo, Wikipedia, 2018)	90
Figura 4.40.- Relación entre la dureza obtenida en el ensayo de nanoindentación en función del voltaje aplicado en la deposición (Morimitsu, Rincón, Yepes, Parra, & Arango, 2014).....	90
Figura 4.41.- Microestructura para una muestra de acero recubierta con nanogotas de TiN a) 1100x b)9000x.....	91

RESUMEN EJECUTIVO

En los últimos años ha ido creciendo de una manera exponencial el número de técnicas de experimentación que nos permiten caracterizar los distintos materiales, tanto de manera mecánica como óptica o térmica. Todos estos datos nos ayudan a poder predecir distintos modos de funcionamiento o usos para aplicaciones industriales o técnicas.

Un grupo de ensayos de caracterización mecánica importante son los de indentación, asociados a medir características plásticas de los materiales como puede ser la dureza, mediante la penetración con una punta (la cual dependerá del tipo de ensayo que se emplee) que provoca una deformación plástica en el material. Esto permite conocer cómo será el comportamiento, de una manera aproximada, ante el desgaste o corrosión de la superficie del material. Dentro de este grupo se ha optado por la nanoindentación por ser una técnica nueva la cual tiene ciertas ventajas que permite conocer propiedades del material, como el módulo elástico y la dureza de manera microscópica.

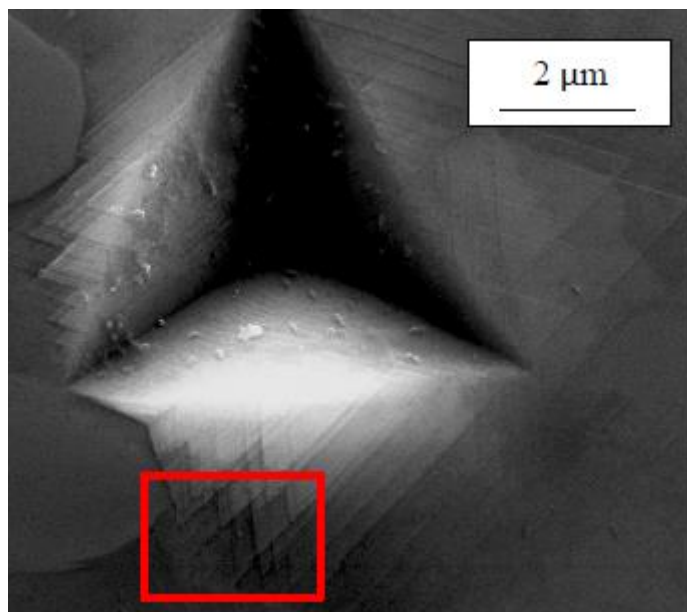


Figura 0.1.- Imagen SEM de un acero NitroMaxx ejemplo de la huella de la nanoindentación (Doran, 2016)

En este trabajo se han enfocado los esfuerzos a conseguir datos más o menos normalizados para construir un método fijo de análisis de diversos materiales metálicos y recubrimientos mediante la nanoindentación.

Como se ha ido desarrollando en el trabajo, se ha tomado diversos materiales metálicos más comunes a nivel industrial y con cierta facilidad de conseguirlos para construir un esquema de funcionamiento con nociones básicas de los parámetros básicos y cómo ensayar las distintas probetas, que sea de utilidad dentro de la Unidad Docente de Siderurgia de la ETSII.

Para poder entender el trabajo primero se han expresado distintos conocimientos básicos de mecánica del contacto como base para poder entender el procedimiento de la

nanointentación, para luego detenerse en cada material con las peculiaridades de cada uno.

Palabras clave: Nanoindentación / Materiales metálicos / Recubrimientos

Tabla de contenido

Abreviaturas	13
Antecedentes	15
1. Introducción	17
1.1. Objetivos	17
1.2. Metodología	17
1.3. Planificación.....	19
1.4. Presupuesto	20
2. Conocimientos previos.....	21
2.1. Mecánica del contacto.....	21
2.1.1. Comportamiento elástico.....	21
2.1.2. Aproximación a indentador cónico	22
2.1.3. Contacto elasto-plástico	24
2.2. Análisis teórico.....	25
2.2.1 Tipos de dureza	25
2.2.2 Análisis de curvas de carga-desplazamiento:	26
2.2.3 Indentador Berkovich.....	27
2.2.4 Método de análisis de Oliver & Pharr.....	29
2.2.5 Otros métodos de análisis.....	31
2.3 Factores que afectan al proceso.....	32
2.4 Normativa en la nanoindentación.....	34
3. Nanoindentador (SHIMADZU Dynamic Ultra-micro Hardness Tester, DUH-211S).....	37
3.1. Estructura del DUH-211S	37
3.2. Principios de funcionamiento.....	37
3.3. Cálculo de la dureza y el módulo de elasticidad	39
3.3.1. Dureza dinámica.....	39
3.3.2. Durezas estandarizadas por la ISO 14577-1.....	39
3.3.3. Módulo de elasticidad estandarizado por la ISO 14577	40
3.3.4. Fluencia de la indentación estandarizada por la ISO 14577 (<i>Cit</i>).....	40
3.3.5. Relación entre energía elástica y plástica almacenadas por el material estandarizada por la ISO 14577 (η_{it})	40
3.3.6. Relación entre H_{it} y la dureza Vickers (HV) estandarizado por la ISO 14577.....	40
3.4. Correcciones.....	41
3.4.1. Corrección C_f	41
3.4.2. Corrección A_p	42
3.4.3. Corrección A_s	42

3.5. Métodos de ensayo. Modos de operación	43
3.5.1. Método de indentación (“ <i>Indentation test</i> ”).....	43
3.5.2. Método de carga-descarga (“ <i>Load-Unload test</i> ”).....	43
3.5.3. Método de carga-descarga cíclica (“ <i>Cycle Test</i> ”)	44
3.5.4. Método de profundidad preestablecida (“ <i>Preset Indentation Depth Test</i> ”)	46
3.5.5. Método carga-descarga de profundidad preestablecida (“ <i>Preset Indentation Depth load-unload Test</i> ”).....	47
3.5.6. Método del escalón (“ <i>Step Load test</i> ”).....	48
3.5.7. Método de carga-descarga en escalón (“ <i>Step Load-Unload test</i> ”).....	48
4. Caracterización de metales y recubrimientos mediante nanoindentación	51
4.1. Posible tratamiento de los datos	52
4.1.1. Tratamientos previos de selección de magnitudes.....	52
4.1.2. Tratamiento estadístico de los datos	55
4.1.3. Homogeneización de propiedades.....	57
4.2. Aleaciones de base hierro.....	58
4.2.1. Aceros Dual Phase (DP).....	58
4.2.2. Aceros de engranajes.....	60
4.2.3. Aceros Inoxidables Austeníticos.....	61
4.2.4. Estructuras soldadas de aceros de bajo contenido en carbono	63
4.2.5. Estructuras martensíticas en aleaciones Fe-C y Fe-Ni.....	64
4.3.5. Fundiciones Ni-hard:	68
4.3. Aleaciones de base aluminio	70
4.3.1. Espumas de aluminio	71
4.3.2. Aleaciones de aluminio con refuerzo	73
4.3.3. Aleaciones aluminio-silicio (Al-Si):	74
4.4. Aleaciones de base magnesio	77
4.4.1. Mecanismos de deformación cristalográfica en el Mg	78
4.5. Aleaciones de base cobre.....	83
4.5.1. Latones	83
4.5.2. Recubrimientos de Cu	84
4.6. Aleaciones de base titanio	86
4.6.1. Titanio puro comercial Grade 4 ASTM	87
4.6.2. Aleaciones especiales (NiTi). Efecto de memoria de forma.....	88
4.7. Recubrimientos	89
4.7.1. Recubrimiento de TiO ₂	89
4.7.2. Recubrimientos super duros	91

5. Conclusiones	92
6. Líneas futuras	92
Bibliografía	95
Glosario	99

Abreviaturas

a : Radio de la superficie de contacto.

A_p : Área proyectada sobre la indentación.

A_s : Área superficial del indentador.

C_f : Elasticidad de la máquina de indentación.

E : Módulo de Young

END: Ensayos no destructivos

F_{max} : Fuerza máxima en el ensayo de indentación.

H : Dureza.

HB: Dureza Brinell.

h_c : Profundidad de la circunferencia de contacto.

Hit: Dureza de indentación.

HM: Dureza Martens.

h_{max} : Profundidad máxima del ensayo de nanoindentación.

h_r : Profundidad residual.

HV: Dureza Vickers.

i : Unidad imaginaria.

ISE: Efecto de tamaño de huella ("*Indentation Size Effect*")

p_m : Presión principal de contacto.

R : Radio de punta del indentador.

r : Distancia radial al eje de simetría.

S : Rigidez del contacto.

U_e : Energía elástica.

U_p : Energía plástica.

Y : Límite elástico.

β : Constante de corrección.

ϵ : Constante de corrección geométrica.

τ : Tensión tangencial.

Antecedentes

Debido a un creciente número de nuevos materiales para satisfacer las demandas específicas se necesitan nuevos métodos de ensayo que permitan emplear bajas cantidades de material y que sean precisas para determinar tanto microestructuras como propiedades mecánicas. Una de estas técnicas es el análisis de la dureza mediante la indentación en la que se emplea un perforador que al aplicar una carga al material deja una deformación plástica en el material y midiendo así la resistencia a la deformación plástica que ofrece.

Uno de los primeros métodos en estudiar este fenómeno es la dureza de Mohs en 1822 en cuya escala se distribuían distintos materiales dependiendo de la facilidad con la que eran rayados con un diamante (el material más duro)



Dureza	Mineral	Prueba
1	Talco	Friable bajo la uña
2	Yeso	Rayado por la uña
3	Calcita	Rayado por una pieza de moneda
4	Fluorita	Se puede fácilmente rayar con un cuchillo
5	Apatito	Rayado con un cuchillo
6	Ortosa	Rayado con una lima
7	Cuarzo	Raya un cristal
8	Topacio	Rayado por herramientas con tungsteno
9	Corindón	Rayado por el carburo de silicio
10	Diamante	Rayado por otro diamante

Figura 0.1.- Escala de Mohs (CuriosoAndo, 2017)

Más tarde se fueron añadiendo nuevos métodos perfeccionando la técnica y apareciendo nuevas escalas de dureza: Vickers, Brinell, Rockwell... Estos ensayos se diferencian por la geometría de las distintas puntas de indentación:

- Vickers: emplea un penetrador de pirámide recta de base cuadrada de diamante con las caras opuestas formando un ángulo de 136°.
- Brinell: emplea una esfera de carburo de Wolframio como penetrador.
- Rockwell: emplea esferas de acero endurecido o una punta de diamante cónica dependiendo de la dureza del material, siendo diferenciado por una letra (por ejemplo Rockwell C)

Como método más nuevo se encuentra la nanoindentación la cual reduce su escala de aplicación a la nanométrica (10^{-9}) en vez de la escala micrométrica (10^{-6}) o milimétrica (10^{-3}) que emplean los otros métodos. Esto acarrea nuevos problemas como el no poder medir, por métodos sencillos, la huella dejada por el penetrador de manera óptica. Sin embargo, se pueden emplear modos de medida de la superficie de contacto durante la indentación, de los cuales se pueden obtener los datos de E y H.

Los primeros autores que consiguieron diseñar un método de ensayo normalizado para estos experimentos, además de emplear métodos de calibración fueron Oliver y Pharr (Oliver & Pharr, 1992) definido más adelante en este trabajo. El estudio de Oliver y Pharr se toma de referencia para la mayor parte de experimentos que se hacen además de referencia para la normativa ISO.

Posteriormente se han ido realizando mejoras sobre este estudio que han ido permitiendo corregir los distintos errores debido a factores como la temperatura o rugosidad superficial.

Además la nanoindentación tiene como ventaja que no solo mide la H sino también el E del material, aunque es difícil de extrapolar de manera macroscópica en la microestructuras homogéneas. Otra de las ventajas de este método es el uso de mapas de durezas, que permite distinguir diferentes fases dentro de una microestructura debido a las diferencias mecánicas entre ellas, como se puede ver en el ejemplo de la Figura 0.2 de una aleación Nihard (Melcón, 2015)

A partir del trabajo de Jorge Melcón (Melcón, 2015) se ha podido extraer mucha información, sobre todo del procedimiento de experimentación explicado más adelante en la metodología.

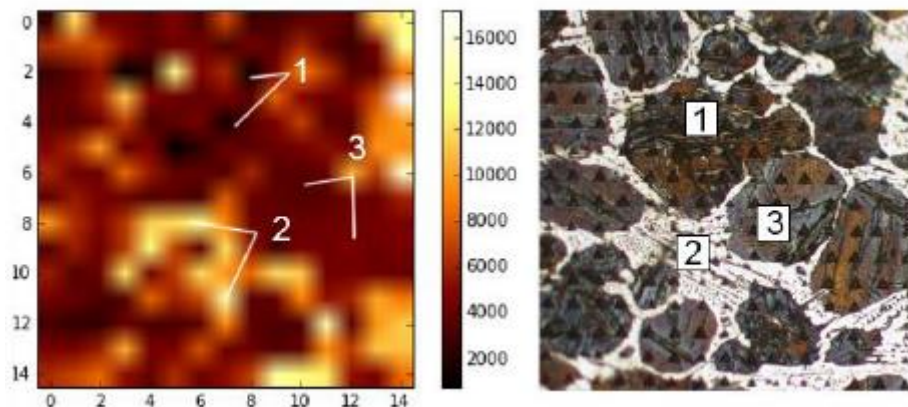


Figura 0.2.- Mapa de durezas a la izquierda y micrografía a la derecha de una aleación Ni-hard. (1) perlita (2) matriz eutética (3) grano austenítico (Melcón, 2015)

1. Introducción

1.1. Objetivos

Dentro del campo de la nanoindentación no están del todo definidos los parámetros óptimos para la realización de los distintos ensayos ya que es una técnica relativamente nueva, por eso dentro de los objetivos de este trabajo está recopilar información de diferentes materiales metálicos para poder tener una guía de parámetros óptimos de empleo del equipo de nanoindentación.

Además este trabajo pretende servir de utilidad para aquellos que quieran introducirse en la indentación, haciendo un barrido general de las partes más importantes del proceso y sus bases de funcionamiento.

1.2. Metodología

Para poder llevar esto a cabo se ha realizado primeramente un trabajo de investigación del funcionamiento del equipo (DUH 211-S de la Unidad Docente de Siderurgia de la ETSII) y del ensayo de nanoindentación. Luego se ha procedido con la lectura de diversos artículos en los que se ha ido buscando información de los parámetros empleados en los ensayos para la obtención de distintas propiedades y por último se ha procedido con los ensayos de cada material para verificar que realmente se obtienen resultados lógicos con esos parámetros.

Para el poder realizar los ensayos en las diversas muestras se ha empleado el siguiente proceso de preparación de probetas:

- 1) **Empastillado:** Se han introducido las probetas en la máquina de empastillar para embutirlas en algún producto plástico como la baquelita, el lucite... de forma que sea mucho más manejable y cómodo para utilizar. Para ello se emplea una máquina donde primero se introduce la probeta y más tarde la resina en polvo, que tras un proceso de calentamiento, presión y enfriamiento recubre la probeta quedando transparente.
- 2) **Lijar y pulir:** Una vez que se tiene la probeta empastillada y es fácil manejarla se pasa a las lijadoras, empezando con las de menor granulometría y aumentando una vez que se ha conseguido una superficie más o menos uniforme. Después de las lijas se pasa a la pulidora, en la cual se rocía polvo de diamante sobre un trapo de terciopelo y se pasa las probetas hasta que se consigue una superficie especular, tras lo cual se procede a rociar con alcohol y secar para evitar la degradación de la superficie.
- 3) **Electropulido:** Como alternativa al pulido mecánico, después del lijado se podría realizar este tipo de tratamiento para evitar el almacenamiento de tensiones internas en la superficie y que no modifique los valores de la dureza. Sin embargo, esto no se ha podido realizar en la Unidad Docente de Siderurgia de la ETSII.

Una vez obtenidas las probetas se ha procedido con los ensayos en el equipo de nanoindentación de la Unidad Docente de Siderurgia de la ETSII, en el que se han ido introduciendo los datos obtenidos de la parte de investigación con sus respectivos ciclos de funcionamiento.

Para poder dar por buenos los resultados encontrados en la parte de investigación se han realizado 6 indentaciones en cada tipo de material ajustando los valores hasta observar que los resultados obtenidos estaban acordes con lo que se debería obtener para ese material.

Como ejemplo del tipo de resultado de una de las muestras ensayadas se presenta la gráfica siguiente, 6 indentación a un acero al carbono con la DUH 211-S. Como ya se ha dicho previamente, las mediciones realizadas simplemente se han hecho para comprobar que dan que los valores son coherente con lo esperado para las distintas fases. En las siguientes figuras se presentan algunos de estos datos de ejemplo para entender el proceso.

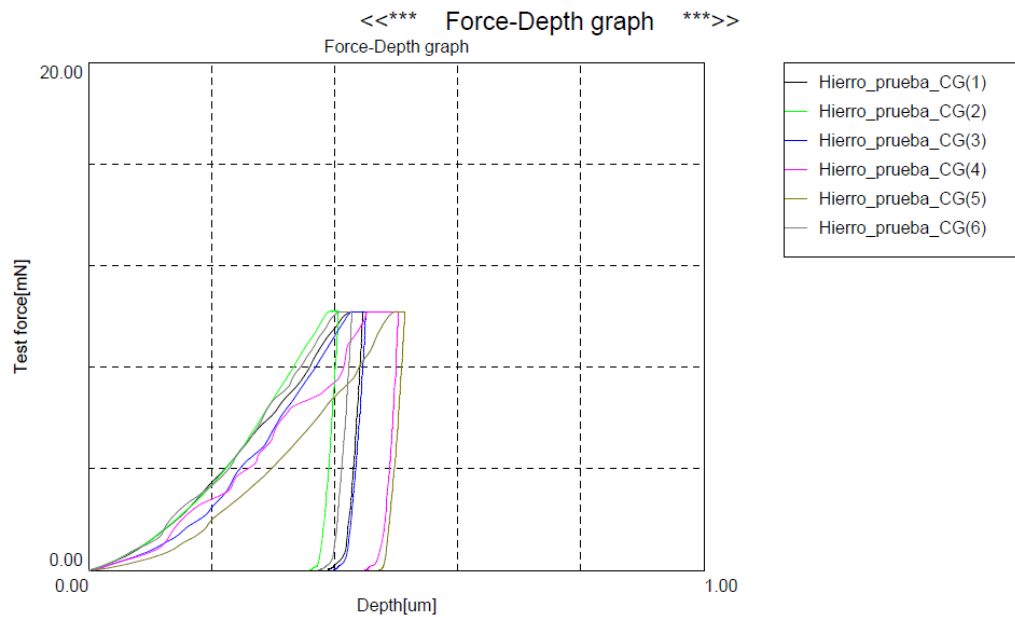


Figura 1.1.- Gráficas resultado de las 6 indentaciones hechas en un acero

<<*** Test result ***>>

SEQ	Fmax	hmax	hp	hr	HMT115	HMs	Hit	Eit	Cit	nit	HV*	Length	HT115	Data name
	[mN]	[um]	[um]	[um]	[N/mm2]	[N/mm2]	[N/mm2]	[N/mm2]	[%]	[%]		[um]		
1	10.19	0.4452	0.3915	0.4211	1381.329	1015.722	1646.612	1.563e+005	6.471	7.103	152.147	----	----	Hierro_prueba_CG(1)
2	10.20	0.4058	0.3624	0.3802	1643.817	1557.861	1983.308	1.651e+005	5.139	8.342	183.258	----	----	Hierro_prueba_CG(2)
3	10.19	0.4503	0.3982	0.4240	1351.793	1391.513	1622.116	1.394e+005	6.633	8.172	149.884	----	----	Hierro_prueba_CG(3)
4	10.19	0.5033	0.4499	0.4807	1098.046	684.472	1290.785	1.474e+005	11.655	6.045	119.269	----	----	Hierro_prueba_CG(4)
5	10.18	0.5134	0.4719	0.4871	1057.930	963.805	1254.905	1.213e+005	4.689	7.654	115.953	----	----	Hierro_prueba_CG(5)
6	10.19	0.4281	0.3788	0.4014	1486.787	1218.975	1793.595	1.488e+005	6.702	7.890	165.728	----	----	Hierro_prueba_CG(6)
Average	10.19	0.4577	0.4088	0.4324	1336.617	1138.725	1598.554	1.464e+005	6.882	7.535	147.706	----	----	
Std. Dev.	0.004	0.042	0.043	0.043	225.271	315.623	283.463	15079.027	2.486	0.849	26.192	----	----	
CV	0.037	9.253	10.457	9.918	16.854	27.717	17.732	10.303	36.120	11.268	17.732	----	----	

Tabla 1.1.- Tabla de resultados de las 6 indentaciones hechas a un acero

1.3. Planificación

En este apartado del trabajo se ha decidido emplear un diagrama Gantt para representar gráficamente las distintas actividades que se han desarrollado a lo largo del trabajo y como se habían planificado previamente. La leyenda de los colores del gráfico viene en la Figura 1.3 mientras que en la Figura 1.3 y Figura 1.4 viene el empleo del tiempo.



Figura 1.2.- Leyenda del diagrama Gantt

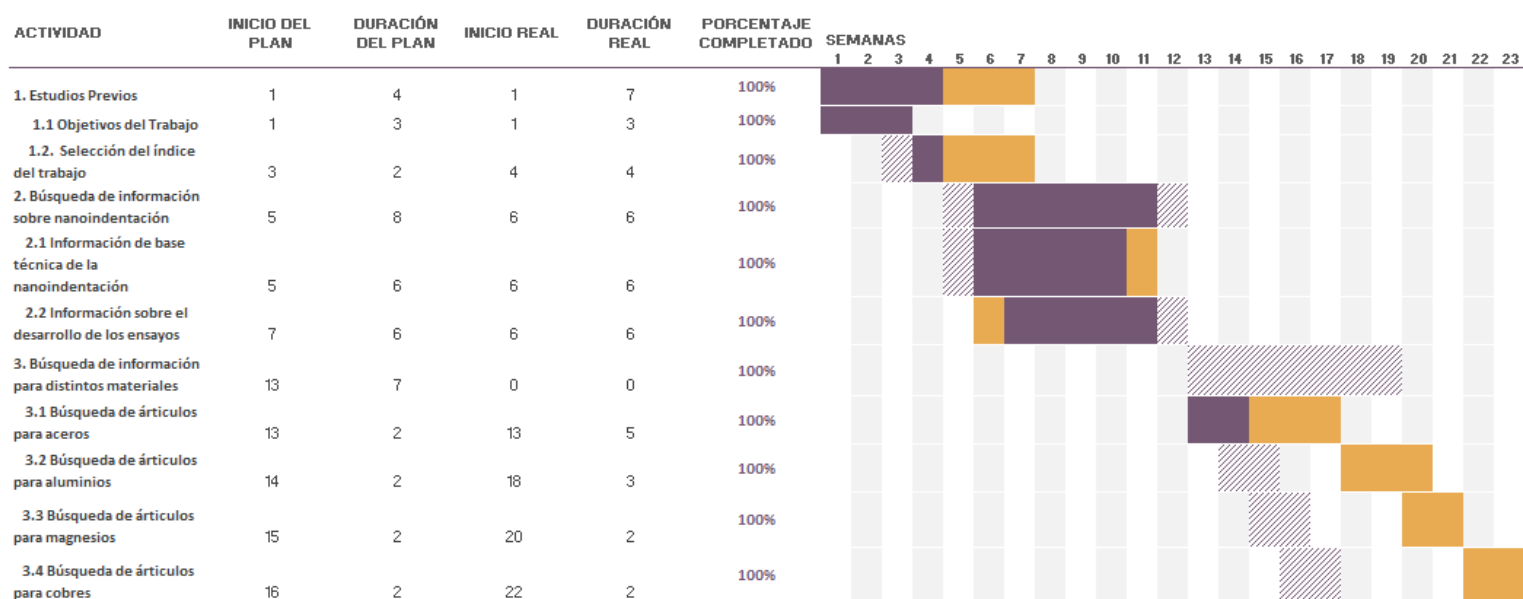


Figura 1.3.- Diagrama Gantt de las primeras 11 actividades

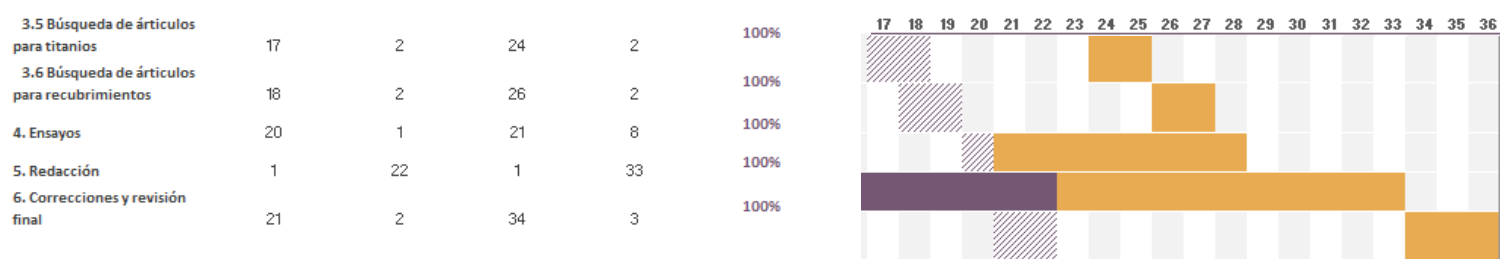


Figura 1.4.- Diagrama Gantt de las últimas 5 actividades

Tal y como se puede observar en las figuras, el proyecto estaba enfocado para realizarse en 22 semanas, pero debido a diversos imprevistos se ha tenido que realizar el trabajo en 36 semanas.

La dedicación semanal ha sido de, más o menos, unas 10 horas a la semana, sumando aproximadamente unas 360 horas.

1.4. Presupuesto

El presupuesto que se previó antes de comenzar el proyecto, se distinguió principalmente en estos gastos:

- Los costes de los materiales empleados, siendo principalmente los papeles impresos y materiales de papelería necesarios para poder subrayar mientras se hacen las primeras fases y poder tomar esos apuntes para la redacción.
Estimación: 50 € (finalmente terminaron siendo unos 30 € ya que se imprimieron menos artículos de los que se pensaba)
- Costes energéticos ya que, la principal herramienta de trabajo ha sido el ordenador, tanto para buscar información como para la redacción. Suponiendo el precio del kWh de unos 0.116€ (Selectra, 2019) y suponiendo unas 250 h de ordenador dedicadas al trabajo donde se consume unos 0.4 kWh en 1 hora se obtienen unos 100€.
Se desprecia el consumo del uso del equipo de nanoindentación ya que se ha empleado un tiempo muy reducido.
- Los materiales para realizar las probetas se estiman según la siguiente tabla (Melcón, 2015):

<i>Materiales</i>	<i>Precio</i>	<i>Cantidad</i>	<i>Total</i>
<i>Empastillamiento</i>	9.2 € /Kg	250 Kg	2.3 €
<i>Lijado y pulido</i>	50€/bloque	25%	12.5 €

Tabla 1.2.- Tabla de estimación del presupuesto

En el lijado y pulido no se llega a gastar una lámina entera, se estima el gasto de un cuarto de ella.

2. Conocimientos previos

2.1. Mecánica del contacto

Una de las partes principales de la nanoindentación es el estudio del contacto entre sólidos rígidos para poder caracterizar las deformaciones que se dan debido a las presiones de contacto. Normalmente, el interés del estudio viene para la determinación de módulos elásticos, durezas... a partir de las lecturas de la profundidad de la penetración, aunque no solo vale con la lectura sino con ciertas correcciones de los datos para evitar errores en las mediciones, debido a que en las escalas en las que se miden los datos suele haber interferencias con otro tipo de fenómenos.

De este modo, en este apartado se recoge el comportamiento elástico y elasto-plástico, siendo los dos más importantes.

2.1.1. Comportamiento elástico

El comportamiento más sencillo en el contacto entre dos sólidos rígidos es el de una esfera y una superficie plana, tal y como se indica en la figura 1. A este contacto se le denomina Hertziano debido a que fue Hertz el primero en estudiarlo en el S.XIX.

Aunque los sólidos no son perfectamente rígidos, este modelo sólo tiene en cuenta la deformación de la superficie plana, suponiendo el indentador el más duro. El modelo más sencillo es el que crea una circunferencia en el contacto entre los dos, tal y como se muestra en la figura 1. donde el radio, a , se define de la siguiente manera:

$$a^3 = \frac{3PR}{4E^*} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde P es la carga a la que están sometidas las superficies en el contacto, R una combinación de los radios de las dos superficies (ecuación 2) donde los radios tienen signo, dependiendo de la curvatura y E^* una mezcla, también, de los módulos de las dos superficies (ecuación 3).

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Según este modelo de contacto las deformaciones están localizadas en el contacto y las ecuaciones están relacionadas con esas cargas, no con las tensiones o deformaciones que se producen por el método de contacto. Así que la flexión de la superficie libre en la vecindad del indentador, h , se calcula mediante la ecuación 4.

$$h = \frac{3P}{8aE^*} \left(2 - \frac{r^2}{a^2} \right) \quad r \leq a \quad \text{Ecuación 2.4}$$

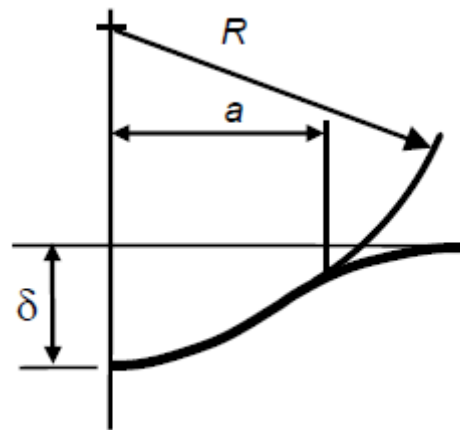


Figura 2.1.- Esquema del contacto entre dos cuerpos rígidos, una esfera y una superficie plana (Fischer-Cripps A.)

En la ecuación 4 la r hace referencia a la distancia radial medida desde el eje de simetría. Como se ha comentado anteriormente al no ser dos cuerpos completamente rígidos se define la distancia mutua de aproximación entre los dos cuerpos, δ , como viene en la figura 1, la cual representa la distancia que ha penetrado la esfera (teniendo en cuenta su deformación).

$$\delta^3 = \left(\frac{3}{4E^*}\right)^2 \frac{p^2}{R} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Uniendo las ecuaciones 1 y 4, tomando la h en el centro del indentador ($r=0$) se obtiene la ecuación 6:

$$\delta = \frac{a^2}{R} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Sin embargo, si se toma un modelo más realista en el cual, el indentador no se considera un sólido perfecto sino deformable, la forma de proceder sería suponer un indentador de radio R^+ (siendo este radio el del indentador deformado en contacto con la superficie plana) como sólido rígido y aplicar el modelo anterior.

2.1.2. Aproximación a indentador cónico

Uno de los indentadores más utilizados en estas mediciones, además que es el indentador utilizado por la DUH-211S, es el indentador de punta Berkovich que al igual que el indentador de punta Vickers se puede aproximar por un cono, simplificando en gran medida la mecánica del contacto.

Una propiedad a destacar de los indentadores cónicos es que mantienen constante el radio del círculo de la indentación con respecto a la profundidad, a/δ , denominado similitud geométrica. Por lo tanto la deformación es independiente de la carga aplicada. Mientras que en indentadores esféricos según aumenta más rápido el círculo de contacto que la profundidad a la vez que se aumenta la carga.

Un parámetro importante a tener en cuenta es la presión principal de contacto (*mean contact pressure*), p_m , la cual se calcula dividiendo la carga que aplica el indentador entre la superficie de contacto ($p_m = P/\pi a^2$) aunque también se puede expresar de otra manera, teniendo en cuenta la ecuación 1:

$$p_m = \left(\frac{4E^*}{3\pi}\right) \frac{a}{R} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

El término a/R se suele denominar deformación de indentación (*indentation strain*), mientras que la presión principal de contacto tensión de indentación (*indentation stress*), quedando relacionadas por una constante dependiente de las propiedades del material, de manera similar a la tracción uniaxial típica de los ensayos de tracción. Sin embargo, debido a la concentración de la tensión en un espacio tan pequeño entorno a la punta del

indentador se pueden extraer, también, datos sobre las propiedades elasto-plásticas del material a caracterizar, que los ensayos uniaxiales no pueden obtener.

Para este tipo de indentadores se define la relación entre la carga y el radio del círculo de contacto mediante la siguiente ecuación:

$$P = \pi a^2 / 2 a E^* \cot(\alpha) \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Donde α es el semiángulo del cono. Mientras que la profundidad de indentación viene dada por la siguiente ecuación:

$$h = a \left(\frac{\pi}{2} - \frac{r}{a} \right) \cot(\alpha) \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Un parámetro muy importante, del cual se pueden extraer gran cantidad de datos, es la rigidez de contacto (“*contact stiffness*”), siendo la derivada de la carga con respecto a la profundidad de la indentación. En el caso de un indentador cónico se desarrolla de la siguiente manera:

$$\frac{dP}{dh} = 2 \left[\frac{2}{\pi} E^* \cot(\alpha) \right] h \quad \text{Ecuación 2.10}$$

Normalmente se suele evaluar este parámetro al comienzo de la descarga, tomando el tramo elástico de recuperación. Gracias a este parámetro y conociendo la geometría del indentador se puede calcular el módulo de elasticidad de la zona:

$$E^* = \frac{1}{2} \frac{dP}{dh} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \quad \text{Ecuación 2.11}$$

Indenter type	Projected area	Semi-angle θ (deg)	Effective cone angle α (deg)	Intercept factor ϵ ^a	Geometry correction factor β
Sphere	$A \approx \pi 2 R h_c$	N/A	N/A	0.75	1
Berkovich	$A = 3\sqrt{3} h_c^2 \tan^2 \theta$	65.27°	70.3°	0.75	1.034
Vickers	$A = 4 h_c^2 \tan^2 \theta$	68°	70.3°	0.75	1.012
Knoop	$A = 2 h_c^2 \tan \theta_1 \tan \theta_2$	$\theta_1 = 86.25^\circ$, $\theta_2 = 65^\circ$	77.64°	0.75	1.012
Cube corner	$A = 3\sqrt{3} h_c^2 \tan^2 \theta$	35.26°	42.28°	0.75	1.034
Cone	$A = \pi h_c^2 \tan^2 \alpha$	α	α	0.727	1

Tabla 2.1.- Valores geométricos dependiendo de los indentadores empleados. (Fischer-Cripps A. C., 2011)

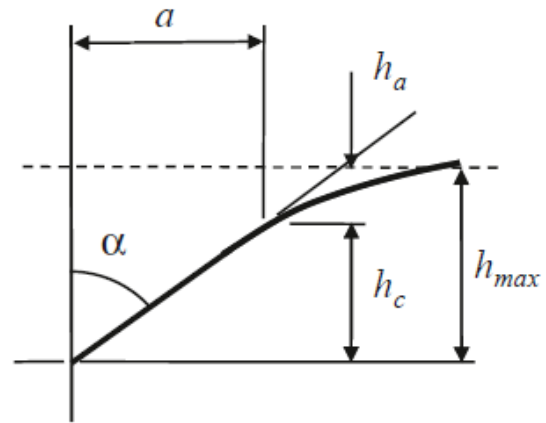


Figura 2.2.- Geometría del contacto de un indentador cónico (Fischer-Cripps A. C., 2011)

2.1.3. Contacto elasto-plástico

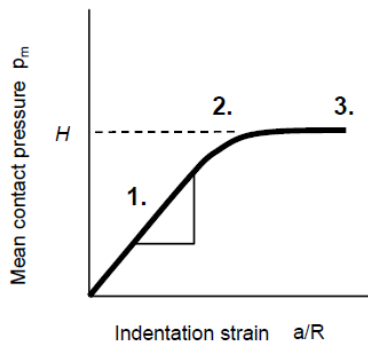


Figura 2.3.- Gráfica p_m en función de la deformación de indentación (a/R) con los regímenes de respuesta. (Fischer-Cripps A.)

En la mayor parte de los materiales no se puede tener únicamente en cuenta la característica elástica ya que suele entrar en juego el régimen plástico, no despreciables dependiendo de la naturaleza del material y de la geometría del indentador. Por ejemplo, en los materiales frágiles se induce el campo plástico con indentadores cónicos como pueden ser el Vicker, Bercovich o Knoop, mientras que en materiales dúctiles se induce con indentadores esféricos o cilíndricos. Además, los indentadores cilíndricos no se emplean únicamente para la medición de la dureza sino para la caracterización de la resistencia mecánica, módulo elástico...

Un parámetro importante dentro del estudio de la dureza con respecto al campo elasto-plástico es el factor limitante, “*Constraint factor*”, relacionado con la presión debajo del indentador y la presión principal de contacto, p_m . El valor de esta presión que se mantiene constante para aumentos en la carga del indentador está relacionado con la dureza, H . Varios experimentos han observado una relación de proporcionalidad directa entre la dureza y la tensión de fluencia del material (límite elástico, Y), que es mayor que la de los ensayos de tensión uniaxial, debido al confinamiento de la tensión en una zona tan reducida. A la constante que relaciona los 2 valores es lo que se denomina factor limitante (C).

Para obtener datos interesantes de estos ensayos se puede realizar una gráfica representando los valores de la presión principal de contacto y la deformación de indentación, a/R . La gráfica que sale como resultado de estos datos se puede dividir en 3 zonas, dependiendo de los siguientes valores:

- Zona 1 ($p_m < 1.1Y$): Régimen elástico, no se aprecia deformación permanente al retirar la carga. Se puede emplear la ecuación (7) para calcular la presión principal de contacto, suponiendo un comportamiento perfectamente elástico y lineal no comenzando la fluencia hasta alcanzar $\tau = 0.5Y$ (donde τ es la tensión tangencial) según el criterio de Tresca o Von Mises.
Para un indentador esférico la tensión tangencial máxima se da a $0.47p_m$ a una profundidad de $0.5a$.
- Zona 2 ($1.1Y < p_m < CY$): Aparece una deformación plástica bajo la superficie pero que está limitada por el material elástico de alrededor.
- Zona 3 ($p_m = CY$): El régimen plástico aparece en la superficie y va creciendo según el indentador aumenta su área de contacto.

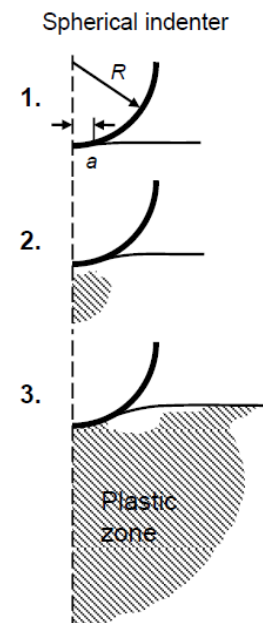


Figura 2.4.- Representación de la zona plástica en los distintos regímenes para un indentador esférico (Fischer-Cripps A.)

En las zonas 2 y 3 existen grandes problemas para generalizar los comportamientos ya que cuesta prever la amplitud y la forma de la zona plástica. Dependen mucho de la geometría del indentador, sobre todo la zona 3.

Por otro lado Tabor estimó el valor de C para metales (≈ 3) definidos por un alto valor para E/H, mientras que para materiales frágiles (<3) que son aquellos con un valor bajo de E/H.

Existe un modelo (modelo de la cavidad que se expande de Johnson) que aproxima el funcionamiento de las tensiones tanto plásticas como elásticas del material debajo del indentador. Como se puede observar en el dibujo, debajo del indentador se agrupan las partículas del material para formar un núcleo de presiones hidrostáticas que empuja (en todas las direcciones igual) al material que tiene en la parte inferior, induciendo las

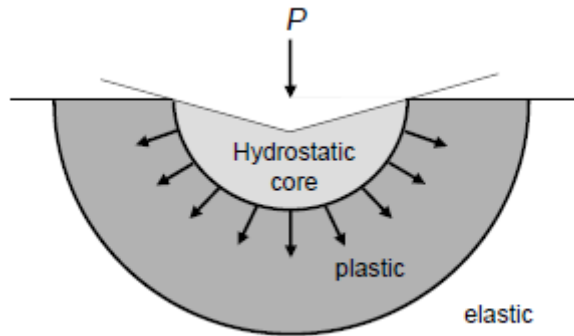


Figura 2.5.- Modelo gráfico de la cavidad que se expande de Johnson (Fischer-Cripps A.)

tensiones que causan la deformación plástica. También definió una fórmula para calcular, dependiendo de los datos de los que partamos, la presión principal de contacto, el módulo de elasticidad o el límite elástico del material indentado:

$$\frac{p_m}{Y} = \frac{2}{3} \left[2 + \ln \left(\frac{E/Y \operatorname{ctg} \alpha + 4(1-2\nu)}{6(1-2\nu)} \right) \right] \quad \text{Ecuación 2.12}$$

2.2. Análisis teórico

2.2.1 Tipos de dureza

Para medir la dureza de un material se pueden emplear distintos criterios y de hecho el nanoindentador puede medir con varios de ellos.

- Dureza Meyer: Se basa en el área proyectada $H = \frac{P}{A}$ donde P es la carga aplicada y A es el área proyectada del indentador
- Dureza universal o Martens: Es una dureza dinámica ya que se calcula dividiendo la fuerza F entre el área de contacto $HM = \frac{F}{4h^2 \operatorname{sen}(\theta)/\cos^2(\theta)}$ para un indentador Vickers, mientras que para un indentador Berkovich se calcula $HM = \frac{F}{3\sqrt{3}h^2 \operatorname{tg}(\theta)/\cos(\theta)}$
- Dureza Brinell: Es una dureza que se mide en función de la carga y la huella que deja la indentación $HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$ (Martínez, Esteban, & López, 2016) donde la D es el diámetro del indentador y d el diámetro de la huella.
- Dureza Vickers: El funcionamiento es análogo al de la dureza Brinell pero con una geometría de indentador diferente $HV = 1.8544 \frac{P}{d^2}$ donde la d es la diagonal media de la huella.

2.2.2 Análisis de curvas de carga-desplazamiento:

La diferencia principal entre el análisis clásico de la dureza de un material y la nanoindentación es que en la segunda la huella que se imprime es demasiado pequeña como para poder analizarla mediante métodos ópticos. Por esta razón el modo de analizar los datos en la nanoindentación es mediante las curvas de carga-desplazamiento, ya que conociendo la geometría del indentador y la profundidad de indentación se puede calcular el área de contacto para la carga máxima (P_{max}) y por tanto extrapolar los valores de presión de contacto y la dureza del material indentado.

Dentro de la curva se pueden distinguir 2 fases, la de carga y la de descarga. En la segunda hay un tramo inicial de recuperación elástica de donde se puede extraer el valor del módulo elástico del material tal y como se expresa en la ecuación (11). Por otra parte, se puede calcular también la dureza (Meyers) donde el área proyectada es la determinada por la h_c (profundidad del círculo de contacto), extrayéndose de la curva como el punto del eje de ordenadas que corta con la recta del tramo elástico de la descarga.

Los primeros que modelizaron las curvas de descarga fueron Doerner & Nix (Doerner & Nix, 1986) y comprobaron que para la mayor parte de los materiales Además, este tipo de curvas permiten un análisis de la viscoelasticidad del material o de otros fenómenos que suceden en la carga-descarga como se puede observar, para distintos materiales en la figura 7.

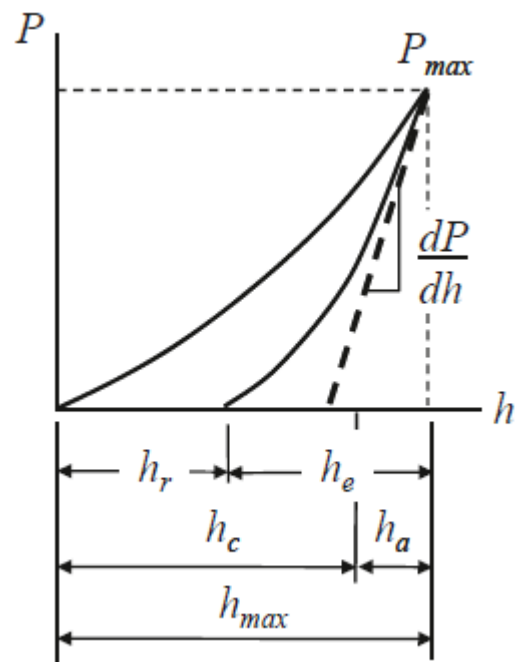


Figura 2.6.- Curva de carga-desplazamiento genérica
(Fischer-Cripps A. C., 2011)

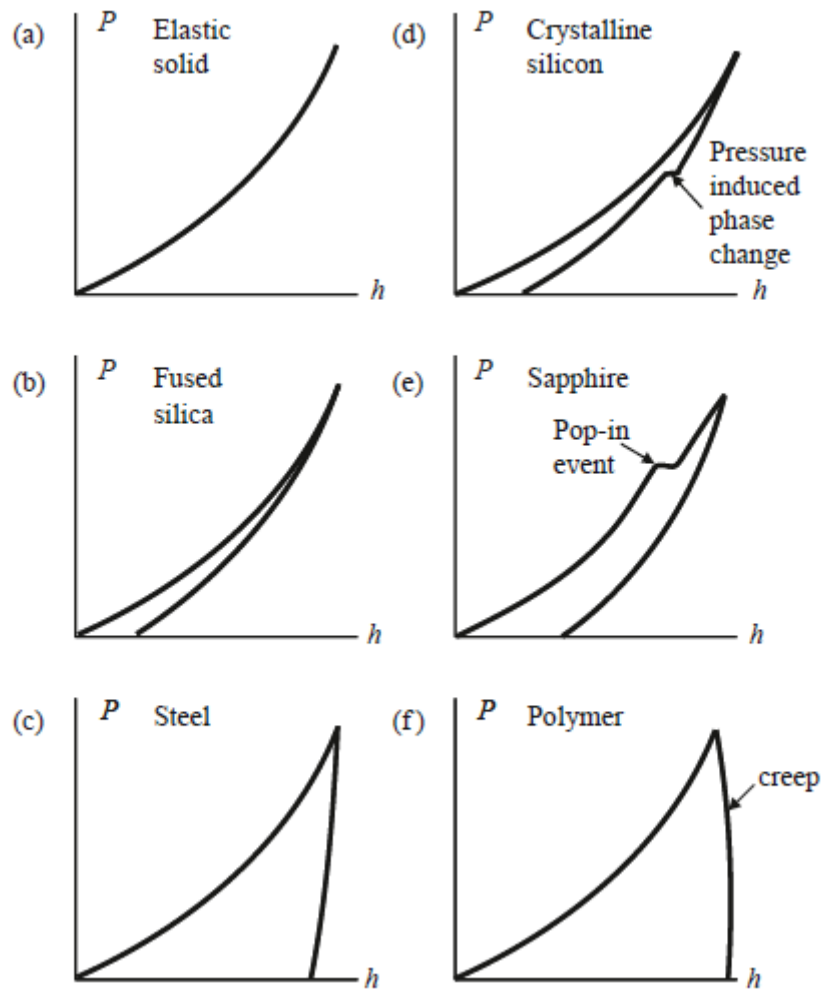


Figura 2.7.- Distintas curvas de carga-desplazamiento para distintos materiales, con distintas tipologías (Fischer-Cripps A. C., 2011)

2.2.3 Indentador Berkovich

En este trabajo se va a desarrollar en profundidad únicamente el indentador de punta Berkovich ya que es el que se tiene en la máquina de la escuela.

La punta Berkovich es una pirámide de 3 caras con un semiángulo de $65,27^\circ$ (aunque inicialmente no era así) haciendo que no sea una geometría axisimétrica.

Además es interesante porque tiene la misma relación entre el área proyectada y la profundidad de indentación que la punta Vickers (A/h) lo que permite obtener también durezas de la escala Vickers con el mismo indentador.

Por otro lado se puede calcular la relación entre el área proyectada y la h_c a través de la siguiente ecuación:

$$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 65,27 = 24,5h_c^2 \quad \text{Ecuación 2.13}$$

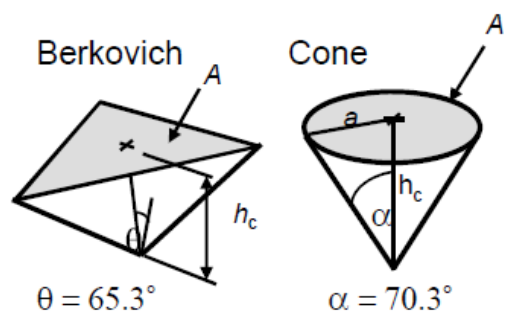


Figura 2.8.- Ejemplo de área proyectada (A) en los indentadores Berkovich y cónico (Fischer-Cripps A.)

Sin embargo, para que sea mucho más fácil de modelizar se emplea su semejanza con un cono de semiángulo $\alpha_i=70,3^\circ$ que tiene la misma relación A/h que la punta Berkovich y de este modo tener una geometría axisimétrica que permita utilizar la fórmula (11) para calcular el módulo elástico a partir de la rigidez medida al comienzo de la descarga. Lo que también se puede expresar como:

$$P = \frac{2}{\pi} E^* h_e^2 \tan \alpha' \quad \text{Ecuación 2.14}$$

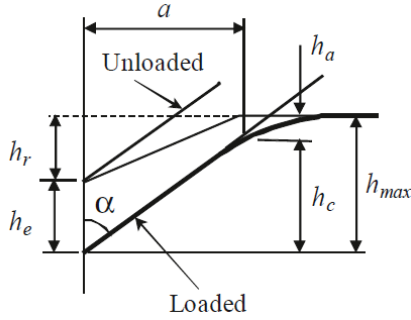


Figura 2.9.- Representación esquemática de la indentación con los distintos parámetros (Fischer-Cripps A. C., 2011)

Donde la h_e viene expresada como la diferencia entre la profundidad máxima y la profundidad residual de la indentación:

$$h_e = h_{max} - h_r \quad \text{Ecuación 2.15}$$

Y el ángulo α' es el combinado entre el del indentador y el de la indentación.

Para este tipo de geometría se puede calcular la h_e y h_a del siguiente modo:

$$h_e = \frac{\pi}{2} a \cot \alpha' \quad \text{Ecuación 2.16}$$

$$h_a = \left(\frac{\pi}{2} - 1 \right) a \cot \alpha' \quad \text{Ecuación 2.17}$$

Además también se puede extraer que:

$$h_a = \frac{\pi-2}{\pi} h_e \quad \text{Ecuación 2.18}$$

$$h_{max} = h_c + h_a \quad \text{Ecuación 2.19}$$

Por otro lado existe un método para el cálculo de las distintas variables de la nano indentación que se denomina método de la descarga de múltiples puntos (“*Multiple-point unload method*”). Se toma la pendiente de la recta tangente en el comienzo de la descarga para obtener las magnitudes de interés, derivando los valores para un indentador Berkovich.

$$\frac{dP}{dh} = 2 \frac{2E^* \tan \alpha'}{\pi} h_e \quad \text{Ecuación 2.20}$$

Sustituyendo en la ecuación (14)

$$P = \frac{1}{2} \frac{dP}{dh} h_e \quad \text{Ecuación 2.21}$$

Por otro lado, para relacionarlo con h_a , combinando las ecuaciones (18) y (21) en el punto de carga máxima:

$$h_a = \left[\frac{2(\pi-2)}{\pi} \right] \frac{P_{max}}{dP/dh} \quad \text{Ecuación 2.22}$$

El factor constante que aparece al principio de la ecuación se denomina ϵ y hace referencia a aspectos geométricos, en el caso del indentador Berkovich $\epsilon \approx 0,72$. Oliver y Pharr establecieron algunos valores para distintos tipos de geometrías, $\epsilon = 0,75$ para

indentadores esféricos y paraboloides de revolución, y $\varepsilon = 1$ para la aproximación de penetrador cilíndrico o plano. Sin embargo, se demuestra una mejor modelización del comportamiento, para un indentador Berkovich, si se emplea $\varepsilon = 0,75$ (Oliver & Pharr, 1992)

Además empleando las ecuaciones (19) y (22) se puede extraer el valor de h_c como

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{dP/dh} \quad \text{Ecuación 2.23}$$

2.2.4 Método de análisis de Oliver & Pharr

Uno de los primeros métodos que consiguieron caracterizar las propiedades mecánicas de materiales isótropos mediante la nanoindentación y con un bajo error al comparar los valores con los de textos científicos, medidos macroscópicamente, es el método de Oliver & Pharr, el cual se basa en la demostración de que las curvas de descarga no son lineales, tal y como se creía en modelos anteriores (perforador plano o “flat punch”).

En este método de análisis se encuentra una manera de modelizar las curvas de descarga, las cuales dan la información principal del régimen elástico, a partir de la geometría del indentador y las características del material indentado empleando la siguiente relación:

$$P = A(h - h_r)^m \quad \text{Ecuación 2.24}$$

Donde la A y la m son constantes del material, que al ser $m \neq 1$ para la mayoría de materiales, Oliver y Pharr concluyeron que no se puede suponer una descarga completamente lineal.

Además, consiguen modelizar el comportamiento de un indentador Berkovich a partir de modelos de indentador cónico y parabólico, proponiendo formas de calibración para este tipo de geometrías. Y tal y como se ha discutido en el apartado anterior, se tomó valor de $\varepsilon = 0,75$ para el indentador de punta Berkovich, siendo la aproximación más exacta para la modelización de la deformación del material.

Este método es importante para este trabajo, ya que el indentador que se tiene trabaja con un indentador de tipo Berkovich. Además, emplean la pendiente de la recta tangente en el punto de carga máxima y derivadas de las ecuaciones de elasticidad en el contacto para un indentador cónico para hallar la profundidad del círculo de contacto (h_c)

Además, el trabajo de Oliver y Pharr propone un método para la corrección del área de contacto del penetrador y de la deformación de la máquina (C_f) siendo muy importante para poder medir los desplazamientos de manera precisa, sobre todo para materiales con elevado módulo elástico y grandes deformaciones. El método utilizado tradicionalmente era tomar un material que tuviese un comportamiento mayoritariamente plástico para realizar las indentaciones y luego poder medir la huella mediante microscopía, el problema es que no todos los laboratorios están capacitados para hacerlo y es demasiado complicado realizarlo con un nivel de presión relativamente alto. Luego se introducen los valores en una gráfica de A en función de las profundidades medidas y se extrae el valor de la rigidez de la instrumentación.

Sin embargo, Oliver y Pharr proponen un método en el que no es necesario emplear la microscopía y la medición de las huellas. Parten de la hipótesis de que el módulo de

elasticidad de los materiales, para la nanoindentación, no depende de la profundidad de ésta, demostrando correcta su hipótesis en el artículo (Oliver & Pharr, 1992)

El método consiste en modelizar las elasticidades mediante series numéricas donde la elasticidad global se expresa mediante la suma de la del material y la de la instrumentación empleada:

$$C = C_s + C_f \quad \text{Ecuación 2.25}$$

La elasticidad de la muestra se toma como la inversa de la rigidez medida desde la curva de fuerza-desplazamiento en el campo elástico:

$$C = C_f + \frac{\sqrt{\pi}}{2E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad \text{Ecuación 2.26}$$

Por lo que como se puede observar en la ecuación 26, si se toma la hipótesis del módulo constante, la relación entre la elasticidad global (C) y $1/\sqrt{A}$ es lineal y se puede extrapolar el valor de C_f .

Para hallar una primera aproximación del valor del área de contacto del indentador se emplea la ecuación 27:

$$A = 24,5h_c^2 \quad \text{Ecuación 2.27}$$

Para un indentador Berkovich ideal. Se toma un material que permita indentaciones profundas como el aluminio (baja dureza) y se le realizan 6 indentaciones, de éstas 6 se toman las 2 más profundas y se estima el área de contacto, obteniendo unos primeros valores para E_r y C_f a través de la representación en un gráfico de C en función de $1/\sqrt{A}$.

Empleando estos valores se estiman las áreas de contacto reescribiendo la ecuación 26:

$$A = \frac{\pi}{4} \frac{1}{E_r^2} \frac{1}{(C - C_f)^2} \quad \text{Ecuación 2.28}$$

De donde se extraen las constantes para la siguiente serie de $A(h_c)$:

$$A(h_c) = 24,5h_c^2 + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad \text{Ecuación 2.29}$$

Donde las distintas constantes C_i representan las desviaciones respecto al Berkovich ideal. Este proceso se repite varias veces, iterando hasta llegar a un valor convergente, el cual será aplicado en la corrección.

Sin embargo, la parte más importante de su trabajo fue la estructura del método de ensayo la cual ha sido seguida por la mayor parte de investigaciones posteriores dentro del campo de la nanoindentación. Este método es el siguiente:

- Lo primero es cargar la muestra tres veces con el pico de fuerza que se desee ensayar, descargando al 10% de la fuerza máxima (para asegurar que se mantiene el contacto entre el material y el indentador). Para en el cuarto pico mantener 100s en fuerza mínima y otros 100s en fuerza máxima, de este modo se puede controlar la deriva térmica correspondiente y realizar las correcciones adecuadas.

- Se realizan 6 indentaciones con cargas diferentes y cada una de ellas se repite 5 veces (se parte de la fuerza máxima y se va reduciendo en 1/3 cada indentación, a la vez que se hace lo mismo con la velocidad de penetración para mantener el mismo número de puntos en las gráficas)

2.2.5 Otros métodos de análisis

El método de Oliver y Pharr no es el único que se emplea para obtener los resultados de la nanoindentación.

- Método de Field & Swain: Se diferencia del método de Oliver y Pharr en que toma los datos de la curva de descarga, no sólo la pendiente de la recta tangente en el punto de máxima carga. También emplea las ecuaciones de elasticidad en el contacto. Ellos crearon el método para un indentador esférico pero se puede generalizar a cualquier tipo de geometría, dando resultados similares para el indentador de punta Berkovich al método de Oliver & Pharr.

- Métodos energéticos: Este es un grupo que engloba varios métodos diferentes de cálculo, pero llegan a las mismas conclusiones partiendo de los mismos datos extraídos de la nanoindentación. La primera variable es la energía elástica almacenada bajo la curva de descarga (U_e) y la segunda es la energía elasto-plástica (U_p) encerrada en el lazo de la curva entera de carga-desplazamiento.

A partir de estos valores (U_e , U_p , $\frac{dP}{dh}$ y P_{max}), la geometría del indentador y las leyes que definen las curvas de carga y descarga se pueden obtener los valores necesarios para obtener los valores que necesitamos, como el módulo elástico, área proyectada y dureza.

Estos métodos resultan interesantes, frente a los anteriores, porque en los primeros resulta complicado medir las propiedades mecánicas del material por efectos como el “*Pile-up*”

- Método dinámico: Este tipo de métodos suelen basarse en la medición de la rigidez de contacto de manera continua, superponiendo una frecuencia en la carga

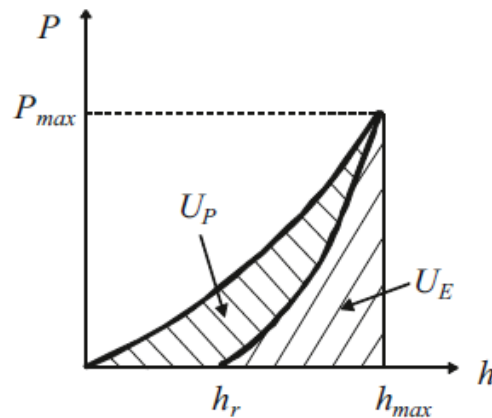


Figura 2.10.- Representación gráfica de las variables energéticas medidas en el ensayo de nanoindentación (Fischer-Cripps A. C., 2011)

$$P = P_0 e^{i\omega t} \quad \text{Ecuación 2.30}$$

y obteniendo una respuesta con la misma frecuencia en el desplazamiento, pero desfasado

$$h = h_0 e^{(i\omega t + \phi)} \quad \text{Ecuación 2.31}$$

Además de poder medir de manera continua la rigidez de contacto se pueden analizar las propiedades viscoelásticas de los materiales teniendo en cuenta el ángulo de desfase entre la carga y el desplazamiento.

2.3 Factores que afectan al proceso

Como ya se ha explicado varias veces en este trabajo, en la nanoindentación, a diferencia de los métodos clásicos de medición de microdureza, se mide de manera constante la carga y el desplazamiento durante el transcurso del ensayo por lo que hay una gran variedad de factores que pueden afectar los resultados durante la ejecución de la indentación. Algunos de estos pueden ser distorsiones en las medidas del desplazamiento (corregibles con compensaciones en los modelos de cálculo), cambios en las variables del ambiente durante el proceso, errores debido a la no idealidad del indentador o dependientes del material como el “*piling-up*” o “*sinking-in*”. A continuación se van a presentar diversos factores.

- **Desviación térmica:** En algunos casos se puede observar que durante el mantenimiento de la carga en el material hay un aumento del desplazamiento. Esto bien se puede deber al efecto de la fluencia (“*creep*”) o por la dilatación, debido a la temperatura, de la punta del indentador. Feng and Ngan (Feng & Ngan, 2002) realizaron un estudio de esta influencia calculando el tiempo máximo del experimento para o tener en cuenta la dilatación del indentador.

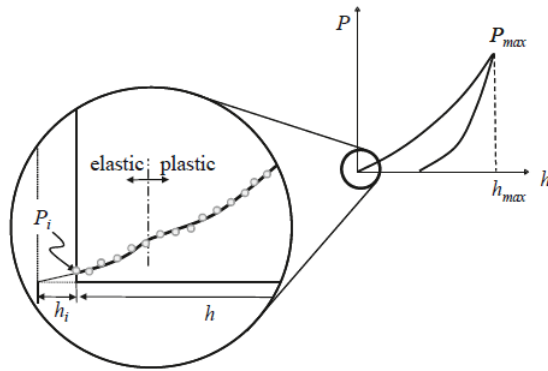


Figura 2.11.- Representación gráfica de la profundidad inicial de penetración (Fischer-Cripps A.)

- **Desplazamiento inicial de la indentación:** Idealmente el ensayo mide la profundidad de la indentación desde la superficie del material, sin embargo, en la realidad parte de una profundidad inicial (h_i) y por tanto de una fuerza inicial. Aunque este contacto intenta reducirse en la máxima medida, se tiene que tener en cuenta para corregir la curva.

La rugosidad es un factor que influye en este efecto, cambiando la distancia inicial dependiendo de donde se realice la indentación.

- **Rigidez de la instrumentación:** En realidad tanto el indentador como la instrumentación no son idealmente rígidos, sino que también se deforman, por lo que antes de poder realizar el ensayo hay que calibrar el aparato para poder corregir los valores del módulo de elasticidad (E^*). Esto viene explicado tanto en la norma ISO 14577 como en el método de Oliver y Pharr.

Esta magnitud se cuantifica mediante el parámetro C_f definido del siguiente modo:

$\frac{dh}{dP} = \frac{1}{S} + C_f$ donde la elasticidad global se compone de la inversa de la rigidez del material más la elasticidad de la instrumentación.

Para el caso de un indentador Berkovich se puede escribir la ecuación anterior del siguiente modo (conociendo que el área proyectada es $A = 24,5h_c^2$):

$$\frac{dh}{dP} = \sqrt{\frac{\pi}{24,5}} \frac{1}{2\beta E^*} \frac{1}{h_c} + C_f \quad \text{Ecuación 2.32}$$

Donde β varía entre 1,02 y 1,08 para corregir el valor de la profundidad por tomar la aproximación de indentador con geometría cónica (geometría axisimétrica) en vez de tomarlo como una pirámide.

Conociendo la ecuación anterior se pueden realizar una serie de ensayos con un material conocido, representando los valores obtenidos en un gráfico de $\frac{dh}{dP}$ frente a $\frac{1}{h_c}$ para hallar el valor de C_f . Se ha comprobado que para valores bajos de h_c se distorsiona la pendiente de la recta, por lo que se suelen eliminar para corregir el gráfico.

No sólo existe este método, sino que existen muchos otros, dependiendo de los recursos que se tengan para llevarlos a cabo.

- Piling-up y sinking-in: Suponiendo un comportamiento elástico lineal ideal, entorno al borde de la indentación se produciría una depresión del material entorno a la huella. Sin embargo, en el caso de un comportamiento elasto-plástico, no se sabe muy bien lo que puede pasar debido a factores como el endurecimiento por deformación en frío o la relación entre el módulo de elasticidad y el límite elástico del material.

El comportamiento frente a la deformación se rige por: $\sigma = E\varepsilon$ si $\varepsilon \leq Y/E$ mientras que $\sigma = E\varepsilon^x$ si $\varepsilon > Y/E$ y con $0 \leq x \leq 1$ siendo este el coeficiente de endurecimiento por deformación.

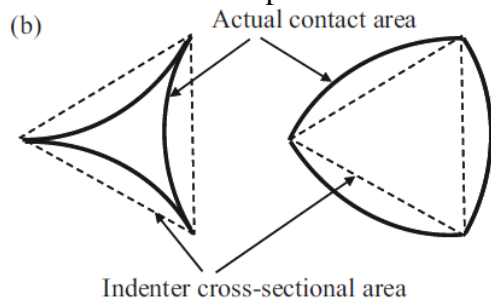


Figura 2.12.- Fenómenos de piling-up (izquierda) y sinking-in (derecha) tal y como se observaría su influencia en el área proyectada (Fischer-Cripps A. C., 2011)

Para cuantificar este apilamiento o depresión del material entorno a la indentación se puede emplear la relación h_c/h_{max} siendo mayor que 1 para el piling-up y menor que la unidad para sinking-in.

Por otro lado, no todos los materiales son propensos al mismo fenómeno, mientras que los de E/Y alto tiene mayor probabilidad de piling-up (entran en el campo plástico antes y no transmiten bien

las tensiones, se apilan), los de E/Y bajo tienden más a formar sinking-in (tienen mayor capacidad de absorción elástica)

- Efecto del tamaño de la indentación: Es lógico pensar que en un material homogéneo e isótropo se obtuviese un único valor del módulo de elasticidad o de la dureza, sin embargo, esto no es así, sino que dependiendo de la profundidad de la indentación estos valores pueden variar. Esto, muchas veces, es debido a la existencia de finas capas de óxido, tensiones residuales en la superficie debido a los acabados superficiales, rozamiento entre el indentador y el material...
- Punta no ideal: En el ejemplo de la punta Berkovich se toma como aproximación la de un cono perfectamente afilado, donde la punta es recta, sin embargo esto no es cierto y existe un cierto redondeo (del orden de un radio de redondeo de 100nm) por lo que hay que tener en cuenta un incremento de altura para corregir el modelo. Sobre todo hay que tener en cuenta este efecto cuando se quieren analizar las durezas de capas muy finas con penetraciones bajas (una capa de 500nm con profundidad de indentación de 50nm, el 10%).
- Profundidad plástica: Como se ha visto antes el redondeo de la punta del indentador es muy importante, pero sobre todo para una distribución buena de la

zona plástica bajo la superficie para bajas penetraciones. De este modo se define lo afilado que está un penetrador como la capacidad que tiene de crear este campo para cargas bajas.

Este fenómeno se puede estudiar mediante la presión principal de contacto que para un cono se define como:

$$p_m = \frac{E^*}{2} \operatorname{ctg} \alpha \quad \text{Ecuación 2.33}$$

Además por la definición de la p_m se relaciona con la dureza H del material y por tanto se puede decir que si $P_m < H$ se puede hablar de un comportamiento completamente elástico, pero para poder analizar verdaderamente la dureza de un material, tiene que haber deformación plástica por lo que la $P_m > H$

Además se puede observar que la p_m es independiente de la carga y depende únicamente del material y del ángulo de la punta del penetrador.

2.4 Normativa en la nanoindentación

Al igual que en el resto de ensayos de materiales hay alguna normativa que regula tanto el proceso del ensayo, la calibración y las condiciones que se tienen que seguir para estandarizar los resultados. En el caso de la nanoindentación la norma que se sigue es la ISO 14577 revisada en 2015 con el título de “*Materiales metálicos. Ensayo de penetración monitorizado para la determinación de la dureza y otros parámetros de los materiales*”. Por otra parte se divide en 4 documentos distintos:

- Método de ensayo (ISO 14577-1:2015): Define cada una de las partes que tienen influencia en el ensayo y cómo llevar el ensayo a cabo. Selección de la punta del penetrador, método de ensayo (a fuerza constante o profundidad constante, en el punto de mantenimiento del final de la curva), explicación de la preparación de las probetas y requisitos de la máquina de ensayos, incertidumbre en los resultados...
- Verificación y calibración de las máquinas de ensayo (ISO 14577-2:2015): En este documento se define las diferentes partes que hay que calibrar o verificar antes de hacer el ensayo. Estas partes son el indentador, calibración del ensayo de fuerza, calibración del dispositivo de medida del desplazamiento, rigidez de la instrumentación de la máquina (C_f), área del indentador y verificación del ensayo de ciclo.
- Calibración de bloques patrón (ISO 14577-3:2015): En esta parte de la norma se dedica a explicar el proceso para poder definir un bloque patrón y poder calibrar la máquina de nanoindentación. Define ciertos mínimos como la homogeneidad y estabilidad estructural, además de las dimensiones dependiendo del rango de dureza que se desee medir...
- Método de ensayo para revestimientos metálicos o no metálicos (ISO 14577-4:2016): La última parte de la norma se dedica a plantear un método de ensayo y análisis de resultados para finos revestimientos de los materiales. Es bastante complicado aislar las propiedades de la película ya que, al ser tan fina el sustrato afecta mucho a las medidas. Por tanto este documento trata de minimizar esas influencias.

Para poder llevar a cabo los ensayos y poder analizar los datos de las propiedades mecánicas del recubrimiento, se realizan varias indentaciones a distintas profundidades y después se colocan los datos en una gráfica normalizando el valor

del área proyectada: a/t_c donde a es el radio de contacto ($a = \sqrt{\frac{A_p}{\pi}}$ para el indentador Berkovich) y t_c el espesor del revestimiento.

Dependiendo de distintos factores, si el revestimiento es duro o blando, de qué material es el sustrato, el ciclo de carga... Los valores de la gráfica pueden tomar distintos tipos de curvas, todas ellas recogidas en la normativa, junto a cómo extraer los datos que se quieren obtener.

3. Nanoindentador (SHIMADZU Dynamic Ultra-micro Hardness Tester, DUH-211S)

El nanoindentador DUH-211S es el modelo que se tiene en la Unidad Docente de Siderurgia de la ETSII y por tanto el modelo a estudiar su funcionamiento y estructura.

Puede emplearse para cualquier tipo de superficies, recubrimientos finos, capas de implantación iónica, capas nitruradas, materiales no metálicos (polímeros, cerámicas...) y por su puesto para materiales metálicos.

3.1. Estructura del DUH-211S

El equipo de nanoindentación tiene distintas partes, las cuales pueden observarse en la figura 13.- Además, las más importantes van a explicarse de manera reducida a continuación:

- Mesa de muestras (Sample Stage): Es el lugar donde se coloca la probeta para realizar el ensayo, tiene dos ejes que permiten cambiar la posición de la muestra (Eje X e Y) con una sensibilidad de 0.01mm
- Sujeción de la muestra (Sample attachment): Para poder fijar la muestra a la mesa necesita un utillaje para sujetarla. En el caso de nuestro aparato es un utillaje hecho a medida en el taller de la Unidad Docente de Siderurgia de la ETSII para poder colocar las probetas cilíndricas típicas de metalografía.
- Lentes objetivo (Objective Lens): Para poder posicionar la muestra con el indentador es necesario un sistema óptico para poder observar el lugar. Hay 2 objetivos en el revólver, x10 y x50. La parte de la cabeza óptica, para poder observar, tiene los índices típicos de los microdurómetros para poder medir el tamaño de la huella.
- Indentador: Por defecto tiene un indentador de pirámide triangular con un ángulo de punta de 115° (Indentador Berkovich), aunque se le puede acoplar una punta Vickers o Knoop.
- Unidad de control: Debajo de la máquina, en sí, esta toda la electrónica que maneja el aparato. Desde aquí se puede manejar la luz del microscopio, el encendido y apagado, conectores...
- Sistema de medición del desplazamiento: Este es uno de los sistemas más delicados que tiene esta máquina debido a su gran sensibilidad de medida. En el siguiente punto de principios de funcionamiento se explicará el método de carga.

3.2. Principios de funcionamiento

- Método de carga: La fuerza se realiza mediante un actuador electromagnético por lo que la fuerza depende de la bobina según la siguiente ecuación:

$$F = 2\pi r n B I \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde r es el radio de las espiras, n el número de ellas, B la densidad de flujo magnético e I la intensidad de corriente que recorre la bobina.

Se emplea este tipo de actuador debido a la necesidad de emplear cargas excesivamente bajas ($9,8 \times 10^{-5}$ N), cuando con otros sistemas mecánicos sería bastante complicado por su nivel de precisión.

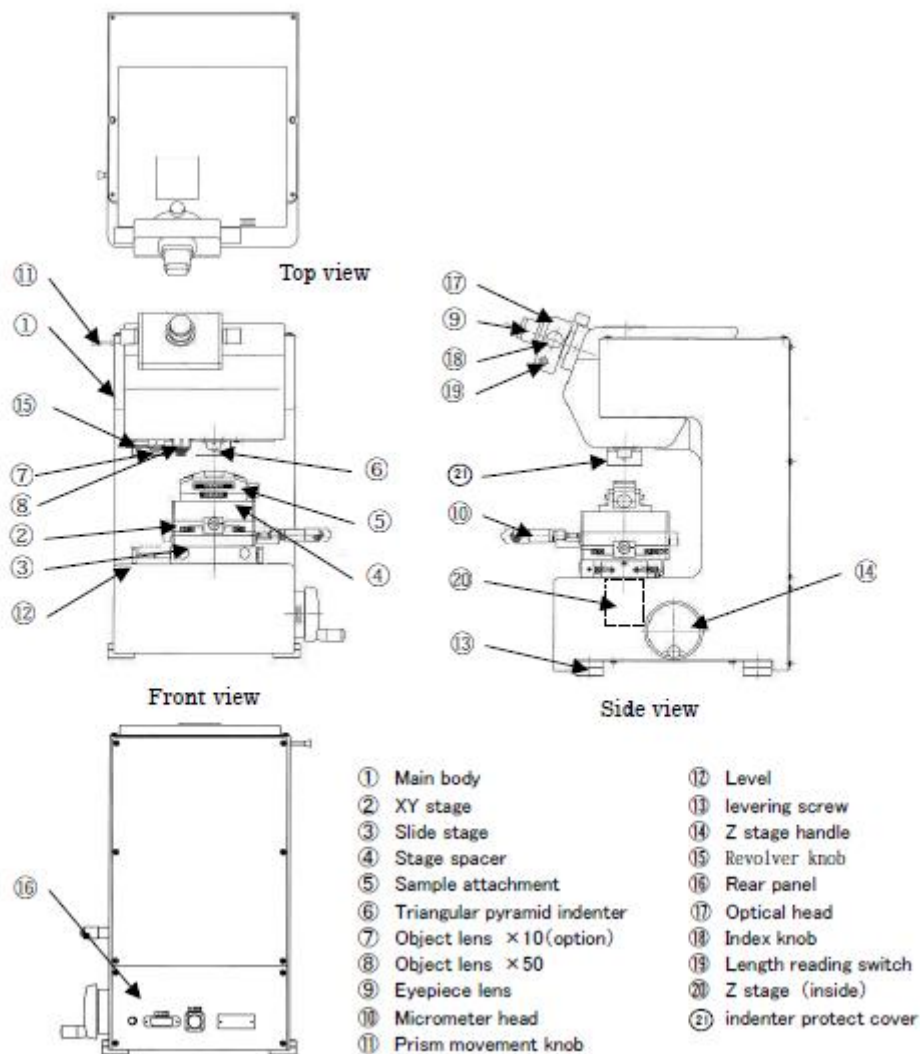


Figura 3.1.- Vistas del nanoindentador con las distintas partes indicadas (SHIMADZU S. C.)

- **Detección de la superficie de la muestra:** Para poder realizar una medida precisa de la profundidad de penetración es necesario conocer de la manera más exacta posible el lugar que se toma de referencia para medir (superficie de la muestra). Este punto se toma midiendo la variación de la velocidad de descenso, como cambio de la corriente en la bobina de la unidad de carga.
- **Método de ensayo:** El microprocesador del DUH registra los valores de fuerza y desplazamiento del penetrador. Comienza, tal y como se ha explicado en el apartado anterior, bajando el indentador hasta que detecta (por un cambio de velocidad) la superficie de la muestra, para después seguir con el proceso de carga. Aumenta la fuerza hasta el máximo (según se haya establecido) con una velocidad constante. Una vez alcanzado ese máximo se mantiene durante un tiempo establecido y luego realiza la descarga.
- **Corrección de la fuerza de ensayo:** El DUH convierte la corriente en fuerza, sin embargo la primera bajada, cuando no está en contacto con la muestra, también consume corriente, lo que provoca un error en la medida de la fuerza inicial. Para evitarlo se elimina esa parte, teniendo en cuenta que es proporcional a la distancia recorrida.

3.3. Cálculo de la dureza y el módulo de elasticidad

3.3.1. Dureza dinámica

Es un tipo de dureza que se está estandarizando cada vez más. El cálculo clásico de la dureza se aplicaba con la huella que había dejado la punta del penetrador en el material. Este cálculo de dureza se mide en función de la profundidad de la indentación (en vez de las diagonales de la huella). El cálculo de la dureza dinámica (DH) se define en la siguiente ecuación donde F (mN) es la fuerza que aplica el aparato y h (μm) la profundidad de la indentación:

$$DH = a \frac{F}{h^2} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

a es una constante que depende de la geometría de la punta (para un indentador de pirámide triangular como puede ser el Berkovich o Vickers vale 3,8584 Kgf/mm²)

Además, esta dureza tiene la característica que se puede ir midiendo según se lleva a cabo el ensayo.

3.3.2. Durezas estandarizadas por la ISO 14577-1

La norma ISO 14577 estandariza el proceso de medida de este tipo de ensayos (tal y como se explica en el apartado 2.5) en el anexo A. En este apartado se va a exponer brevemente cómo calcula el tipo de durezas.

- Dureza Martens (HM): Esta dureza se mide bajo la aplicación de la fuerza, normalmente al haber alcanzado la fuerza objetivo del ensayo, incluyendo de esta manera las contribuciones plástica y elástica. Se calcula según la siguiente ecuación:

$$HM = \frac{F}{A_s} = \frac{F}{26,43h^2} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Para un indentador tipo piramidal como el Vickers o Berkovich (no se define para geometrías esféricas o tipo Knoop)

También se puede determinar a partir de la pendiente de la curva de fuerza creciente-profundidad de penetración. Para poder modelizar una recta se realiza una regresión de los distintos puntos (viene detallado en la norma ISO 14577-1 Anexo A) Se calcula con la siguiente ecuación:

$$HM_s = \frac{1}{26,43m^2} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Donde la m es la pendiente de la curva.

- Dureza de Indentación (Hit): Es una medida de la resistencia del material ante deformaciones o daños permanentes. Se calcula del siguiente modo:

$$H_{it} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Fmax es la fuerza máxima aplicada en el ensayo y Ap es el área proyectada de contacto entre la muestra y el indentador. Para el caso de un indentador de pirámide triangular de ángulo 115° (Berkovich) se define como:

$$A_P = 23,96h_c^2 \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Donde h_c es la profundidad de contacto del indentador calculada como:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_r) \quad \text{Ecuación 3.7}$$

ε es un factor geométrico que vale aproximadamente 0.75 para un indentador tipo Berkovich y h_r es la profundidad final si la recuperación completamente elástica (intersección de la recta tangente en el inicio de la descarga con el eje de la profundidad)

3.3.3. Módulo de elasticidad estandarizado por la ISO 14577

El módulo de Young del material se puede calcular a través de la pendiente de la curva de descarga, al igual que para la dureza de indentación siendo comparables entre sí. El módulo de elasticidad se puede calcular según la ecuación 3 a partir de los datos de los siguientes materiales, mientras que para calcularlo a partir de la pendiente:

$$S = \frac{dP}{dh} = 2E_r \sqrt{\frac{A_P}{\pi}} \quad \text{Ecuación 3.8}$$

3.3.4. Fluencia de la indentación estandarizada por la ISO 14577 (C_{it})

Si se mide la profundidad manteniendo una carga constante y se produce un desplazamiento se denomina fluencia de la indentación. Además hay que tener en cuenta que la deriva térmica puede facilitar este proceso. Para calcular este valor se hace del siguiente modo:

$$C_{it} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} (\%) \quad \text{Ecuación 3.9}$$

3.3.5. Relación entre energía elástica y plástica almacenadas por el material estandarizada por la ISO 14577 (η_{it})

El trabajo total que se realiza para obtener una determinada profundidad de indentación con una fuerza establecida provoca, como se ha ido presentando a lo largo del trabajo, una deformación (elástica y plástica). Esta energía almacenada en la deformación se calcula como el área bajo la curva. Este parámetro relaciona la cantidad de una con respecto al total (en este caso habla de la proporción de energía elástica):

$$\eta_{it} = \frac{W_{elas}}{W_T} (\%) \quad \text{Ecuación 3.10}$$

3.3.6. Relación entre H_{it} y la dureza Vickers (HV) estandarizado por la ISO 14577

Estos 2 tipos de durezas pueden estar relacionadas para una gran cantidad de materiales empleando una relación adecuada, de proporcionalidad. Expresando la HV en Kgf/mm^2 y la H_{it} en GPa se puede llegar a la siguiente ecuación:

$$HV = 92,62H_{it} \quad \text{Ecuación 3.11}$$

Aunque se pueda calcular la dureza Vickers a través de la H_{it} no ha de emplearse como un valor sustitutivo de la verdadera HV.

3.4. Correcciones

Este proceso de corrección también viene explicado por la norma ISO 14577-1. Hay 2 correcciones principales a hacer para el ensayo:

- 1) La deformabilidad de la máquina (C_f): La deformación elástica que sufre la indentación aumenta el valor real de la profundidad de la penetración por lo que se tiene que tener en cuenta para los distintos valores de fuerza empleados.
- 2) Área de contacto de la indentación: Hay 2 tipos de correcciones la A_s y la A_p . La mayor parte de cálculos de dureza se obtienen a partir del área de contacto por lo que es muy importante conocerla de manera precisa. Además hay que tener en cuenta que no se mide directamente sino a través de la profundidad de la penetración. Estas correcciones únicamente vienen aplicadas para el indentador de punta Berkovich.

3.4.1. Corrección C_f

La DUH hace la corrección automáticamente a través del siguiente método:

El área de contacto se toma como constante y la deformación elástica en la primera etapa de la descarga, resolviéndose como:

$$S = 2E_r \sqrt{\frac{Ap}{\pi}} \quad \text{Ecuación 3.12}$$

Donde E_r se obtiene de la ecuación 3. Se puede tomar la elasticidad como la inversa de la rigidez y como suma de las elasticidades del material y la instrumentación como en la ecuación 26 quedando despejado, para un indentador Berkovich de la siguiente manera:

$$C = \frac{0,181}{E_r} \frac{1}{h_c} + C_f \quad \text{Ecuación 3.13}$$

Donde el término independiente de la función muestreada entre C y $1/h_c$ es la deformabilidad de la instrumentación.

Por lo tanto, de este modo, la DUH corrige las medidas de desplazamiento mediante la siguiente ecuación:

$$h(\text{real}) = h(\text{medida}) - C_f F \quad \text{Ecuación 3.14}$$

Para calcular la C_f ha de realizarse el siguiente ensayo con fuerzas de 1000mN y 1961mN en el bloque 700HVM (5 veces para sacar una media de los resultados) realizándolo con el método de mínimos cuadrados de la función $C(1/h_c)$

Test condition for C_f correction		
Test force	Loading speed	Holding time
1000mN	1	5s
1961mN	1	5s

Tabla 3.1.- Condiciones del ensayo para la obtención de C_f (SHIMADZU S. C.)

3.4.2. Corrección A_p

Para profundidades de indentación menores a $6\mu\text{m}$ no se puede presuponer un área proyectada para un indentador perfecto, sino que tiene que considerarse el redondeo de la punta con un radio no constante. El procedimiento que se sigue es el explicado en la norma ISO 14577-1 aunque como no viene muy detallado se emplea el método de Oliver y Pharr mediante series numéricas, detallado en la ecuación 29.

Para la obtención de la corrección se ha de realizar un ensayo previo sobre el bloque BK7 (5 veces) aplicando la ecuación 29 en cada fuerza (0,2 0,5 1 2 5 10 50 y 100mN) para obtener los valores de las constantes C_i .

Test force	Loading speed	Holding time
0.2 mN	10	5
0.5	5	5
1	2	5
2	10	5
5	5	5
10	1	5
50	1	5
100	1	5

Tabla 3.2.- Condiciones de ensayo para la corrección A_p (SHIMADZU S. C.)

3.4.3. Corrección A_s

También es necesario corregir el área superficial del indentador (A_s) no solo el área proyectada o de contacto (A_p). Este valor se extrae de la corrección A_p mediante el cálculo teórico de su relación:

$$C = \frac{A_s}{A_p} \quad \text{Ecuación 3.15}$$

Teniendo un valor de 1,103 para un indentador de tipo Berkovich.

3.5. Métodos de ensayo. Modos de operación

A la hora de realizar el ensayo para una muestra determinada se abre un amplio abanico de posibilidades en cuanto al modo de aplicación de la fuerza, pudiendo variar ciertos parámetros. Al disponer de la DUH 211-S se pueden emplear todos.

3.5.1. Método de indentación (“*Indentation test*”)

Este modo de operación se establece una fuerza como valor predeterminado (“*preset value*”) y un tiempo de mantenimiento a esa fuerza (“*Hold time*”) Después de introducir los valores la máquina determina la dureza dinámica o HM basándose en la fuerza y profundidad de indentación.

Además hay que seleccionar ciertos rangos de parámetros para poder definir de una manera precisa los distintos métodos de ensayo. Dónde en cada método se expondrán aquellos rangos que los definen.

Para el cálculo de la velocidad de carga en mN/sec se hace mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Loading speed} \left(\frac{\text{mN}}{\text{sec}} \right) = \frac{k}{\text{Loading speed cte}} \quad \text{Ecuación 3.16}$$

k	Rango de fuerza
70,067	196,1mN < F ≤ 1961mN
13,324	19,6mN < F ≤ 196,1mN
1,463	1,96mN < F ≤ 19,6mN
0,150	0,1mN < F ≤ 1,96mN

Tabla 3.3.- Relación entre la k y la fuerza aplicada según intervalos de fuerza (SHIMADZU S. C.)

Dependiendo de la punta de indentación con la que se realice el ensayo dependerá el cálculo para obtener la dureza dinámica (DH115) o la dureza Martens (HM115 = [N/mm²]). Para obtener estos valores se la DUH-211S emplea las ecuaciones 35 y 36.

3.5.2. Método de carga-descarga (“*Load-Unload test*”)

Este método es el característico de este tipo de ensayos, ya que no sólo penetra la muestra hasta una carga determinada y la mantiene un tiempo determinado, sino que progresivamente retira la carga, permitiendo estudiar la recuperación elástica del material, y por tanto su módulo elástico.

Parámetros	Rangos
Maximun Force Range	0.1 mN a 1961mN
Minimum Force Range	0.1% de la fuerza máxima al 80%
Load Hold Time Range	0 a 999 segundos
Unload Hold Time Range	0 a 999 segundos
Loading Speed Constant Range	1.0 a 100.0

Tabla 3.4.- Rangos de los parámetros a introducir en el método de Carga-Descarga (SHIMADZU S. C.)

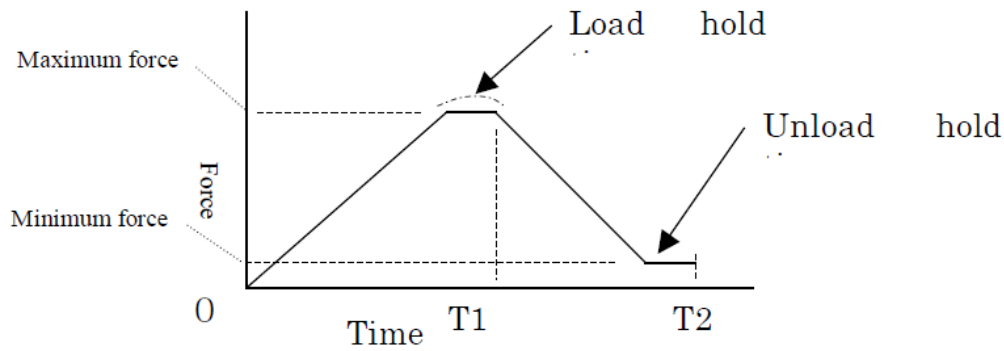


Figura 3.2.- Gráfica de representación del método de carga-descarga, representando la fuerza en función del tiempo (SHIMADZU S. C.)

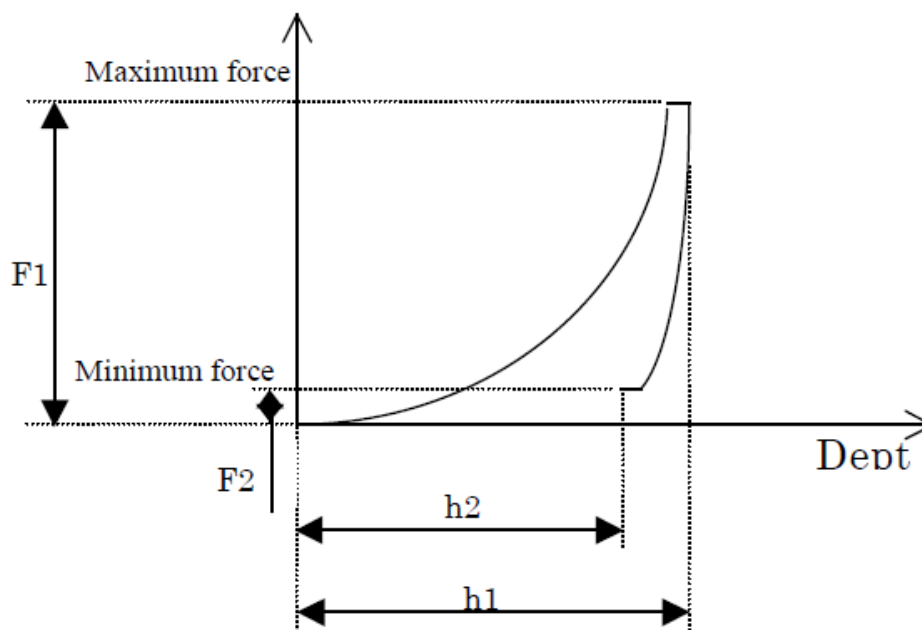


Figura 3.3.- Gráfica de representación del método carga-descarga, representando la fuerza en función del desplazamiento (SHIMADZU S. C.)

Normalmente las curvas obtenidas por este método son las habituales, pudiendo obtener los valores del módulo elástico. Las ecuaciones que emplean el DUH para obtener: el módulo de Young del material es la ecuación 3, rigidez del contacto es la ecuación 11.

3.5.3. Método de carga-descarga cíclica (“Cycle Test”)

Este método de ensayo se basa en la repetición de un ciclo programado previamente incrementando la fuerza de ensayo hasta el valor preestablecido y reduciendo el valor hasta el mínimo para acabar el ciclo.

Parámetros	Rangos
Maximum Force Range	0.1 mN a 1961mN
Minimum Force Range	0.1% de la fuerza máxima al 80%
Load Hold Time Range	0 a 999 segundos
Unload Hold Time Range	0 a 999 segundos
Loading Speed Constant Range	1.0 a 100.0
Repeat Count	1 a 250

Tabla 3.5.- Rangos de los parámetros a introducir en el método de Carga-Descarga cíclico (SHIMADZU S. C.)

El parámetro nuevo en este método de ensayo es “Repeat Count” siendo el número de picos que se desea repetir la carga-descarga.

Este método es bastante interesante, como ya se ha explicado anteriormente, ya que permite eliminar la componente de deformación elástica y únicamente sacar la dureza de la deformación plástica. Este método queda reflejado en el trabajo de Oliver y Pharr (Oliver & Pharr, 1992) quienes establecen un protocolo para realizar este tipo de ensayos.

Donde los puntos Tn1 y Tn2 hacen referencia a los tiempos de comienzo de la descarga

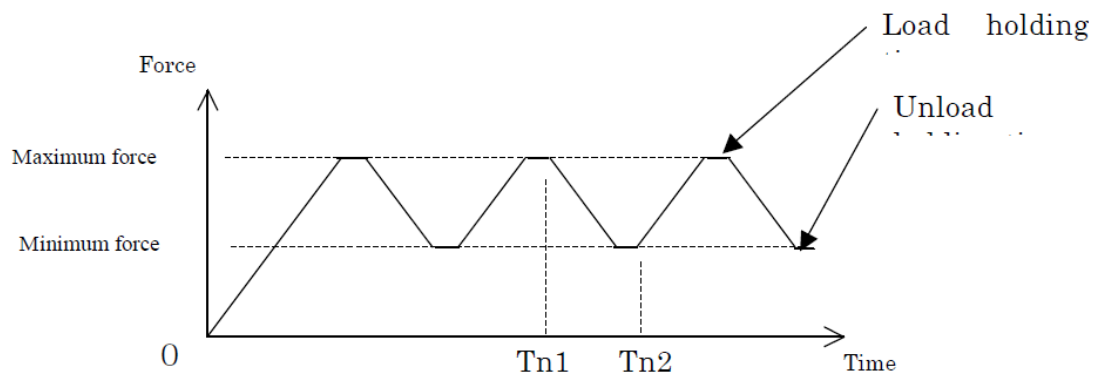


Figura 3.4.- Gráfica de representación del método de carga-descarga cíclico, representando la fuerza en función del tiempo (SHIMADZU S. C.)

y comienzo de la carga, respectivamente.

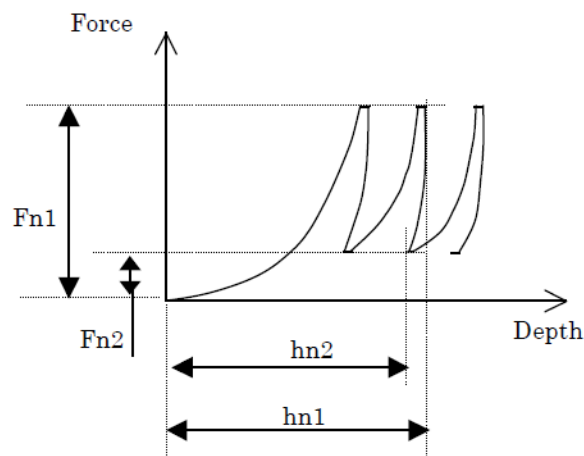


Figura 3.5.- Gráfica de representación del método carga-descarga cíclico, representando la fuerza en función del desplazamiento (SHIMADZU S. C.)

Los puntos Tn1 y Tn2 representados en la figura coinciden con los expresados en la figura 17: Tn1 con (Fn1, hn1) y Tn2 con (Fn2, hn2). Donde el primero se emplea para obtener para calcular la dureza dinámica (sumando las contribuciones de la deformación plástica y elástica) mientras que el segundo sólo tiene en cuenta la deformación plástica.

3.5.4. Método de profundidad preestablecida (“Preset Indentation Depth Test”)

En este método de ensayo el penetrador se introduce en la muestra hasta una profundidad determinada y la máquina evalúa la dureza empleando la fuerza empleada en el ensayo hasta alcanzar el valor del desplazamiento deseado.

Parámetros	Rangos
Indentation Depth Range	0.01 a 10 μm
Hold Time Range	0 a 999 segundos
Loading Speed Constant Range	1.0 a 100.0
Test Force Range	1.96, 19.6, 196, 1961 mN

Tabla 3.6.- Rangos de los parámetros a introducir en el método de profundidad preestablecida (SHIMADZU S. C.)

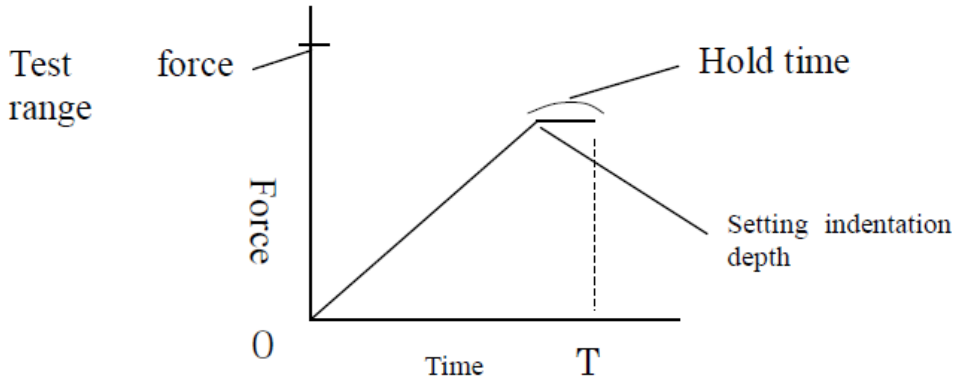


Figura 3.6.- Gráfica de representación del método de profundidad preestablecida, representando la fuerza en función del tiempo (SHIMADZU S. C.)

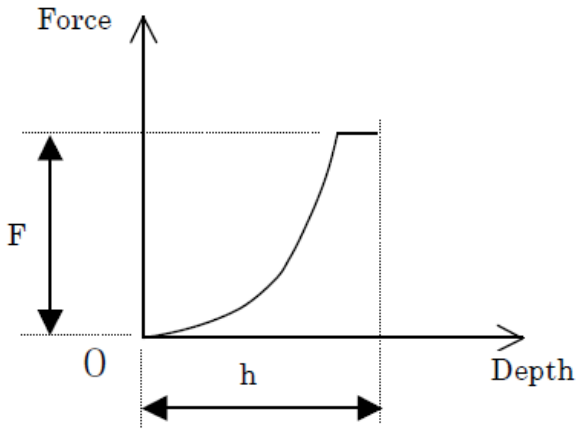


Figura 3.7.- Gráfica de representación del método carga-descarga cíclico, representando la fuerza en función del desplazamiento (SHIMADZU S. C.)

3.5.5. Método carga-descarga de profundidad preestablecida (“*Preset Indentation Depth load-unload Test*”)

Es un método parecido al anterior, en el que se introduce el penetrador en la muestra hasta una profundidad determinada, la diferencia radica en que este método también realiza una descarga controlada.

Parámetros	Rangos
Indentation Depth Range	0.01 a 10 μm
Minimum Force Range	0.1% de la fuerza máxima al 80%
Load time range	0 a 999 segundos
Hold Time Range	0 a 999 segundos
Loading Speed Constant Range	1.0 a 100.0
Test Force Range	1.96, 19.6, 196, 1961 mN

Tabla 3.7.- Rangos de los parámetros a introducir en el método de profundidad preestablecida

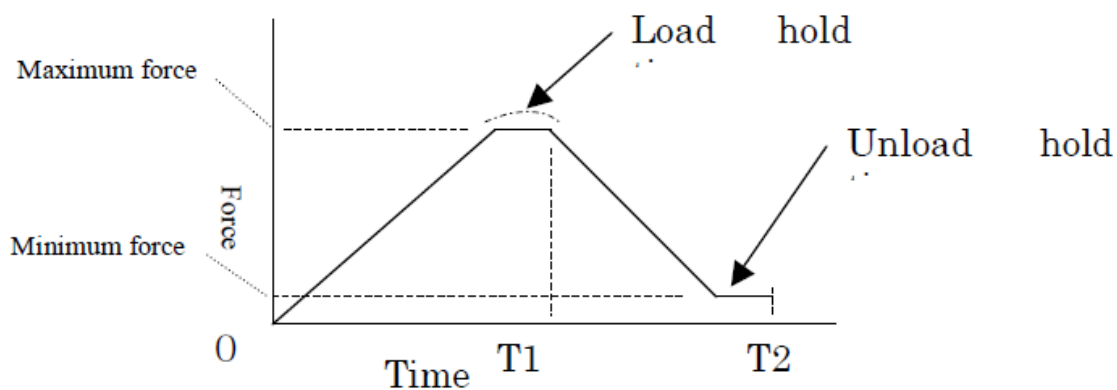


Figura 3.8.- Gráfica de representación del método de profundidad preestablecida, representando la fuerza en función del tiempo (SHIMADZU S. C.)

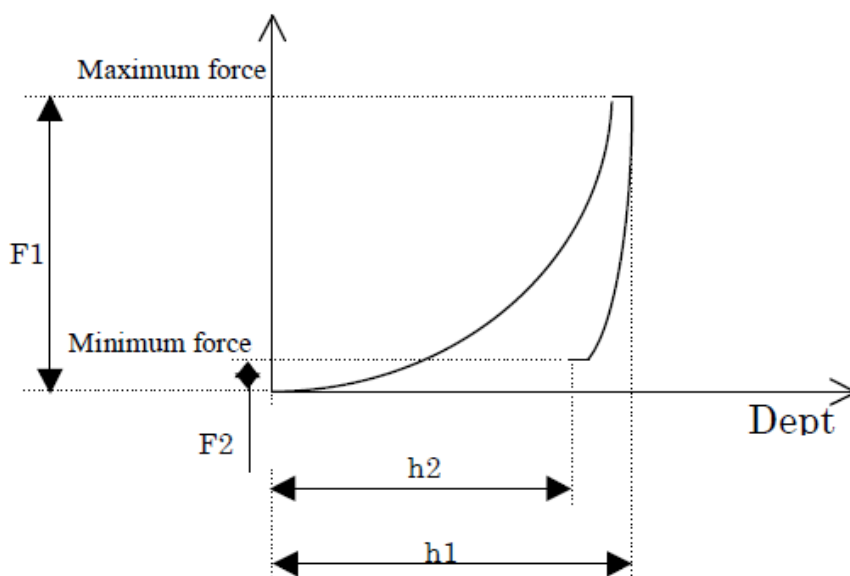


Figura 3.9.- Gráfica de representación del método carga-descarga cíclico, representando la fuerza en función del desplazamiento (SHIMADZU S. C.)

3.5.6. Método del escalón (“Step Load test”)

En este método, la máquina incrementa el valor de la fuerza de la penetración mediante escalones, como se puede observar en la figura 23, manteniendo un tiempo determinado la fuerza establecida en cada escalón. La fuerza en la que realiza cada escalón se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Fuerza por escalón} = \frac{F_{\max}}{N^{\circ} \text{ escalones}} \quad \text{Ecuación 3.17}$$

El objetivo de este método de ensayo es conocer la resistencia estática a la deformación bajo la carga de cada escalón de fuerza.

Parámetros	Rangos
Test Force Range	0.1 a 1961 mN
Hold Time Range	0 a 999 segundos
Loading Speed Constant Range	1.0 a 100.0
No. of Steps	1 a 50 escalones

Tabla 3.8.- Rangos de los parámetros a introducir en el método del escalón (SHIMADZU S. C.)

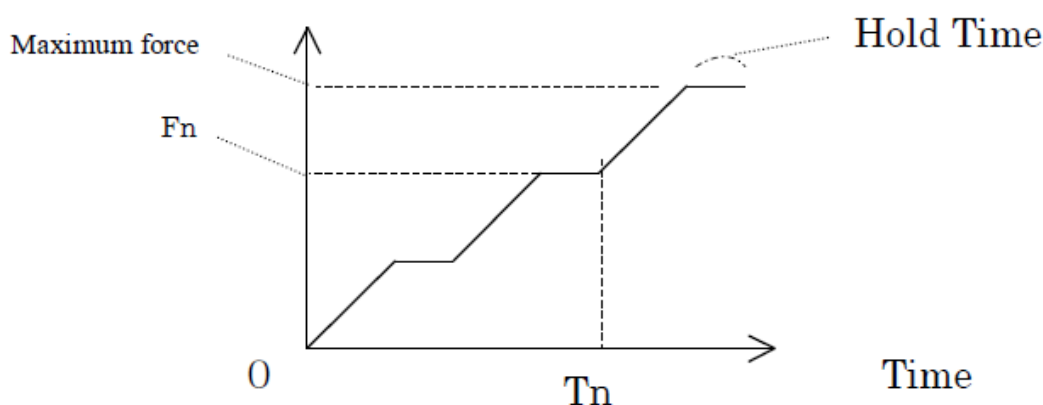


Figura 3.10.- Gráfica de representación del método del escalón, representando la fuerza en función del tiempo (SHIMADZU S. C.)

Se puede calcular la dureza dinámica en el punto (Tn, Fn).

3.5.7. Método de carga-descarga en escalón (“Step Load-Unload test”)

Este método es una combinación entre el método cíclico y el de carga-descarga. Se va incrementando la fuerza de manera escalonada pero con ciclos de carga-descarga.

Se emplea para evaluar las deformaciones plástica y elástica en cada escalón.

Parámetros	Rangos
Test Force Range	0.1 a 1961 mN
Minimun Force Range	0.1% de la fuerza máxima al 80%
Load Hold Time Range	0 a 999 segundos
Unload Hold Time Range	0 a 999 segundos
Loading Speed Constant Range	1.0 a 100.0
No. of Steps	1 a 50 escalones

Tabla 3.9.- Rangos de los parámetros a introducir en el método de carga-descarga en escalón (SHIMADZU S. C.)

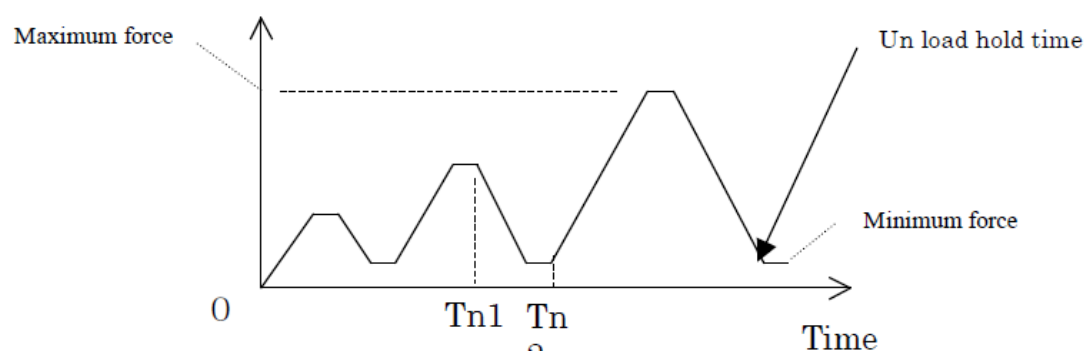


Figura 3.11.- Gráfica de representación del método de carga-descarga en escalón, representando la fuerza en función del tiempo (SHIMADZU S. C.)

4. Caracterización de metales y recubrimientos mediante nanoindentación

En este apartado del trabajo se pretenden resolver algunos problemas de la nanoindentación, el principal de ellos es: ¿qué parámetros se han de utilizar para la correcta caracterización de los materiales mediante la nanoindentación? Además de esta cuestión surgen la siguientes: ¿qué se ha de tener en cuenta con cada material para minimizar los errores cometidos en la medidas? ¿los datos son representativos a nivel macroscópico o simplemente son válidos para la escala del indentador?

Para ello se van a desarrollar distintos puntos, dentro de este apartado, haciendo referencia a metales puros y sus distintas aleaciones divididas por su elemento de base, realizando un análisis de consideraciones a tener en cuenta al tratar con esos materiales y qué parámetros pueden ser adecuados para la medición de sus propiedades con la nanoindentación. Estos datos han sido tomados de diversos artículos, todos ellos referenciados en la bibliografía, y por tanto hacen referencia a los parámetros que se han utilizado previamente y han dado resultados aceptables en las mediciones. Sin embargo, no tienen por qué ser los óptimos para cada indentación ya que este trabajo pretende ser una guía para poder desarrollar ensayos de nanoindentación en diversos materiales. De manera general existen 2 tipos de estudios para los materiales, tanto metálicos como de otra naturaleza. El primer enfoque es para materiales homogéneos e isótropos: permite conocer las características mecánicas macroscópicamente con la indentación en escala nanométrica con bastante similitud a las que se obtienen por otros métodos, como pueden ser los ensayos de dureza microscópica o los ensayos de tracción. Sin embargo, la nanoindentación también es interesante para el análisis de estructuras heterogéneas, en las que aparecen distintas fases con contribuciones diferentes a las características macroscópicas de los materiales, pudiéndose estudiar por separado cada una de ellas y a la vez su interacción dentro de la muestra indentada.

Los materiales escogidos para el estudio de los parámetros adecuados han sido los siguientes:

- Aleaciones base hierro: sobre todo se han tenido en cuenta los aceros debido a su alto nivel de uso de manera industrial, siendo interesantes aquellos que tienen microestructuras con varias fases en las que es difícil hacer un buen ataque diferenciado.
- Aleaciones base aluminio: también se han elegido de este tipo por tener microestructuras de varias fases como en el sistema Al-Si o espumas de aluminio.
- Aleaciones base magnesio: al tener un sistema de cristalización HCP presenta una anisotropía alta por lo que es interesante conocer las orientaciones del material para poder determinar las durezas según la orientación. Cada vez se emplean más, sobre todo en automoción y debido a su alto coste es preferible emplear probetas con poco material como se emplea en nanoindentación.
- Aleaciones base cobre: este tipo de aleaciones se emplean muchas veces como recubrimientos contra la corrosión por lo que es interesante su comportamiento mecánico como recubrimiento. O en aleaciones bifásicas como pueden ser los latones para la diferenciación de sus fases.

- Aleaciones base titanio: Al igual que el Mg tiene un carácter anisótropo, además de presentar microestructuras bifásicas en las cuales se puede hacer un mapa de durezas. Además, su aplicación a nivel industrial está aumentando para especificaciones con alta resistencia y bajo peso.
- Recubrimientos: cada vez más se tiende a emplear recubrimientos sobre sustratos metálicos para mejorar las propiedades de contacto, por lo que la nanoindentación es un método bueno para aislar sus efectos del sustrato.

4.1. Posible tratamiento de los datos

Dentro del tratamiento de datos primero hay que diferenciar que tipo de estructura se quiere ensayar, si es isótropa o heterogénea. Para el primer caso se pueden emplear los métodos ya explicados previamente en este trabajo. Sin embargo, para el análisis de estructuras heterogéneas y con distintas fases lo que se suele hacer es una matriz de indentaciones, separadas entre sí una distancia suficiente para que no haya influencia de unas en otras. Un método posible para llevar esto a cabo es el de involución estadística, el cual permite descomponer la función de distribución general de las indentaciones en funciones normales de cada una de las fases que componen ese material.

Este método es empleado por varios artículos diferentes, en el que se ha basado esta parte es el de Liu et al. (Liu, Ostadhassana, Bubacha, Linga, & Tokhmechia, 2018) en el cual se estudian las características mecánicas de un suelo de formación Bakken (unidad rocosa) compuesto por pizarra, diferenciando las distintas fases mediante la nanoindentación y homogeneizando las propiedades para extrapolarlas a un nivel macroscópico.

4.1.1. Tratamientos previos de selección de magnitudes

Lo primero para poder proceder con las indentaciones se ha de definir el Área Elemental Representativa de la muestra (REA). Esto se puede hacer con el método de la caja (como ejemplo la figura 4.1), el cual consiste en realizar varias cajas concéntricas e ir aumentando su tamaño de manera gradual hasta conseguir el mínimo tamaño para el cual

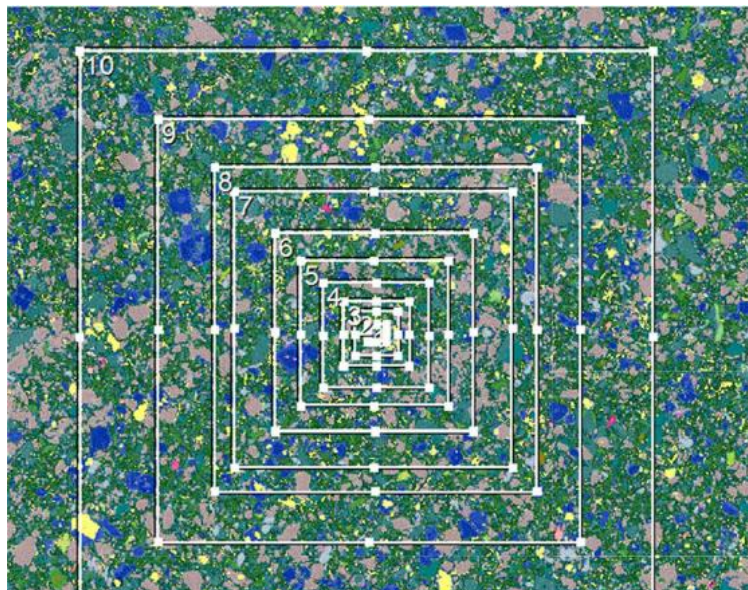


Figura 4.1.- Representación del método de la caja para una muestra de pizarra de Bakken donde se muestran las distintas cajas numeradas del 1 al 10 (Liu, Ostadhassana, Bubacha, Linga, & Tokhmechia, 2018)

las propiedades medidas dentro de esa caja permanezcan más o menos constante (dentro del intervalo definido de tolerancia) definiendo de este modo la REA. Para seleccionar el tamaño de la matriz de indentaciones se toma un valor, en área, superior al de la REA.

Otro problema viene con la determinación de la profundidad máxima de indentación y la separación entre ellas (Constantinides, Chandran, Ulm, & Vliet,

2006). Primero se define la longitud característica de la microestructura del material (\mathcal{L}) comprendida por las siguientes longitudes:

$$d \ll \mathcal{L} \ll (h, a, D) \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde:

- d es el tamaño de la heterogeneidad más grande de la microestructura.
- D es el tamaño mínimo de escala para poder distinguir la estructura, definido por la REA.
- h es la profundidad de indentación.
- a el radio de la circunferencia de la indentación.

De este modo se puede conocer el comportamiento mecánico de la microestructura a estudiar. Sin embargo, si se quiere estudiar una fase en concreto sin la contribución del resto, el tamaño de la indentación tendría que ser menor, pero sin que el ISE sea demasiado grande.

Para ello primero hay que diferenciar aquellas propiedades que se desean estudiar, si bien las de una fase en concreto o las del compuesto:

- Propiedades intrínsecas de una fase ($h \ll D$): el primer paso es el de encontrar una profundidad crítica por debajo de la cual las escalas de longitudes características no afecten de manera importante a la respuesta de la indentación. El caso más sencillo a estudiar sería el de un compuesto con un recubrimiento (recubrimiento + sustrato), donde el tamaño mínimo de escala sería el espesor de la película depositada en la superficie (t). Un parámetro importante en este tipo de ensayos es el Módulo de elasticidad del compuesto (E_{comp}) el cual se calcula:

$$E_c = E_f + (E_s - E_f)\psi \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Donde E_f es el módulo de Young de la película y E_s el del sustrato, mientras que ψ es una función de ponderación que regula la contribución de cada uno de los dos elementos a la rigidez del conjunto. El cálculo de esta función se realiza mediante la siguiente ecuación, desarrollada por Perriot y Barthel (Perriot & Barthel, 2003):

$$\psi^{PB} = \left[1 + \left(\frac{t}{a} k \right)^{1.27} \right]^{-1} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

$$\log(k) = -0.093 + 0.792 \log\left(\frac{E_s}{E_f}\right) + 0.05 \left(\log\left(\frac{E_s}{E_f}\right) \right)^2 \quad \text{Ecuación 4.4}$$

Donde esta función es válida para relaciones de $\frac{E_s}{E_f} = 0.01 - 100$. Además como se puede observar esta función es dependiente de la relación t/a .

En la Figura 4.2 se puede observar la relación del ratio crítico de a/t para el cual el error cometido en el cálculo del módulo de elasticidad es menor del 10%.

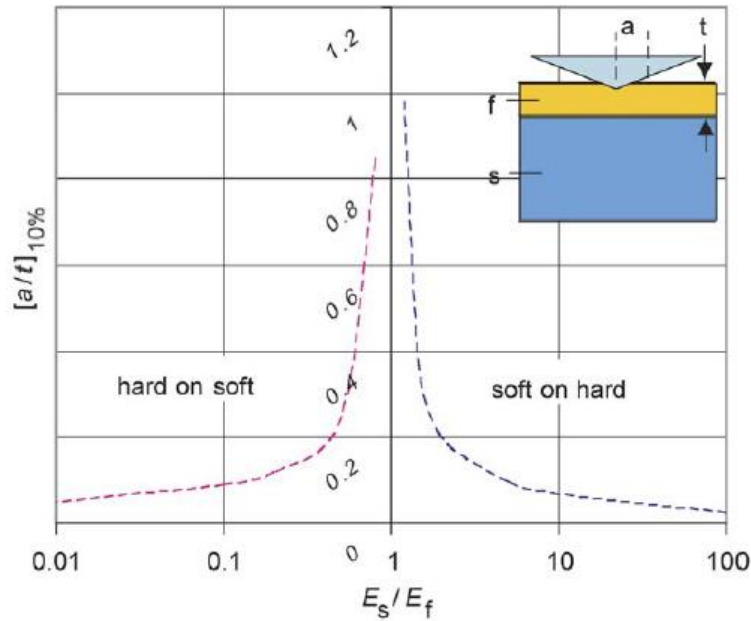


Figura 4.2.- Representación de la relación de penetración/espesor en función de las características elásticas de la película y sustrato (Constantinides, Chandran, Ulm, & Vliet, 2006)

- Propiedades del compuesto ($h \gg D$): para obtener como resultado la propiedad del conjunto de los posibles materiales que componen el material, según el estudio por elementos finitos de Durst et al. (Durst, Göken, & Vehoff, 2004), a partir de una relación $a/t > 2$ la respuesta toma un valor asintótico. Si se relacionan D y t se puede obtener la siguiente expresión para calcular la profundidad de indentación para obtener las propiedades del compuesto heterogéneo:

$$h > 2D \operatorname{ctg}(\theta) \quad \text{Ecuación 4.5}$$

Donde θ es el semiángulo del cono de indentación.

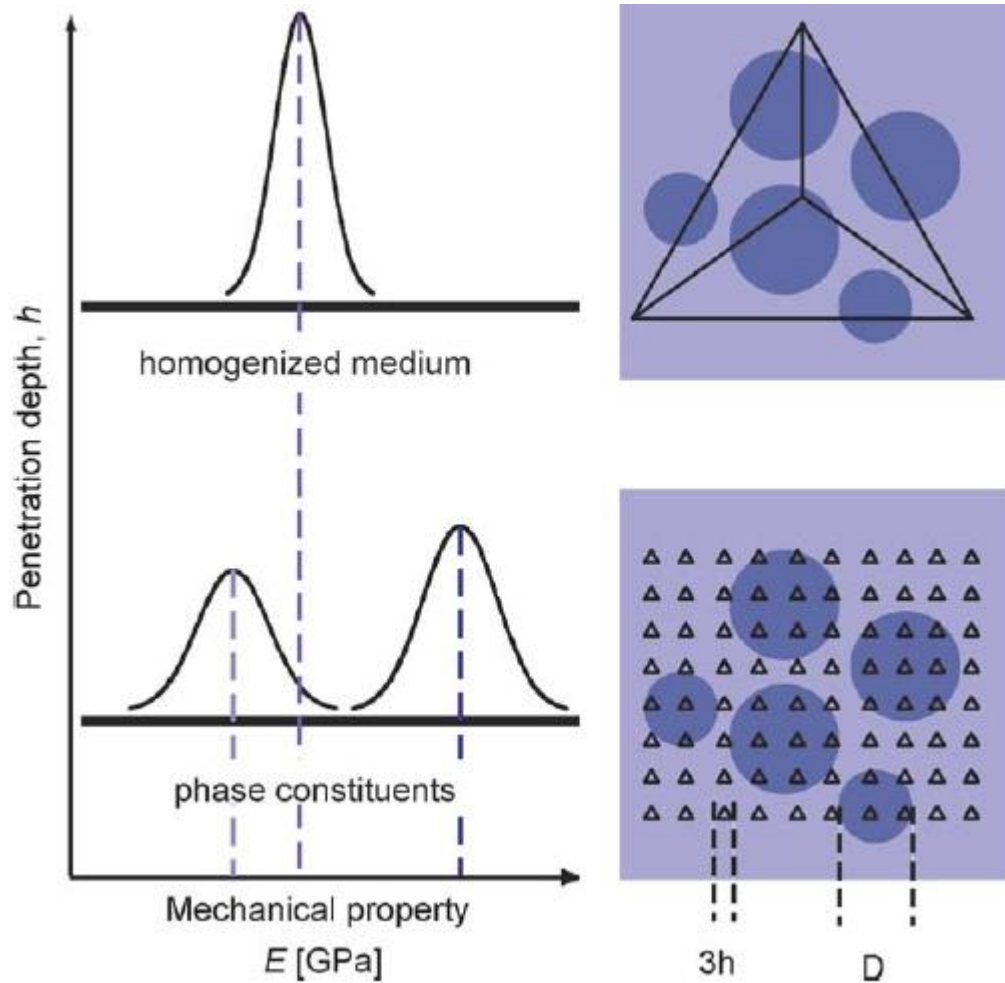


Figura 4.3.- Representación de la influencia de la profundidad máxima de penetración en la obtención de las propiedades del compuesto o de las distintas fases (Constantinides, Chandran, Ulm, & Vliet, 2006)

Una vez obtenida la matriz de indentaciones con sus respectivos datos de E y H se procede a su tratamiento estadístico.

4.1.2. Tratamiento estadístico de los datos

Para ello, lo primero es definir un par de términos que se van a emplear a lo largo del desarrollo del estudio:

$$f_J = \frac{N_J}{N} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

$$\sum_{J=1}^n N_J = N \quad \text{Ecuación 4.7}$$

Donde:

- N es el número de indentaciones realizadas, de las cuales se obtienen los vectores de módulos elásticos y de durezas ($\{E_i\}$ y $\{H_i\}$) con $i = 1, N$.
- El material se supone con n fases diferenciables donde $J = 1, n$.
- f_J siendo la fracción volumétrica de la fase J
- N_J siendo el número de indentaciones realizadas en la fase J

Ahora hay que identificar las funciones de densidad de probabilidad de cada una de las fases que se han de determinar. Para ello hay que tomar funciones que tengan una

asimetría nula y de esta manera poder emplear procedimientos más automáticos para la búsqueda de las soluciones. Por ello se ha decidido tomar estas funciones como funciones de distribución normal con una media μ_j^x y desviación típica σ_j^x cuya distribución se define como:

$$P_j(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\sigma_j^x)^2}} \exp\left(\frac{-(x-(\mu_j^x))^2}{2(\sigma_j^x)^2}\right) \text{ con } x = (E, H) \quad \text{Ecuación 4.8}$$

Donde $P_j(x)$ es la función de densidad de probabilidad de la variable x de la fase J .

Para que las distintas fases puedan definirse como independientes han de cumplir una diferencia mínima marcada por la siguiente ecuación (Sorelli, Constantinides, Ulm, & Toutlemonde, 2008) para las distintas curvas de distribución normal:

$$\mu_j^x + \sigma_j^x < \mu_{j+1}^x + \sigma_{j+1}^x \quad \text{Ecuación 4.9}$$

Ahora bien, partiendo de la base de que las distintas fases no interactúan entre sí (para la escala estudiada) y sus datos se distribuyen según la campana de Gauss, se puede definir la función de densidad global como:

$$P_x = \sum_{j=1}^n f_j P_j(x) \quad \text{Ecuación 4.10}$$

De esta función de distribución se pueden obtener $n \times 5$ incógnitas $\{f_j, \mu_j^E, \sigma_j^E, \mu_j^H, \sigma_j^H\}$

Para poder obtener los valores de las incógnitas anteriores se emplea la minimización de la diferencia entre los datos del modelo y de los reales del experimento:

$$\min \left[\sum_{k=1}^m \frac{\sum_{x=E,H} \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^n f_j P_j^x - P_x^i \right)^2}{m} \right] \quad \text{Ecuación 4.11}$$

Donde:

- P_x^i es el valor observado de manera experimental de la función de distribución.
- m es el número de intervalos que se vayan a emplear para la definición del histograma de la distribución de los datos ensayados.

Para llevar a cabo este cálculo se puede emplear el programa matemático Matlab y de este modo diseñar un algoritmo de iteraciones hasta conseguir el ajuste.

De manera gráfica se puede observar el resultado de la deconvolución de una función de distribución para la soldadura de un acero al carbono, representado en la figura 4.2, donde sobre el mismo histograma de datos experimentales se ponen las distribuciones normales de las distintas fases, de manera diferenciada.

El término PDF hace referencia a las Funciones de Densidad de Probabilidad (Probability Density Function).

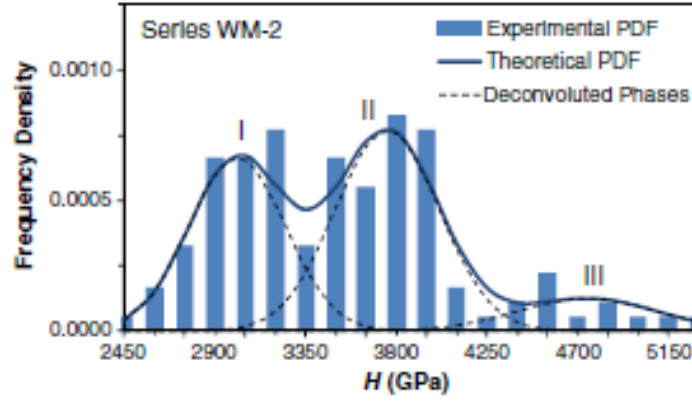


Figura 4.4.- Representación gráfica de las distintas PDFs de dureza para cada fase de una muestra de acero soldada (Pham & Kim, Nanoindentation for investigation of microstructural compositions in SM490 steel weld zone, 2015)

4.1.3. Homogeneización de propiedades

Una vez realizado el estudio y diferenciación de las distintas fases de la microestructura de la muestra, una opción interesante puede ser la de extrapolar las propiedades mecánicas del material desde una escala nanométrica hasta la escala macroscópica.

Una de las principales opciones es la de tomar la media de las propiedades y emplearla como el parámetro macroscópico, sin embargo, se ha podido comprobar que no tiene muy buenos resultados y que difiere bastante de lo que se obtiene realizando los ensayos al bloque de material completo.

Hay un método con el que ciertos artículos, como (Liu, Ostadhassana, Bubacha, Linga, & Tokhmechia, 2018), que obtienen resultados bastante mejores. Este método es el de Mori-Tanaka (Mori & Tanaka, 1973) el cual calcula la media de las tensiones en la matriz de un compuesto que contiene inclusiones, teniendo en cuenta las condiciones de contorno entre ellas.

Primero se obtienen el módulo volumétrico y el de cortadura (K y G respectivamente) y más tarde se calculan el módulo de Young (E) y el coeficiente de Poisson (ν):

$$K_{hom} = \frac{\sum_{J=1}^n f_J K_J \left(1 + \alpha_0 \left(\frac{K_J}{K_0} - 1\right)\right)^{-1}}{\sum_{J=1}^n f_J \left(1 + \alpha_0 \left(\frac{K_J}{K_0} - 1\right)\right)^{-1}} \quad \text{Ecuación 4.12}$$

$$G_{hom} = \frac{\sum_{J=1}^n f_J G_J \left(1 + \beta_0 \left(\frac{G_J}{G_0} - 1\right)\right)^{-1}}{\sum_{J=1}^n f_J \left(1 + \beta_0 \left(\frac{G_J}{G_0} - 1\right)\right)^{-1}} \quad \text{Ecuación 4.13}$$

Donde α_0 y β_0 son:

$$\alpha_0 = \frac{3K_0}{3K_0 + 4G_0} \quad \text{Ecuación 4.14}$$

$$\beta_0 = \frac{6K_0 + 12G_0}{15K_0 + 20G_0} \quad \text{Ecuación 4.15}$$

Donde K_0 y G_0 son los valores medios de referencia de la matriz y G_j y K_j son los valores de las inclusiones.

Por último para obtener los valores macroscópicos de E y ν :

$$E_{hom} = \frac{9K_{hom}G_{hom}}{3K_{hom} + G_{hom}} \quad \text{Ecuación 4.16}$$

$$\nu_{hom} = \frac{3K_{hom} - 2G_{hom}}{6K_{hom} + 2G_{hom}} \quad \text{Ecuación 4.17}$$

4.2. Aleaciones de base hierro

Estas aleaciones se caracterizan por tener el hierro (Fe) como material de base.

El hierro es el 4º elemento más abundante en la corteza terrestre y uno de los más utilizados desde hace siglos.

Presenta distintas formas alotrópicas que le permite la formación de distintas fases en algunas aleaciones. A temperatura ambiente presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC).

Dentro de este grupo se encuentran los aceros y fundiciones principalmente. Donde una de sus características diferenciadoras, además de la forjabilidad es el porcentaje en carbono, como se puede observar en la figura 4.3.

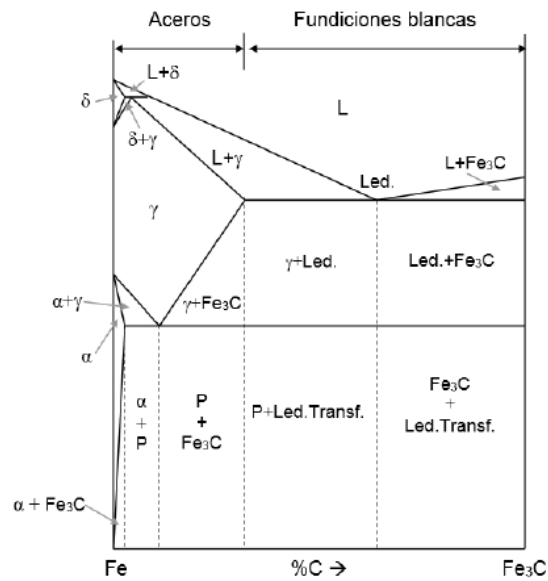


Figura 4.5.- Diagrama Hierro-Cementita (Martínez, Esteban, & López, 2016)

Este grupo de aleaciones es de los más usados a nivel global, donde más del 80% representando en 2016 unos 1630 millones de toneladas globales (Bankinter, 2018) y por tanto el más estudiado de los distintos grupos de aleaciones.

La nanoindentación para estas aleaciones está más enfocado al estudio de diversas estructuras mixtas y el análisis de la influencia de distintas fases en las matrices de los aceros, que a la caracterización mecánica macroscópica. De este modo la mayor parte de los aceros tratados en este apartado hacen referencia normalmente a casos particulares de aceros aleados con estructuras heterogéneas.

Los aceros tienen un módulo elástico entorno a 210 GPa mientras que las fundiciones entorno a 170 GPa.

4.2.1. Aceros Dual Phase (DP)

Los aceros DP son aceros de bruto de forja, microaleados con $\%C < 0.25$ cuya microestructura tiene entre un 10 y 20% de fracción en volumen de islas de martensita/austenita embebidas en una matriz ferrítica. Aun así puede haber distintas variaciones en cuanto a microestructura, pudiéndose cambiar la martensita por otras

estructuras provenientes de transformaciones de la austenita como puede ser la perlita, sorbita, troostita, bainitas...

Su característica principal es que, gracias a esta combinación de fases, mezclan una alta resistencia mecánica ($Y \approx 725$ Mpa) debido a la martensita y una gran ductilidad debido a la matriz ferrítica.

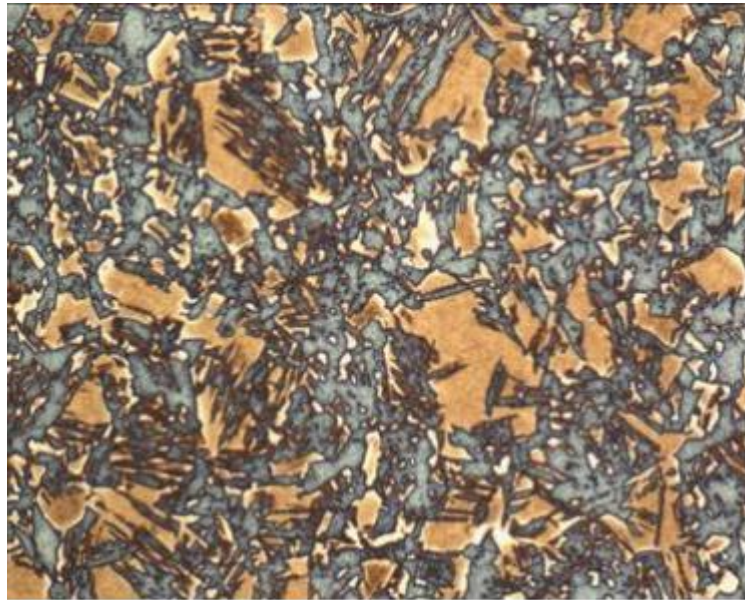


Figura 4.6.- Micrografía de un acero DP (ArcelorMittal, 2018)

El punto importante de estudio para este tipo de aceros es la diferencia de durezas entre las distintas fases que se pueden encontrar en las microestructuras de estos aceros. Para ello, basándose en el método de Oliver y Pharr (Oliver & Pharr, 1992) Altuna y Gutiérrez (Altuna & Gutiérrez, 2008) desarrollaron un método de ensayo para los DP:

- Indentación con **punta Berkovich**
- Profundidad máxima **$h_{\max}=250$ nm**
- Matriz de **200 puntos** separados 8 mm entre sí.
- **Preparación superficial:** electropulido en solución 10% de perclórico en ácido acético glacial con un voltaje de 20 V durante 1-3 min (de este modo se evita el endurecimiento superficial introducido por pulidores mecánicos)

Para llevar a cabo este ensayo es posible el uso de 2 métodos distintos:

- El método de profundidad preestablecida: Estableciendo una profundidad de 0.25 μm .
- El de carga-descarga cíclica: de este modo, tal y como se ha explicado previamente en este trabajo, se evita la contribución de la deformación elástica del material en la huella. Sin embargo, habría que calcular previamente la fuerza necesaria para llegar a la profundidad de 250 nm.
Habría que seguir el método de Oliver y Pharr.
Observaciones:
 - Hay que tener en cuenta la infraestimación de la dureza si se realiza cerca del borde de grano (endurecimiento debido a la acumulación de dislocaciones entorno al borde de grano)

- Al tratarse de aceros tienen una gran tendencia a formar piling-up (E/Y alto) modificando el valor de la dureza al hacerlo con la huella de la indentación.
- También se puede desarrollar el mismo ensayo, pero empleando el método de carga-descarga donde el parámetro introducido es la **fuerza máxima: 5mN** con una **velocidad de deformación de 0.05 s⁻¹**. Pero pueden ser erróneas debido al ISE (efecto del tamaño de huella) que con una carga pequeña puede dar valores de dureza superiores a los reales (Choi, Seo, & Jang, 2009)
- La dureza de las distintas fases dentro de la microestructura dependerá en gran medida del carbono de la composición, además del tamaño de grano ferrítico...

4.2.2. Aceros de engranajes

Los aceros para engranajes se caracterizan por tener un bajo contenido en carbono para así mantener un núcleo tenaz capaz de absorber los posibles impactos que se den entre ellos, mientras que tienen una superficie muy dura para evitar el desgaste de la misma por el contacto entre los dientes de distintos engranajes. La dureza superficial se puede conseguir por diversos métodos, entre ellos los más importantes:

1. Carburación de la superficie.
2. Temple superficiales.
3. Nitruración de la superficie.

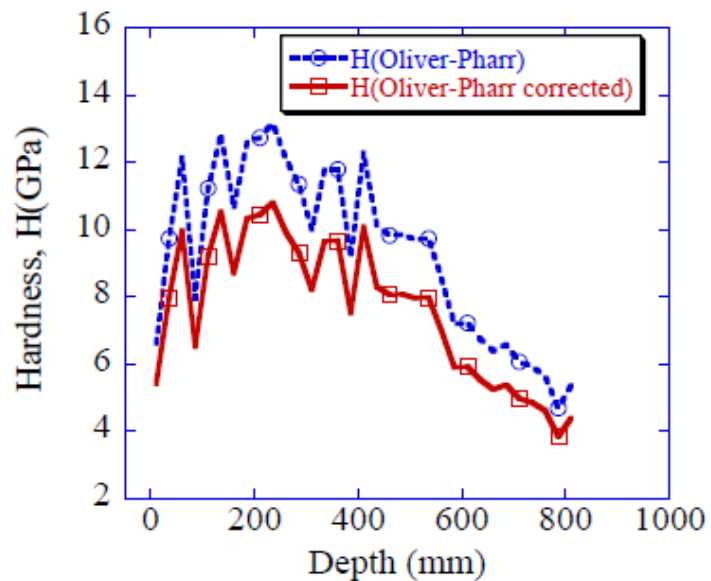


Figura 4.7.- Representación de un mapa de durezas en función de la profundidad respecto a la superficie (Oila & Bull, 2003)

Los fallos principales de los engranajes suelen originarse en la superficie del material, originando pequeños puntos de concentración de tensiones que comenzarán a propagar la grieta por fatiga. Los dos fallos principales se dan en:

1. Fatiga en la raíz del diente por el efecto de la flexión.
2. Fatiga por acumulación de tensiones tangenciales en la superficie de contacto entre dientes.

Por estos motivos es bastante importante el estudio de manera precisa de la dureza de la superficie para poder estimar con mayor exactitud el proceso de fatiga y cuando de comenzará a ser apreciable. Esto se puede llevar a cabo mediante la micro o nanoindentación, dependiendo de la profundidad de la capa dura y el proceso mediante el cual se haya obtenido.

La microindentación se emplea para capas carburadas o nitruradas donde la profundidad de la capa dura es del orden de entre 0.6 y 1 mm. Sin embargo, para temple superficiales donde la austenita retenida en la superficie es del orden de 10 μm el método adecuado para la caracterización de la superficie es la nanoindentación.

Según el estudio de Oila y Bull (Oila & Bull, 2003) debido al Pile-up producido por la indentación en estos aceros (E/Y alta) los valores de dureza calculados a partir de las ecuaciones de Oliver y Pharr están sobrestimados en un 25% mientras que el método de las pendientes lo hace en un 10% al eliminar de las ecuaciones el área de la huella y solo emplear las rigideces de carga y descarga.

Por ello Oila y Bull emplean unas correcciones para el módulo de elasticidad y la dureza:

- Corrección de la Dureza: $K_H=0.82$
- Corrección del Módulo de Young: $K_E=0.75$

El ensayo se puede llevar a cabo:

- Indentación con **punta Berkovich**
- **Preparación superficial:** Pulido con pasta de diamante de $1\mu\text{m}$.
- Mapa de durezas realizado en un corte transversal a la capa dura para poder definir la profundidad de la esta capa, tal y como se puede observar en la figura 26 donde se le ha realizado a un acero EN40B de nitruración.

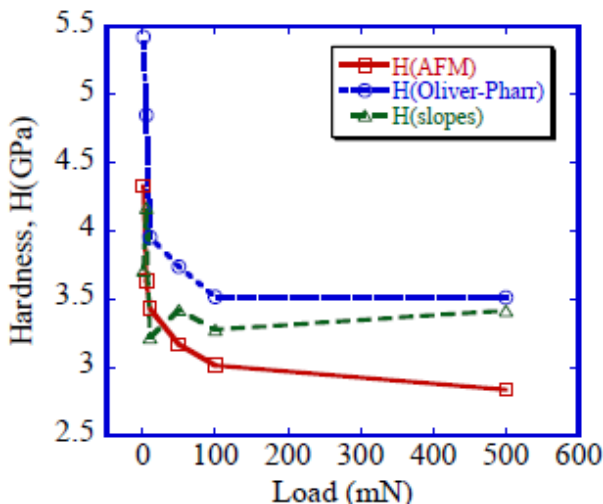


Figura 4.8.- Representación de la variación de la dureza en el acero EN40B en función de la carga de penetración (Oila & Bull, 2003)

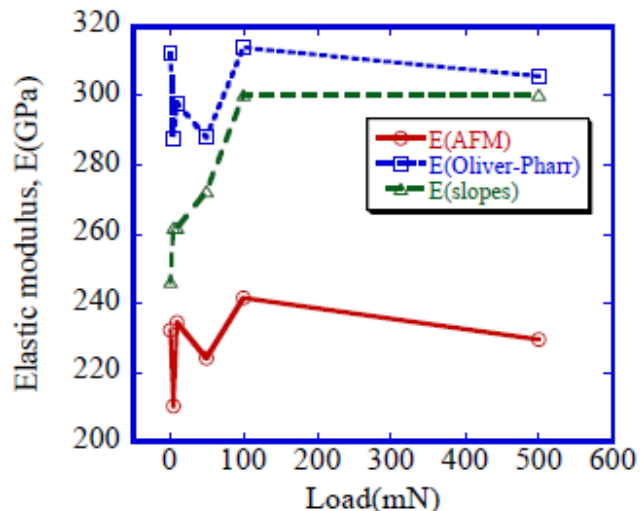


Figura 4.9.- Representación de la variación de la dureza en el acero EN40B en función de la carga de penetración (Oila & Bull, 2003)

- A partir de los resultados obtenidos en el estudio de Oila y Bull en este trabajo se considera que un valor adecuado para realizar este ensayo es de una **Fuerza máxima: 50mN**. Como se pueden observar en las figuras 27 y 28 donde se ve que el valor medio de la dureza y del módulo elástico obtenidos en las distintas indentaciones se consigue, más o menos, entorno a ese valor. Para poder definir con mayor exactitud este parámetro habrían de hacerse los ensayos pertinentes con estos materiales.

4.2.3. Aceros Inoxidables Austeníticos

Este tipo de aceros se caracterizan por crear una capa protectora (de óxido de cromo) que evita la oxidación del material completo. Para poder llevar esto a cabo se necesita una cantidad mínima de un 13% en peso Cr dentro de la composición del acero.

Un caso particular de estos aceros son los inoxidables austeníticos los cuales tienen una microestructura de grano poligonal austenítico, como su propio nombre indica, gracias a estar aleado con elementos gammágenos que son capaces de estabilizar la austenita a temperatura ambiente (Ni, Mn, C...). Sin embargo, para poder llevar a cabo la protección contra la corrosión los niveles de carbono han de ser muy bajos para evitar la formación de carburos de cromo en el borde de los granos y dar lugar a la corrosión intergranular.

Este tipo de aceros tienen muchas ventajas, por lo que son muy utilizados en la industria: No tiene temperatura de transición dúctil-frágil, tiene gran ductilidad, es amagnético, buena resistencia a la corrosión (aunque no en presencia de cloruros)...

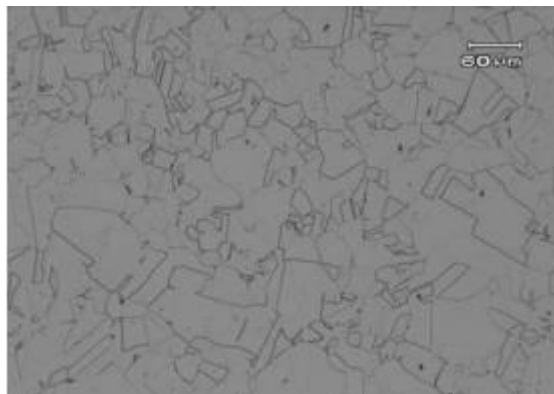


Figura 4.10.- Micrografía característica de un acero inoxidable austenítico (Zambrano, Rodríguez, & Pereira, 2009)

Sin embargo, la resistencia ante el desgaste es bastante baja y para ciertos casos hace que no sea adecuado su uso. Aun así, se ha seguido estudiando posibilidades de mejorar esta propiedad de estos aceros mediante la adición de elementos intersticiales, donde el más importante ha sido la adición de Nitrógeno como se puede observar en distintos estudios: donde se describe un proceso para la caracterización de un acero inoxidable austenítico con nitrógeno resistente a la temperatura y al desgaste para asientos de válvulas de circuitos de refrigeración y que sirvan como sustitutos de las aleaciones de cobalto, Stellites, fabricados por prensado isostático en caliente (HIP) (Doran, 2016) y también aceros inoxidables con tratamientos térmicos a baja temperatura para la cementación y nitruración de su capa superficial y así mejorar la resistencia al desgaste (Triwiyanto, Hussain, & Ismail, 2013)

Para este tipo de aceros, y poder cuantificar la capacidad para resistir al desgaste es interesante realizar un estudio mediante nanoindentación de la superficie endurecida. Tal y como se puede observar en los estudios, mencionados anteriormente, se han de distinguir 2 tipos variables a medir:

- Dureza y módulo elástico de la **matriz** (H_M , E_M), para ello se ha de proceder con una **profundidad máxima de entre 50 y 100 nm** que puede corresponder a una **fuerza máxima** de unos **5 mN**.
- Dureza y módulo elástico del **compuesto** (H_C , E_C), para ello se ha de proceder con una profundidad mayor, para tener en cuenta no solo la matriz sino también posibles precipitados que afecten a las características tribológicas del material, una **profundidad máxima de entre 200 y 400 nm** que puede corresponder a unos **10-15 mN de fuerza máxima**.

Por otro lado está la preparación del ensayo:

- **Punta Berkovich.**
- **Matriz** de puntos de 20 x 20 (**400 ptos**) separados 20 μm entre sí.
- **Pulido mecánico** de la muestra con pulpa de diamante de 1 μm .

Me parece interesante destacar el post análisis que se realiza en la tesis de Doran (Doran, 2016) donde se realiza un estudio de la derivada de la dureza con respecto a la profundidad de la indentación cuyos máximos y mínimos representan las durezas específicas del compuesto y la matriz respectivamente.

Además también hay que tener en cuenta que efecto del tamaño de huella, en una profundidad menor de 50 nm, causa desviaciones muy grandes en los resultados, debido al pile-up del material.

4.2.4. Estructuras soldadas de aceros de bajo contenido en carbono

La soldadura ha probado ser un método de unión bastante bueno para aceros estructurales, además se ha ido avanzando en solucionar los problemas que ocasiona en sus uniones por lo que se obtienen resultados con niveles de seguridad elevados.

Dentro de la soldadura se pueden distinguir 3 zonas principales dependiendo de su afectación térmica y de sus transformaciones durante el calentamiento:

- Zona fundida (ZF): Es la zona en la que el material base (en este caso un acero al carbono de bajo contenido en este elemento) se ha fundido y más tarde solidificado, por lo que presenta una estructura basáltica, de grano alargado en dirección del gradiente térmico (típicas de solidificaciones rápidas).
- Zona afectada térmicamente (ZAT): Zona cercana a la ZF cuyas propiedades han sido afectadas por el calentamiento localizado. Bien con aumento de grano por sobrecalentamiento, cambio de fase y recristalización...
- Zona no afectada: Esta zona mantiene las mismas propiedades que antes de la soldadura, no se ha visto afectada por el calentamiento.

Para poder distinguir estas zonas y la posibles nuevas microestructuras (martensita, bainitas, ferrita Widmastätten, acicular...) un análisis mediante nanoindentación ha resultado ser bastante útil, tal y como se puede observar en artículos sobre el tema: Estimación microestructural de la composición en la ZF (Pham, Kim, & Kim, Estimation of microstructural compositions in the weld zone of structural steel using nanoindentation, 2014) y un posterior estudio sobre el tratamiento de estos datos para poder distinguir las distintas fases (Pham & Kim, Nanoindentation for investigation of microstructural compositions in SM490 steel weld zone, 2015)

- Para un tamaño de grano de unos 5 nm se emplea una **h_{max} de entre 200 y 400 nm** lo que equivale a una **fuerza máxima** de unos **5 mN** con una **velocidad de 10 mN/min**
- Método de ensayo: **Carga-descarga con $T_{\text{carga}}=T_{\text{descarga}}=30\text{s}$ y el $T_{\text{mantenimiento}}=3\text{s}$**
- **Punta Berkovich**

4.2.5. Estructuras martensíticas en aleaciones Fe-C y Fe-Ni

Una microestructura característica de los aceros, principalmente, aunque hay otras aleaciones que también la tienen es la Martensita. Esta microestructura nace de una transformación de fase sin difusión (no sigue la ley de Fick, el gradiente de concentración), que se da por un movimiento coordinado de átomos a la velocidad del sonido en el material (aproximadamente).

La martensita, al ser una estructura saturada en carbono (para el caso de los aceros) da unas propiedades de resistencia superiores a las aleaciones de Fe-C, por lo que es muy empleada aunque no en su estado primario sino que normalmente se reviene la estructura para darle un poco de tenacidad.

Por otro lado se definen 2 tipos de martensitas dependiendo de como almacenan la energía:

- Martensita no termoelástica: Aquella que sufre un ciclo de histéresis muy grande con respecto a las termoelásticas, presentando una interfase deformada con la matriz y con acumulación de dislocaciones. Este hace que no sea reversible la transformación de fase al calentar el material.

Los casos de ejemplo de este tipo pueden ser los aceros o aleaciones Fe-Ni.

- Martensita termoelástica: Sin embargo este tipo de martensita absorbe la energía del cambio de fase manteniendo una interfase coherente con la matriz y presenta ciclos de histéresis reducidos, permitiendo que en un calentamiento se vuelva a recuperar la fase inicial al desaparecer la martensita

Los casos de ejemplo de este tipo pueden ser aleaciones Cd-Au, Ni-Ti...

Hay distintas morfologías de martensita, dependiendo de la aleación de la que provenga. En el caso de este trabajo se van a presentar 2 principalmente:

- Martensita en forma de agujas: propia en los aceros en las que se forma a temperaturas relativamente altas y depende del %C de la austenita de la que provenga además del subenfriamiento que se le provoque. Normalmente forman ángulos de 60°-120° (Figura 4.11.- Distintas morfologías de las distintas transformaciones martensíticas Figura 4.11.- Distintas morfologías de las distintas transformaciones martensíticas)
- Martensita lenticular: propia de las aleaciones Fe-Ni con 28.5-33%Ni formándose a temperaturas intermedias.(Figura 4.11.- Distintas morfologías de las distintas transformaciones martensíticas)

Sin embargo hay más morfologías de martensita como puede ser la de mariposa(Figura 4.11.- Distintas morfologías de las distintas transformaciones martensíticas Figura 4.11.- Distintas morfologías de las distintas transformaciones martensíticas) o placa fina (Figura 4.11.- Distintas morfologías de las distintas transformaciones martensíticas Figura 4.11.- Distintas morfologías de las distintas transformaciones martensíticas), dependientes de la temperatura y la aleación.

Para el procedimiento experimental se divide en los 2 tipos de martensita principales (lenticular y acicular) pero de manera general se siguen unos parámetros parecidos (Zhang, Ohmura, & Tsuzaki, 2012):

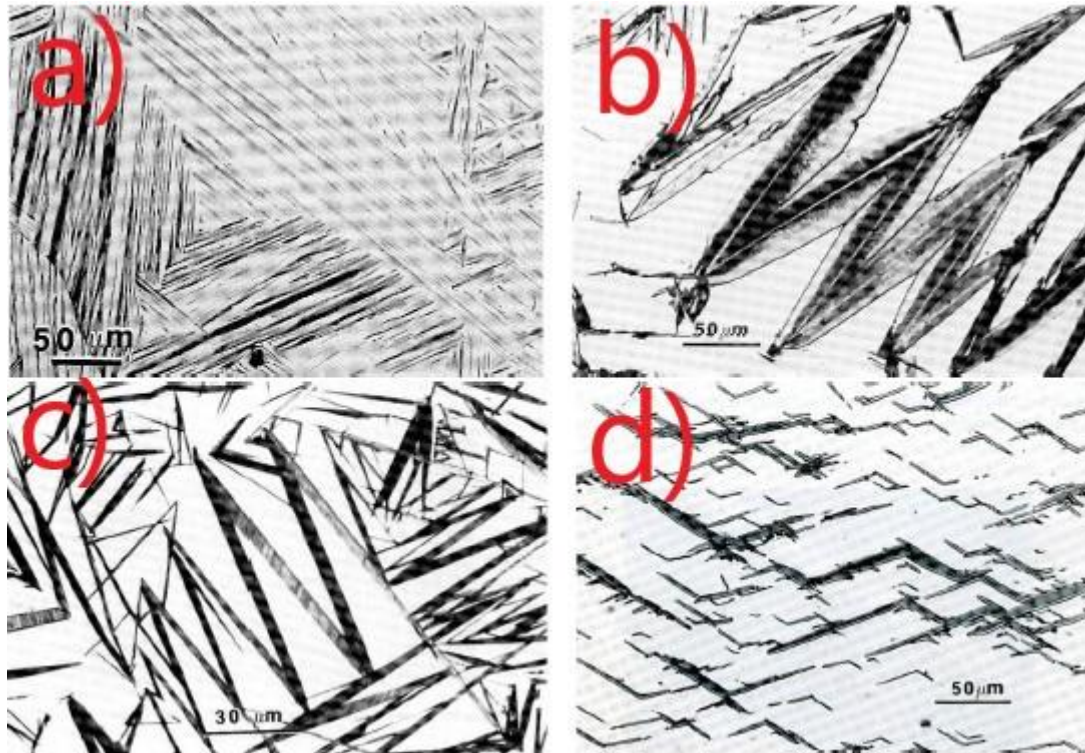


Figura 4.11.- Distintas morfologías de las distintas transformaciones martensíticas (Oñoro, Metalurgia Física, 2017)

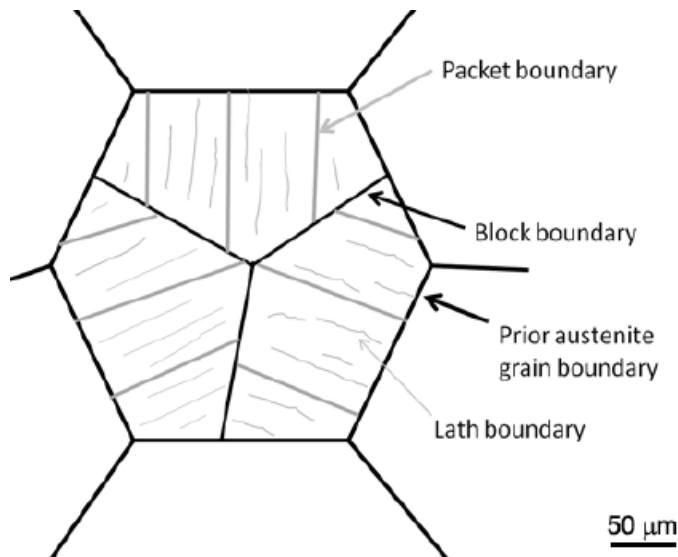
- Superficie pulida mecánica y después, **electropulida**.
- **Punta Berkovich**
- **Fuerza máxima** de las indentaciones **500 μN** con una **velocidad de 50 $\mu\text{N/s}$** y un tiempo de **mantenimiento** en el ciclo carga-descarga de **10s**
- Fuerza máxima alcanzada en un ensayo de **microdureza** Vickers de **4.9N**

Aplicando un ensayo de micro durezas en las mismas muestras se puede estudiar el efecto que tiene la martensita a nivel macroscópico.

1) Nanoindentación en martensita acicular de aleaciones Fe-C:

La martensita es una microestructura muy dura al tener la red muy deformada por la inclusión de átomos de carbono, por lo que las **profundidades de penetración** alcanzadas son pequeñas, comparadas con otros materiales más blandos, de unos **60 nm** como máximo, con cargas de **500 μN** . Aunque sean poco profundas las huellas, **no** hay problemas de **ISE** en el intervalo de **20-100 nm**.

Es interesante el estudio de la influencia del borde de grano en este tipo de estructuras, con la dependencia del contenido en C de la composición. Para ello primero se ha de definir las distintas partes de esta morfología, tal y como viene en la Figura 4.12 donde se diferencia el bloque de martensita que nace desde el borde de grano de la austenita original hacia el interior del grano y que tiene las distintas agujas en su interior (*Block*) y los bordes de los bloques, de ángulo grande con interfase incoherente (*Block boundary*) y los bordes de grano de ángulo pequeño (*Lath boundary*) entre agujas de martensita.



Una vez realizados los ensayos sobre distintos tipos de martensita si se representan en un diagrama de que represente la dureza de microindentación (H_v) frente a la dureza de la nanoindentación (H_n) queda como en la Figura 4.13, donde además se ha representado lo mismo para distintos tipos de monocristales de configuración BCC como el Mo, W, Fe o V se puede extraer la siguiente información:

Figura 4.12.- Representación de las distintas partes de la morfología de martensita acicular (Zhang, Ohmura, & Tsuzaki, 2012)

- En la nanoindentación no se considera la influencia del borde de grano ya que el la zona plástica es menor que el tamaño de la aguja (para los porcentajes de C tratados en estos ensayos (Zhang, Ohmura, & Tsuzaki, 2012) que son entre 0.1 y 0.8%C en peso). Sin embargo, en la microindentación con tamaño de $50 \mu\text{N}$ si hay que tener en cuenta su contribución.
- Lo anterior viene demostrado por la no linealidad de los resultados de la Figura 4.13.
- Además se puede considerar en la nanoindentación que la resistencia está dominada por el bloque y no por la aguja en particular, teniendo una gran influencia el tamaño de grano, según la expresión de Hall.Petch:

$$\frac{H_n}{H_v} = 1 - \frac{k' d^{-1/2}}{H_v} \quad \text{Ecuación 4.18}$$

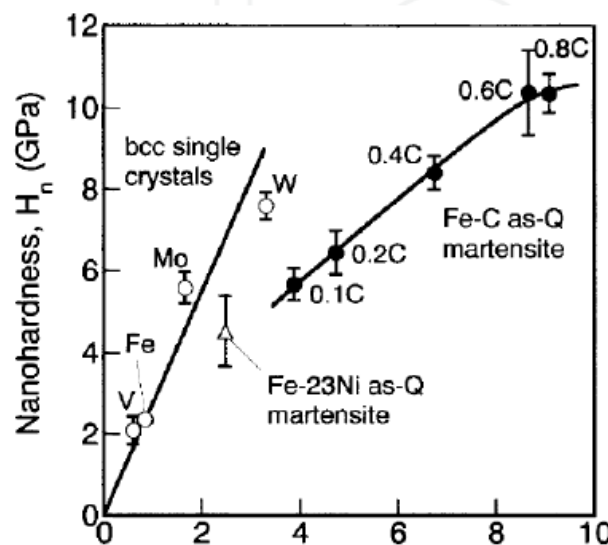


Figura 4.13.- Representación de los valores de dureza dependiendo de la escala de la indentación de monocristales BCC y distintas composiciones de martensita (Zhang, Ohmura, & Tsuzaki, 2012)

Aumentando el efecto del tamaño de grano cuanto más pequeño sea este, tendiendo a cero la relación H_n/H_v , mientras que si el tamaño de grano es grande (monocristales) el efecto se ve reducido y la relación H_n/H_v tenderá a la unidad aunque nunca la alcanzará debido a la diferencia de las geometrías de las puntas de indentación.

2) Nanoindentación en martensita lenticular de las aleaciones de Fe-Ni:

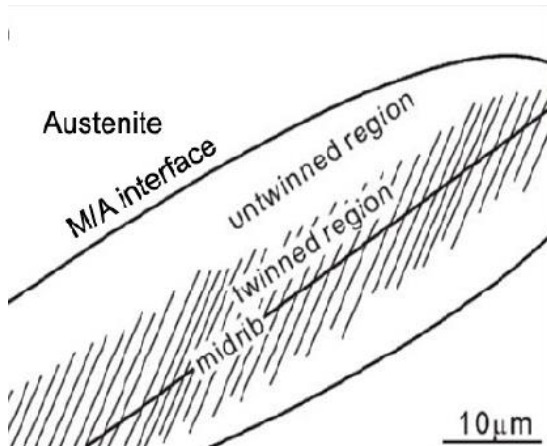


Figura 4.14.- Representación de las distintas partes de la morfología de martensita lenticular (Zhang, Ohmura, & Tsuzaki, 2012)

La **profundidad de penetración** alcanzada es pequeña, comparadas con otros materiales más blandos, de **entre 40 y 50 nm** como máximo, con cargas de **500 μN** . Aunque sean poco profundas las huellas, **no** hay problemas de **ISE** en el intervalo de **20-100 nm**.

Para analizar este tipo de estructura, la aleación característica es la Fe-33%Ni en peso.

Dentro de la morfología de la martensita lenticular se pueden encontrar distintas partes: Austenita retenida, la costilla central ("midrib"), región maclada

("twinned region") y una región sin maclar ("untwinned region") tal y como se representa en la Figura 4.14.

Para comprobar las diferencias entre la martensita acicular de una aleación de Fe-23%Ni y la lenticular se puede ver la Figura 4.15 donde la parte más dura de la microestructura es la costilla central (alrededor de un 20% superior al resto de regiones). Donde la muestra M1 es la probeta templada, mientras que A0 es la probeta de austenita antes del temple.

Al realizar el ciclo de carga-descarga en las probetas se puede asemejar el comienzo de todas las indentaciones a una carga elástica, y por tanto aproximable por una recta (Contacto Hertziano) hasta llegar un momento en el que se introduce la plasticidad y por tanto la curva se separa de la recta inicial.

Sin embargo, como se puede observar en la figura xxxx, que

las indentaciones en la muestra A0 tienen una discontinuidad en la curva P-h

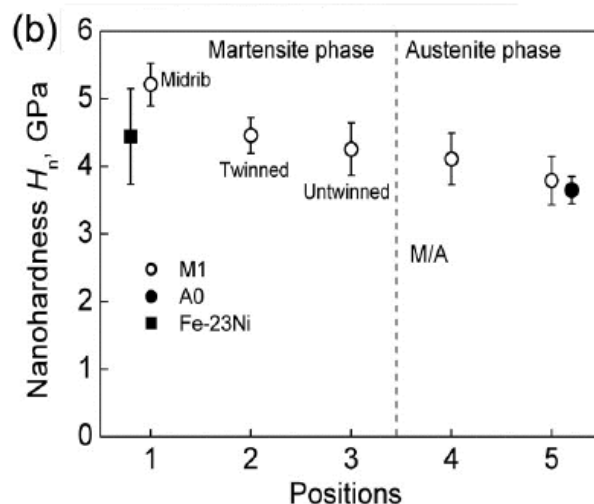


Figura 4.15.- Representación de las nanodurezas obtenidas en función de la posición de la indentación (Zhang, Ohmura, & Tsuzaki, 2012)

denominado *Pop-in* el cual, en este caso, está asociado a que la austenita tiene una menor densidad de dislocaciones o zonas libres de defectos, que en el caso de la austenita retenida en la probeta templada, que permiten el movimiento libre de las nuevas dislocaciones formadas dando lugar a esta pequeña fluencia. Además, se puede calcular la carga necesaria para que se de este efecto (Carga crítica, P_c), derivando de la $a^3 = \frac{3PR}{4E^*}$ Ecuación 2.1:

$$\tau_{max} = 0.18 \left(\frac{E_r}{R} \right)^{2/3} P^{1/3} \quad \text{Ecuación 4.19}$$

Donde τ_{max} es la tensión máxima debajo del indentador, E_r el módulo compuesto, R el radio de punta del indentador y P la carga a la que está sometido.

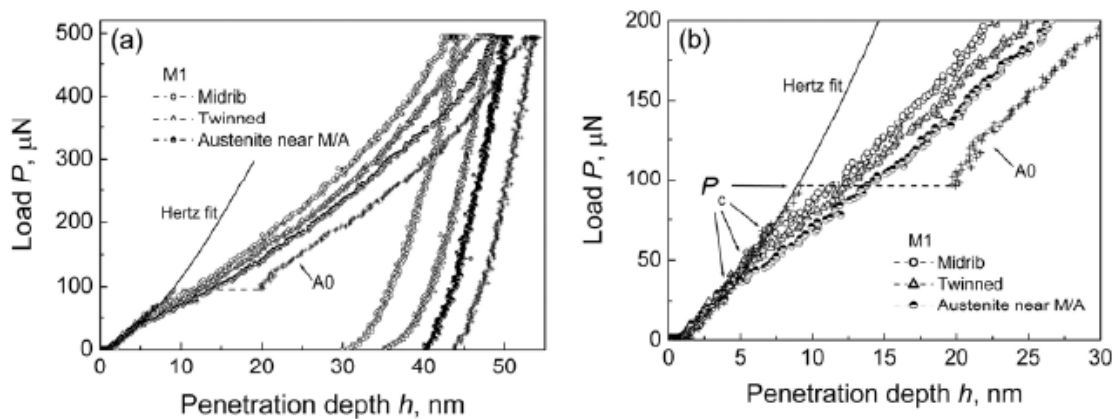


Figura 4.16.- Curvas de carga-descarga de las diferentes zonas de indentación (a) y zoom en la zona de Pop-in de la austenita (Zhang, Ohmura, & Tsuzaki, 2012)

4.3.5. Fundiciones Ni-hard:

Dentro de las aleaciones de base hierro hay una categoría que son las fundiciones blancas aleadas, las cuales se forman a partir de un 2.11% de C y otros aleantes. Las aleaciones Ni-hard son especialmente utilizadas dentro de la industria para lugares donde el desgaste sea bastante importante y el abrasivo tenga una dureza entre la perlita y la cementita. Este tipo de fundiciones están caracterizadas por tener islas de austenita en una matriz ledeburítica.

Empleando distintos tipos de enfriamiento se pueden obtener distintos tipos de microestructuras, dependiendo de la temperatura y subenfriamiento se puede llegar a obtener Martensita, lo que aumenta en gran medida la dureza, objetivo de este tipo de aleaciones. Además, se puede observar la microestructura característica de una fundición Ni-hard de bajo contenido en carbono con islas de martensita con austenita retenida en la matriz ledeburítica, en la Figura 4.17.

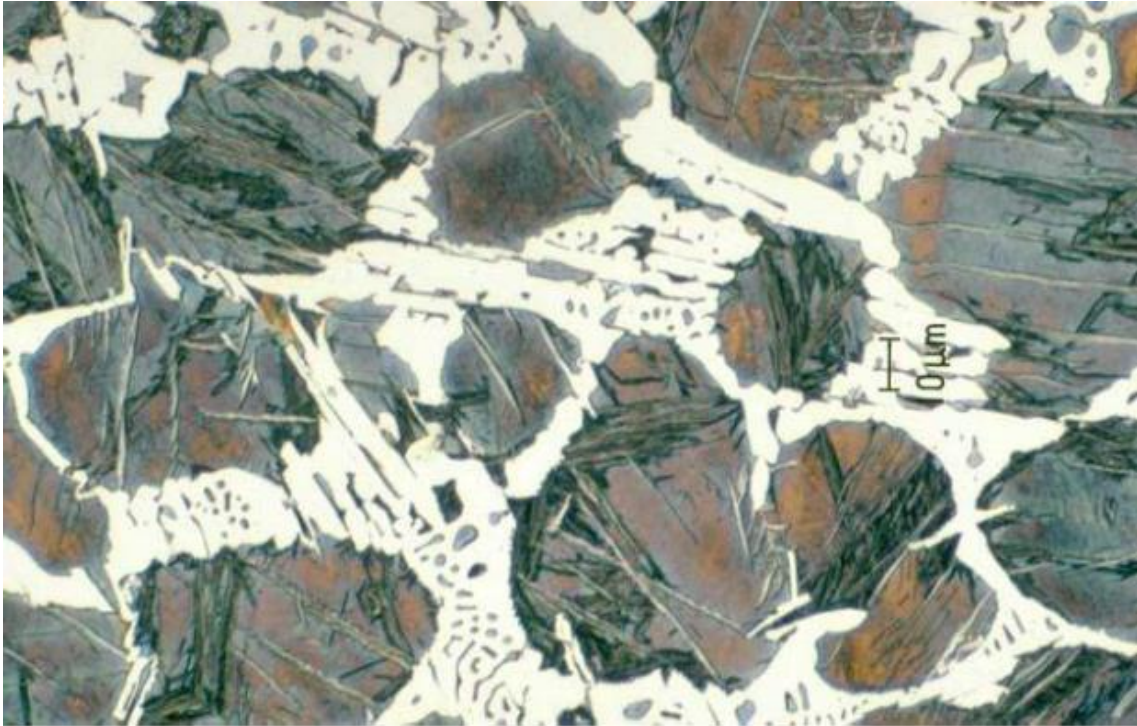


Figura 4.17.- Micrografía de una aleación Ni-hard de bajo contenido en C (Melcón, 2015)

Para obtener unos resultados adecuados con los niveles de H y E de este tipo de aleaciones se han tomado los siguientes parámetros (Melcón, 2015):

- **Punta Berkovich.**
- Suponiendo un tamaño de grano normal, hasta de unos $10\ \mu\text{m}$, se puede realizar una **matriz** de indentaciones de **15x15 separándose $1.5\ \mu\text{m}$** cada una de ellas. Aplicando una fuerza máxima **$F_{\text{max}} = 200\text{mN}$** , en un ciclo de carga-descarga con un **tiempo de mantenimiento de 5 s** y una **velocidad de carga de 70.07mN/s** .

4.3. Aleaciones de base aluminio

Estas aleaciones se caracterizan por tener el aluminio (Al) como elemento mayoritario dentro de la composición. El aluminio es el elemento más común en la corteza terrestre, sin embargo, es más caro que el hierro (menos abundante) por su dificultad de extracción y la cantidad de energía necesaria para llevarla a cabo. Sin embargo, es más ligero que el hierro (1/3 de su densidad) y esto permite que muchas de sus aleaciones tengan una resistencia por unidad de peso superior a la de muchos aceros.

El aluminio presenta una estructura FCC (alto grado de deformabilidad), peores características mecánicas que el hierro (con un módulo elástico y tensión de rotura menores).

Las aleaciones de aluminio se dividen en 2 grandes grupos, dependiendo de su proceso de fabricación:

- Aleaciones de moldeo (series 1xx, 2xx...8xx) las cuales se emplean en bruto de moldeo.
- Aleaciones de forja (series 1xxx, 2xxx...8xxx) las cuales se emplean una vez forjadas.

La nomenclatura depende de los elementos de aleación principales que lleve esa aleación, de este modo viene su clasificación en las distintas series en la tabla

<i>Aleaciones para forja</i>	<i>Serie</i>	<i>Observaciones</i>
<i>Al>99% (puro)</i>	1XXX	Endurecible por deformación & Anodizable
<i>Al-Cu</i>	2XXX	Endurecible por TT
<i>Al-Mn</i>	3XXX	Endurecible por deformación & Anodizable
<i>Al-Si</i>	4XXX	Endurecible por deformación
<i>Al-Mg</i>	5XXX	Endurecible por deformación & Anodizable
<i>Al-Mg-Si</i>	6XXX	Endurecible por TT
<i>Al-Zn-Mg-(Cu)</i>	7XXX	Endurecible por TT
<i>Al-otros Ea</i>	8XXX	Endurecible por TT

Tabla 4.1.- Tabla de composiciones de las aleaciones de aluminio para forja

<i>Aleaciones para moldeo</i>	<i>Serie</i>
<i>Al>99% (puro)</i>	1XX.X
<i>Al-Cu</i>	2XX.X
<i>Al-Si- (Cu o Mg)</i>	3XX.X
<i>Al-Si</i>	4XX.X
<i>Al-Mg</i>	5XX.X
<i>Al-Zn</i>	7XX.X
<i>Al-Sn</i>	8XX.X
<i>Al-otros Ea</i>	9XX.X

Tabla 4.2.- Tabla de composiciones de las aleaciones de aluminio para moldeo

El aluminio tiene un límite elástico entorno a 70 GPa.

Sin embargo su estudio por métodos de nanoindentación no está muy avanzado para las aleaciones habituales, sino que se suele emplear para la caracterización de nuevos tipos de materiales que tienen unas microestructuras diferentes y se necesitan nuevos métodos para poder estudiarlos a unas escalas lo suficientemente pequeñas como para que se entienda su comportamiento.

Un problema que tienen este tipo de aleaciones es que el aluminio, de manera natural forma una capa de óxido protectora (alúmina, Al_2O_3) que al realizar la indentación sobre la muestra, si no se ha eliminado previamente, lo que se está caracterizando es esa capa y no el material que está debajo.

4.3.1. Espumas de aluminio

Las espumas de aluminio son un nuevo tipo de material, que reúne un conjunto de propiedades que las hacen muy llamativas para muchas aplicaciones en distintas industrias, debido a su bajo peso (alta porosidad, de entre un 50-90% añadido a que el aluminio es un metal ligero) y buenas características mecánicas.

Para poder crear este tipo de materiales se han de añadir dos elementos principales al aluminio fundido entorno a los 680°C:

- Calcio (Ca): entre un 0.2-8% en peso para aumentar la viscosidad y estabilizar las burbujas que crean las porosidades.
- Hidruro de titanio (TiH_2): entre un 1-3% en peso, siendo el encargado de crear las burbujas gaseosas en el caldo.
- Otros elementos espumantes.

Al igual que en el resto de materiales, sus propiedades dependen de la microestructura de estas aleaciones, donde la matriz es la aleación de aluminio de partida con elementos en solución sólida y precipitados dispersos como el Al_4Ca y el $TiAl_3$ (la mayor parte del Ti y el Ca quedan en forma de precipitados en la matriz de aluminio)

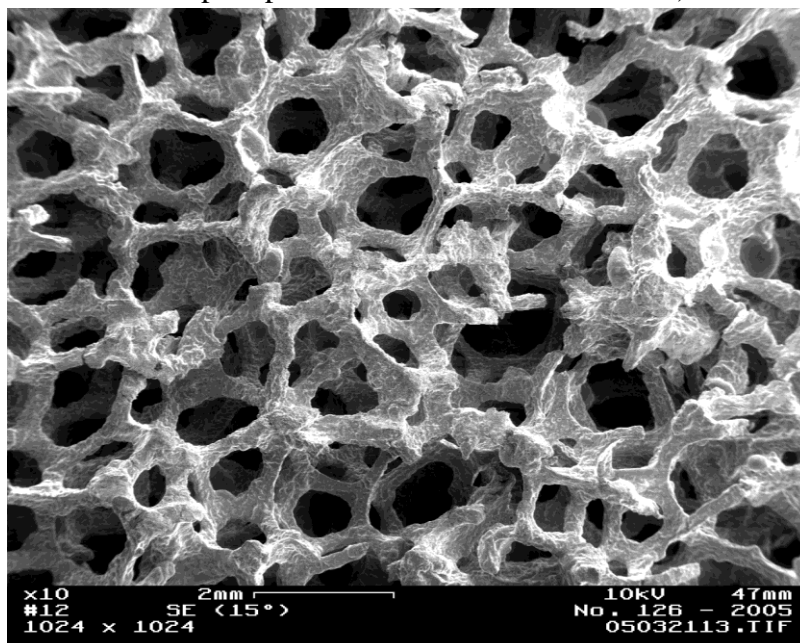


Figura 4.18.- Espuma de aluminio vista en un microscopio electrónico (Anónimo, Espuma metálica: Wikipedia, 2018)

Tal y como se puede ver en la Figura 4.18 la espuma de aluminio se divide en distintas celdas porosas donde las paredes que las separan son relativamente finas y es donde se han de realizar las indentaciones.

Como ejemplo de indentación de este tipo de estructuras se tiene el artículo de Králík y Nemecek (Králík & Nemecek, 2014) donde su tipo de espuma con un 90% de porosidad tiene un tamaño medio de pared de $61\ \mu\text{m}$ y realiza distintos tipos de ensayos para poder observar distintas características, pero sigue algunas directrices generales comunes a los 2 tipos de ensayos:

- **Profundidad máxima** de indentación, aproximada, de **270 nm** obtenida por simulación, comparada con el **tamaño de celda de $61\ \mu\text{m}$**
- **Preparación** de la probeta embebiéndola en una **resina** para tapar los poros de la estructura y luego **pulir** la superficie con lijas de SiC.

Sin embargo, cada proceso de ensayo tiene sus características particulares:

- 1) Empleando **punta Berkovich**: se emplea un método de ensayo de **carga-descarga** con $T_{\text{carga}} = T_{\text{descarga}} = 5\ \text{s}$ y un $T_{\text{mantenimiento}} = 10\ \text{s}$ con una **fuerza máxima de 1.5mN**. Para esta carga máxima se obtienen unas profundidades máximas de entre 75-296 nm dependiendo de las rigideces de las fases. Con este tipo de punta el volumen de deformación plástica es menor que con punta esférica y por tanto permite analizar fases de manera más focalizada, por ello se realiza el método de **matriz de indentaciones** con **más de 200** y poder definir las distintas fases. En este caso se diferencian 2: zona de matriz de aluminio y una zona rica en precipitados (tanto de Ti como de Ca)

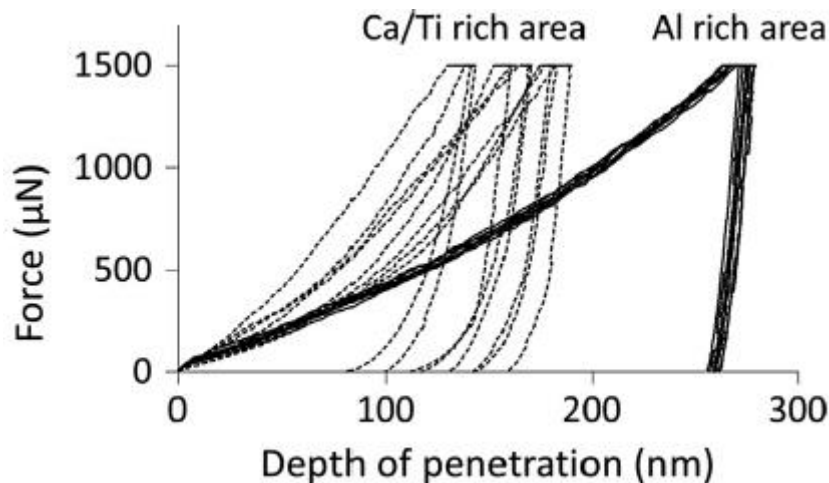


Figura 4.19.- Representación de las distintas curvas de fuerza-desplazamiento para las distintas fases presentes en la espuma (Králík & Nemecek, 2014)

- 2) Empleando **punta esférica**: El método empleado con este tipo de punta es el de carga-descarga cíclica en escalón con la idea de estudiar el desarrollo de la elasticidad del material con la carga-descarga de manera progresiva. Además

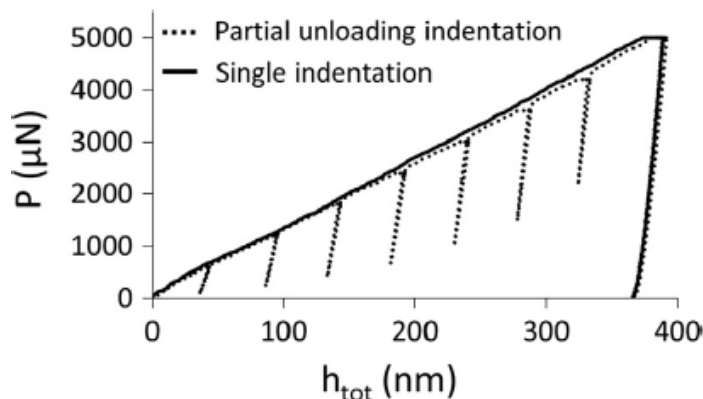


Figura 4.20.- Método de carga-descarga en escalón para la espuma de aluminio con punta esférica (Králík & Nemecek, 2014)

como el campo plástico creado es mayor que el de la punta Berkovich se puede analizar el comportamiento del material de manera general y no tanto de las fases en particular.

Se puede hacer en **8 ciclos** alcanzando una **fuerza máxima de 5 mN** con $T_{\text{carga}} = T_{\text{descarga}} = T_{\text{mantenimiento}} = 5 \text{ s}$ realizando unas **35 indentaciones** para obtener un valor promedio aceptable.

4.3.2. Aleaciones de aluminio con refuerzo

Una iniciación hacia nuevos materiales es la de emplear una matriz de aluminio en la que se introducen distintos tipos de refuerzos para mejorar las propiedades mecánicas. Unos ejemplos pueden ser partículas de SiC o fibras de grafito en una matriz de aluminio 6064 (Ureña, Rams, Campo, & Sánchez, 2005). Sin embargo, para evitar la degradación del material por su alta reactividad con el Al (gran tendencia a formar precipitados de Al_4C_3) se emplean recubrimientos sobre los refuerzos. En este caso:

- SiO_2 mediante Sol-gel sobre el SiC
- Cu por reducción autocatalítica (*electroless*) sobre el grafito

El problema principal de este tipo de compuestos, y condicionante para su uso, son las grandes dificultades para su fabricación.

Un estudio interesante es el de cómo influyen estos refuerzos sobre las características mecánicas del material en cuanto a propagación de grietas y mojabilidad en el aluminio fundido.

Para ello se emplean los siguientes parámetros:

- **Punta Berkovich**
- **Indentación lineal** (indentaciones en línea) para el estudio de propiedades con dependencia de la distancia al refuerzo y su interfase. **Fuerza máxima entre 0.5-1 mN** y distancia entre huellas de $3 \mu\text{m}$.
- Indentaciones **cerca del refuerzo** para el estudio de la **rotura** con **fuerza máxima entre 50-150 mN**

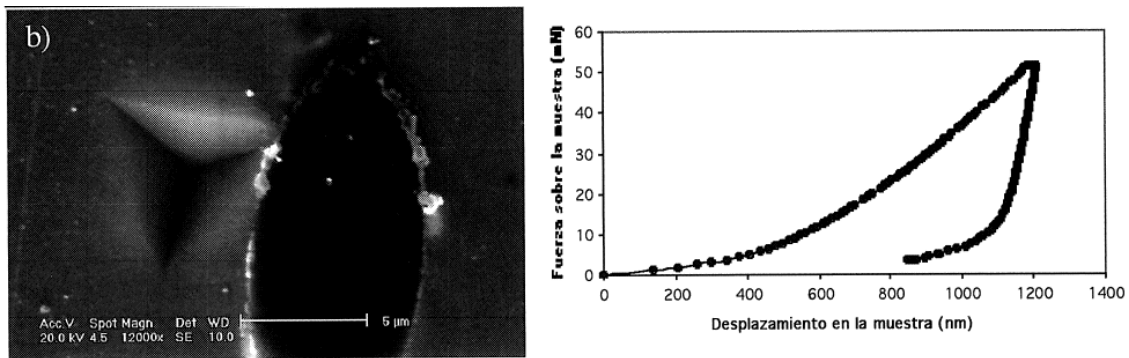


Figura 4.22.- Representación de la curva P-h para el compuesto de matriz de aluminio 6064 con refuerzo de grafito con recubrimiento de Cu, donde se representa la fractura del compuesto (Ureña, Rams, Campo, & Sánchez, 2005)

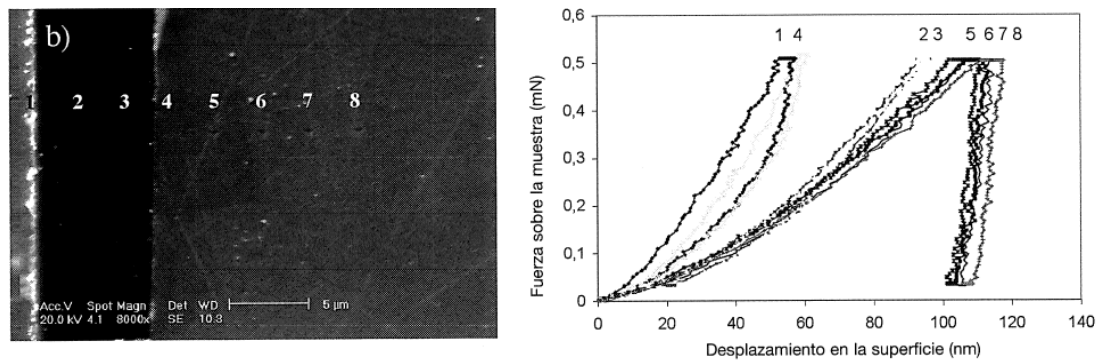


Figura 4.21.- Representación de las curvas P-h para las distintas distancias a los refuerzos del compuesto de matriz de aluminio 6064 con refuerzo de grafito con recubrimiento de Cu, donde 1 y 4 son las indentaciones más cercanas al refuerzo (Ureña, Rams, Campo, & Sánchez, 2005)

4.3.3. Aleaciones aluminio-silicio (Al-Si):

Estas aleaciones normalmente son de moldeo, por lo tanto pertenecientes a la serie 400. Estas aleaciones son características por tener una gran colabilidad y bajo peso, de hecho se emplean en pistones de algunos motores en la industria automovilística. Sin embargo tienen un problema principal debido a la gran diferencia entre los puntos de fusión entre el Al (680°C) y el Si (1414°C) por lo que al tener una reacción eutéctica a una temperatura de 600°C se forma un eutéctico anormal o divorciado con un 12.5% de Si, el cual consta de una matriz de aluminio con agujas de Si dispersas, las cuales no confieren buenas características mecánicas. Sin embargo para mejorar tanto la fatiga como la resistencia mecánica a alta temperatura se añaden Ni y Cu y forman unos precipitados intermetálicos.

Según el estudio de Chen et al. (Chen, Richter, & Thomson, 2010) los precipitados con mayor ratio de Ni ($\frac{Ni}{(Ni + Cu)}$) en las fases del sistema ternario AlCuNi mejoran la H y el E_r hasta una temperatura de unos 350°C.

Para medir las distintas fases de estas aleaciones hay que tener en cuenta que las distintas fases tienen propiedades bastante diferentes, tanto mecánicamente como con respecto a la temperatura. Por tanto aunque se va a emplear una misma fuerza máxima para todas ellas, para la matriz de aluminio estaría sobre dimensionada y daría valores más grandes de módulo y dureza que los que se observarían macroscópicamente debido al pile-up.

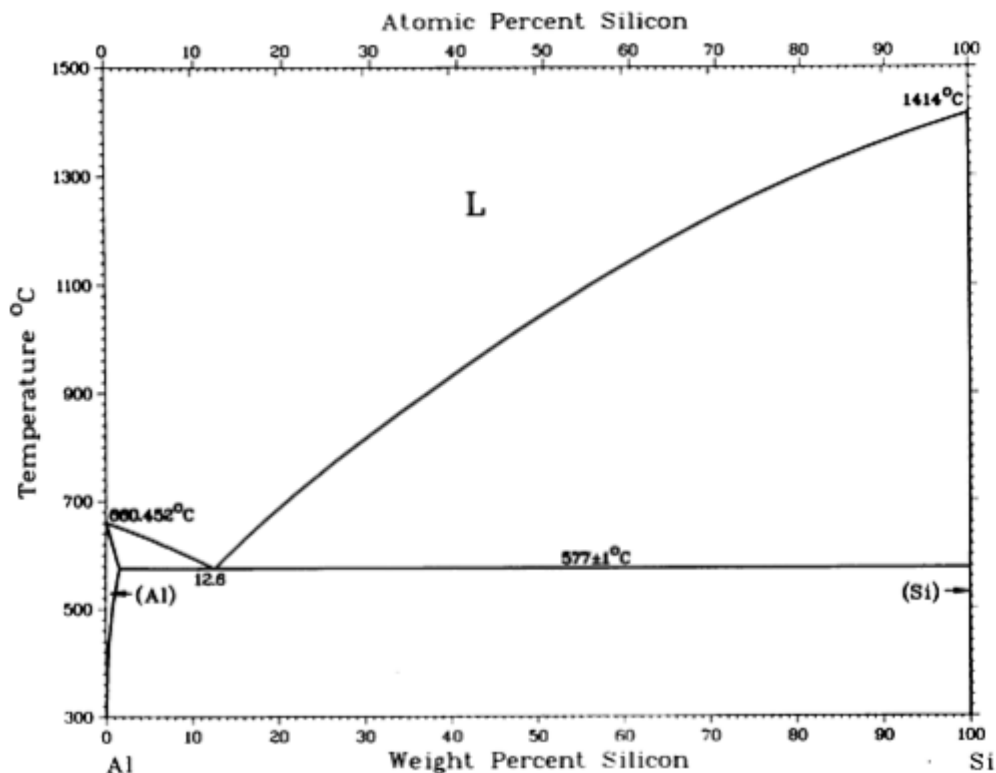


Figura 4.23.- Diagrama binario de equilibrio Al-Si (Okamoto, Schlesinger, & Mueller, 1992)

Los parámetros empleados son los siguientes:

- **Punta Berkovich**
- **Fuerza máxima de 20 mN** con desplazamientos de unos 280 nm para el Si a temperatura ambiente y 360 nm a 350°C. Para el sistema del aluminio produciría unos desplazamientos de 2230 nm a 350 °C y cerca de 900 nm a temperatura ambiente, mientras que para las fases intermetálicas que tienen valores intermedios entre las 2 fases anteriores alcanzan unos desplazamientos de entre 300 y 600 nm.
- La velocidad de carga es de **0.5 mN/s** para el **aluminio** con un $T_{\text{mantenimiento}} = 30$ s con una **distancia mínima** entre indentaciones de **15 μm** , mientras que la velocidad de carga para el **silicio y fases intermetálicas** es de **1 mN/s** con un $T_{\text{mantenimiento}} = 10$ s y un **espaciado** entre indentaciones de **10 μm** .

Hay 2 cosas importantes a destacar dentro de este apartado y en referencia a las figuras Figura 4.25 y Figura 4.24:

- El efecto del Pop-out en la curva de descarga del Si debido a un cambio de fase del Si inducida por la deformación.
- El efecto de la fluencia mucho más acentuada en el Al que en el Si debido a su diferencia de temperaturas de fusión y sus estructuras que les confieren propiedades mecánicas más diferentes.

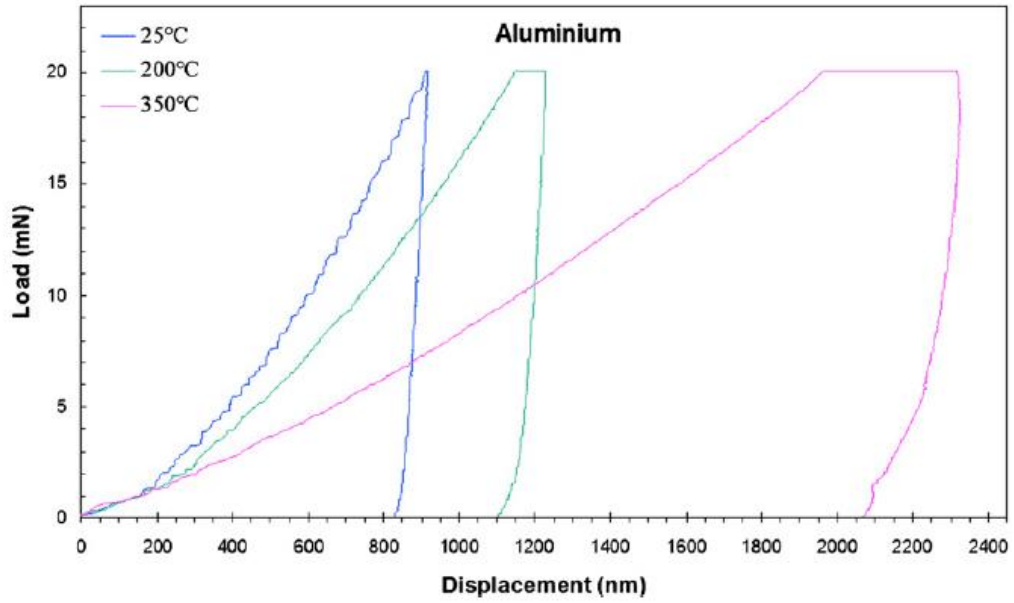


Figura 4.25.- Representación de las curvas P-h para la fase de Al de una aleación Al-Si para distintas temperaturas. (Chen, Richter, & Thomson, 2010)

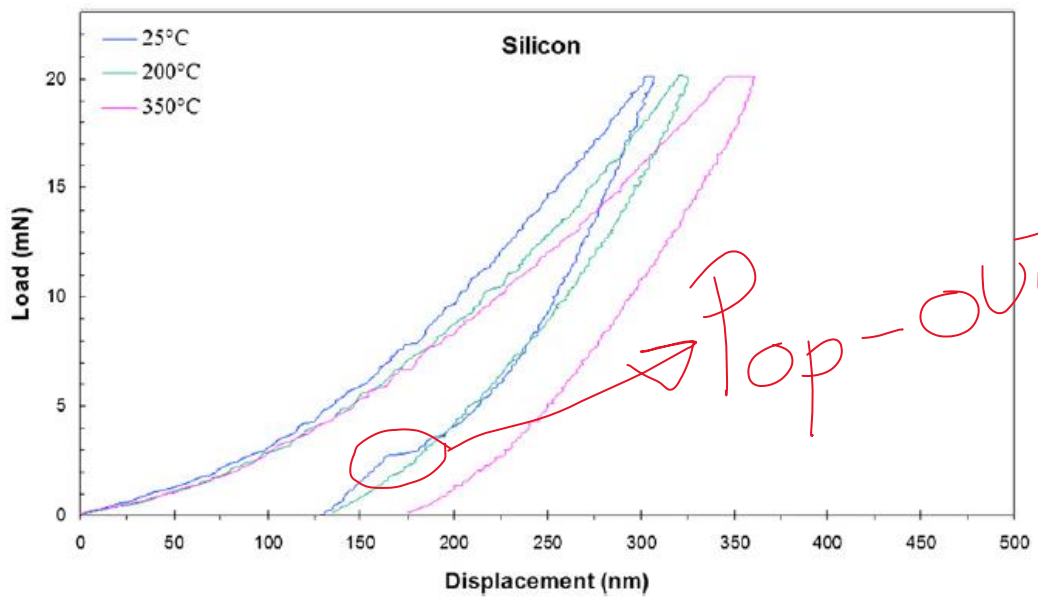


Figura 4.24.- Representación de las curvas P-h para la fase de Al de una aleación Al-Si para distintas temperaturas. (Chen, Richter, & Thomson, 2010)

4.4. Aleaciones de base magnesio

Estas aleaciones se caracterizan por tener como elemento mayoritario dentro de su composición al Mg. Junto con el aluminio se definen sus aleaciones como ligeras debido a su baja densidad y alta resistencia específica frente a los aceros, esto las hace muy útiles para medios de transporte.

El Mg presenta una estructura HCP a temperatura ambiente lo que le hace tener una gran anisotropía además de tener una difícil conformabilidad en frío, pero muy buena por encima de los 200°C debido a la activación de muchos planos de deslizamiento. Además de estos problemas tiene una baja temperatura de fusión (650°C) y baja resistencia a la corrosión debido a la creación de un óxido no protector (MgO).

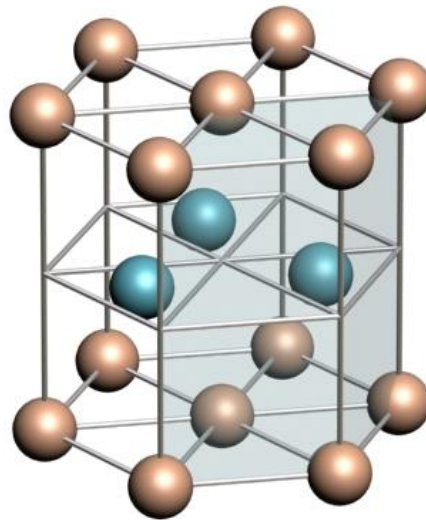


Figura 4.26.- Representación de una celdilla de una estructura HCP como la del Mg (Fragueiro, 2016)

Por todos estos motivos, añadiendo su elevado coste hacen que todavía no se empleen este tipo de aleaciones, aunque cada vez se está investigando más profundamente y se han conseguido desarrollar aleaciones que suplen estos problemas. Las aleaciones del Mg se dividen en 2 tipos principalmente:

- Aleaciones de Mg sin Zr: Puede ser Mg-Al con adiciones de otros elementos (Zn se consigue endurecimiento por precipitación al igual que con Si, con el Mn se mejora la resistencia a la corrosión) mejora las propiedades del Mg puro y tiene aplicaciones de moldeo por presión y en automoción. También puede haber aleaciones Mg-Zn también endurecibles por precipitación pero con peores resultados.
- Aleaciones de Mg con Zr: El Zr se utiliza principalmente para afinar el grano del Mg, pero tiene muy baja solubilidad en el Mg por lo que hay que añadir otros elementos de aleación para endurecerlo. Para mejorar la resistencia a la fluencia se le añaden tierras raras, que además mejoran la resistencia mecánica.

Una de las partes más interesantes y sobre las cuales se está investigando últimamente son los mecanismos de deformación de los cristales de Mg debido a su anisotropía lo cual influye para las medidas de indentación.

El Mg tiene un módulo elástico entorno a 40 GPa.

4.4.1. Mecanismos de deformación cristalográfica en el Mg

Dentro del estudio del Mg a la hora de deformarse se encuentran 2 sistemas principales de deformación plástica:

- El **deslizamiento**, un movimiento de átomos respecto a su posición original debido a las tensiones externas, el cual se produce cuando la tensión en un plano de deformación supera cierta tensión crítica, CRSS (Critical Resolved Shear Stress), la cual se calcula como la proyección de la tensión sobre el plano (Ley de Schmid):

$$\tau(\text{CRSS}) = \sigma \cdot m \quad \text{Ecuación 4.20}$$

Donde σ es la tensión aplicada en el cristal y m es el factor de Schmid (SF) el cual se calcula como:

$$m = \cos(\phi) \cos(\lambda) \quad \text{Ecuación 4.21}$$

Donde los ángulos ϕ y λ son los que forma la normal del plano de deslizamiento con el eje de aplicación de la fuerza y la dirección de deslizamiento con el eje de aplicación de la fuerza, respectivamente, tal y como se puede observar en la Figura 4.27

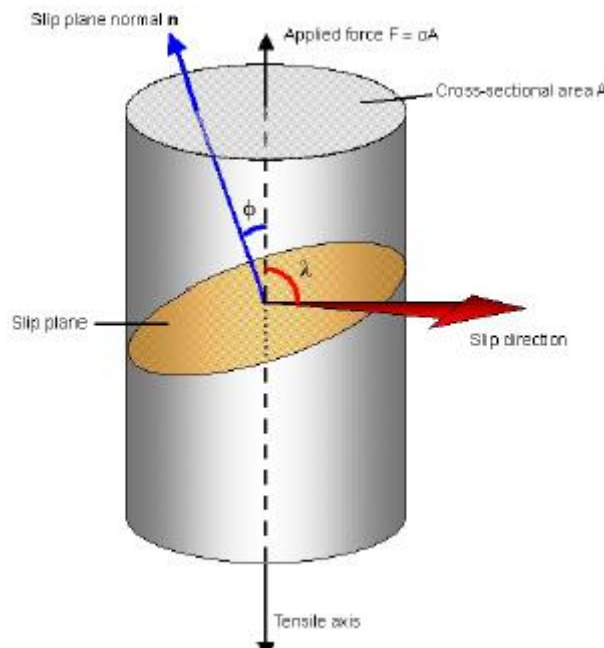


Figura 4.27.- Representación esquemática de la relación entre la aplicación de una fuerza y la tensión resuelta (Martín, 2016)

Sin embargo, no todos los planos tienen la misma facilidad de deslizamiento (cuanto mayor CRSS, menor facilidad para deslizar), en el sistema HCP se pueden observar, en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, los principales sistemas de deslizamiento en el Mg. Estos planos pueden aumentar al subir la temperatura ya que se favorecen otros mecanismos de movimiento de dislocaciones, presentes en las deformaciones plásticas.

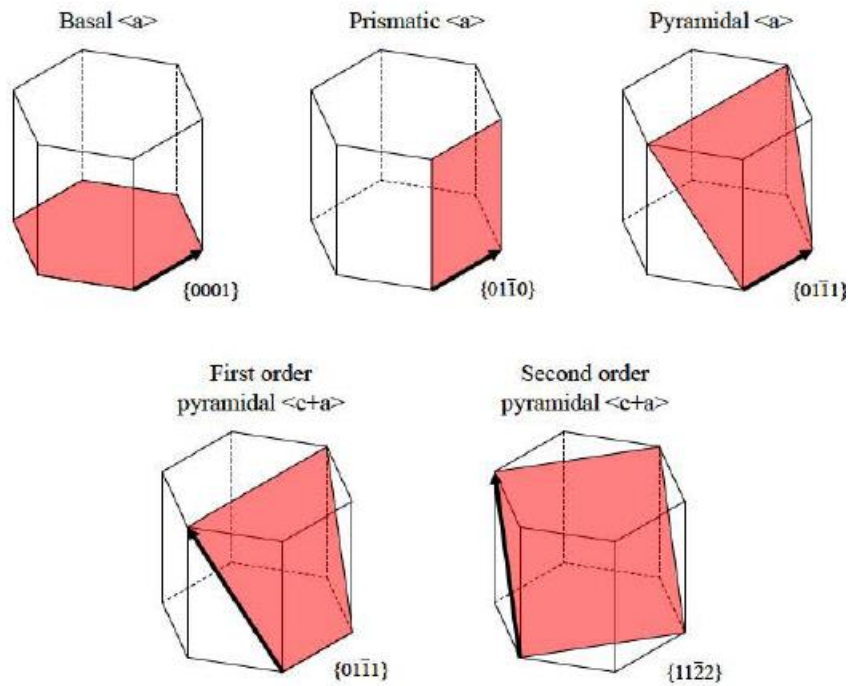


Figura 4.28.- Principales sistemas de deslizamiento en el Mg (Martín, 2016)

- El **maclado**, el cual se produce al superar una tensión crítica ($CRSS_{tw}$) produciendo un movimiento de átomos los cuales cambia la secuencia de apilamiento de átomos teniendo una imagen especular con respecto al plano de macla. Este mecanismo se ve favorecido por estructuras poco simétricas como puede ser la del Mg con una relación c/a bastante alta, además de por temperaturas bajas con tensiones grandes.

En la Figura 4.29 se pueden ver los principales planos de macla del Mg, los cuales están relacionados directamente con los efectos de *Pile-up* y *Sink-in* (Martín, 2016) que en estructuras anisótropas como la del Mg dependen de la orientación de los granos.

Tensile twin modes

Compression twin modes

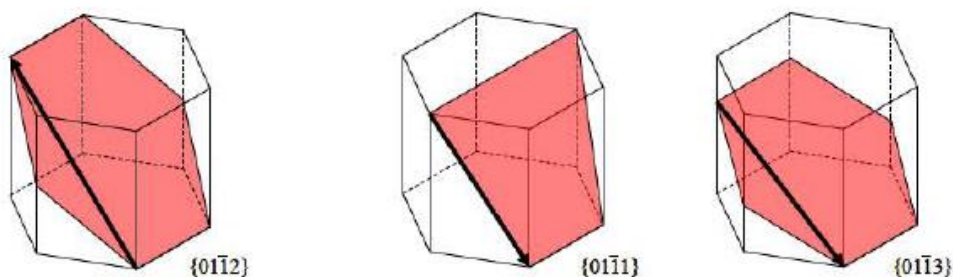


Figura 4.29.- Principales planos de maclado en el Mg (Martín, 2016)

Para ver los principales sistemas de deformación plástica que se dan en el Mg se puede observar la Figura 4.30 donde se representa el SF con respecto al ángulo de inclinación del eje de la fuerza con el eje c del cristal (δ). De este modo se pueden ver favorecidos distintos sistemas dependiendo de la orientación de los cristales de Mg.

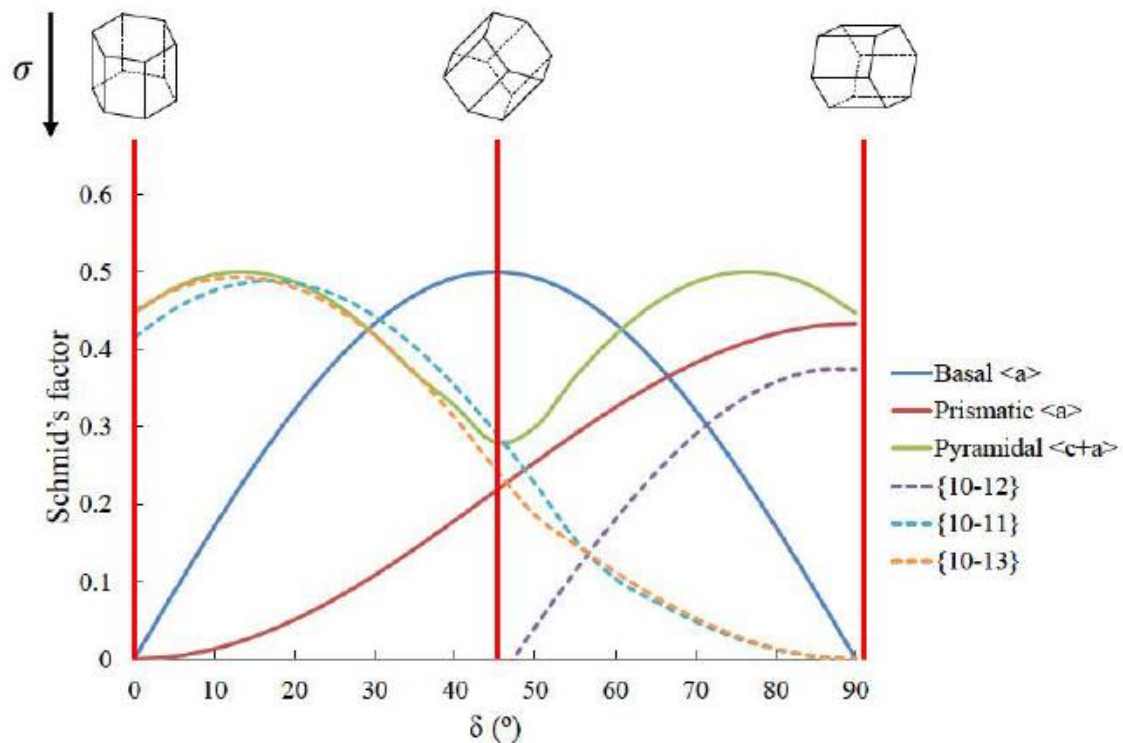


Figura 4.30.- Variación del SF para los sistemas de deslizamiento y maclado en función del ángulo de inclinación de los granos (Martín, 2016)

Se pueden diferenciar 3 comportamientos diferenciados dependiendo de su orientación, dependiendo del ángulo δ :

- Eje c paralelo a la tensión aplicada ($\delta = 0^\circ$): el mecanismo principal es el de deslizamiento piramidal y los maclados de compresión (*compression twin*).
- Eje c forma 45° con la tensión aplicada ($\delta = 45^\circ$): el mecanismo predominante es el deslizamiento basal.
- Eje c perpendicular a la tensión aplicada ($\delta = 90^\circ$): el deslizamiento prismático y el maclado lineal (*tensile twin*) de hacen predominantes.

Esto es verdad a temperatura ambiente, sin embargo, según va subiendo la temperatura se puede observar como el deslizamiento se hace predominante al activarse un mayor número de planos de deslizamiento (mayora facilidad de movimiento de dislocaciones, se activa el *climbing*).

De manera más concreta y concerniente a este trabajo se diferencian 3 tipos de granos, que según sus orientaciones favorecen efectos de *pile-up* o *sink-in*:

- Granos de ángulo pequeño ($\delta < 30^\circ$): Pile-up.
- Granos de ángulo grande ($\delta > 60^\circ$): Sink-in.
- Granos de ángulo pequeño ($30^\circ < \delta < 60^\circ$): Pile-up o sink-in, dependiendo del caso.

Estos casos están relacionados con lo planteado según el SF y queda reflejado de manera gráfica en la Figura 4.31.

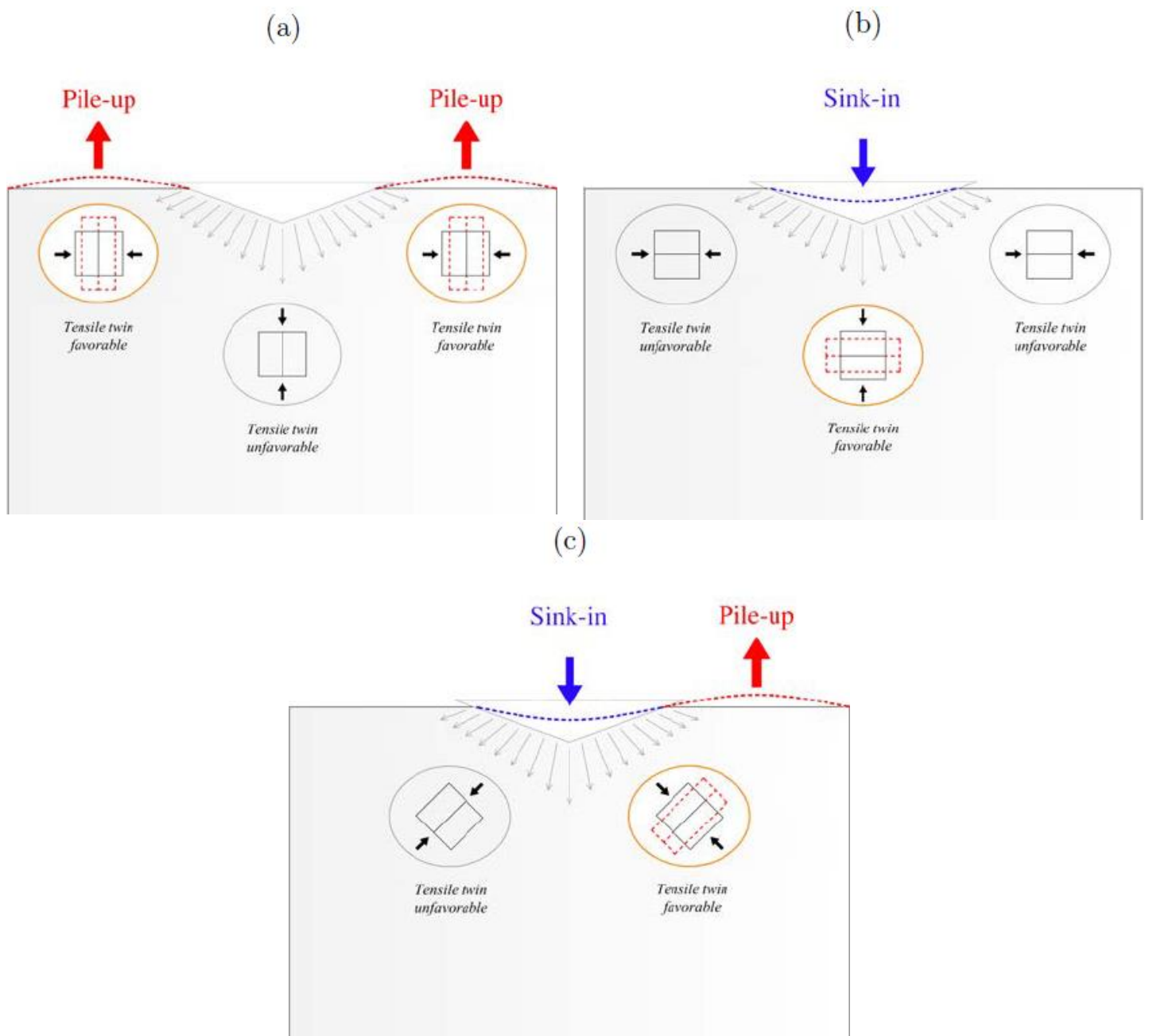


Figura 4.31.- Representación gráfica de los efectos de pile-up y sink-in dependiendo de la orientación de los granos de Mg (Martín, 2016)

Según la tesis doctoral de Sánchez Martín (Martín, 2016) se han observado dos comportamientos en las indentaciones:

- Los fenómenos de *pile-up* y *sink-in* se ven amplificados de manera excesiva en indentaciones con $h_{max} > 750 \text{ nm}$.
- La dureza tiene 2 componentes diferenciadas, una constante (H_{SSD}) que se observa a en indentaciones con $h_{max} > 2500 \text{ nm}$ que forman una meseta de dureza constante en profundidades crecientes, y otra variable (H_{GND}) que con profundidades menores contribuye en un 67%.

Por tanto en el cálculo de las durezas de estas aleaciones de magnesio se calcula la dureza mediante la $H = H_{SSD} \cdot 1.67$ Ecuación 4.22:

$$H = H_{SSD} \cdot 1.67 \text{ Ecuación 4.22}$$

El modo de ensayo para aleaciones de magnesio es el siguiente:

- **Punta Berkovich.**
- Pulido manual con pasta de diamante de $0.25 \mu m$ y un posterior **electropulido** de la muestra.
- Como los granos de Mg tienden al crecimiento en el Mg puro de bruto de moldeo se obtienen granos finos de $10 \mu m$ por lo que para obtener las propiedades mecánicas se emplean unas profundidades **h_{max} de entre 300 y 400 nm** que equivalen a una **F_{max} de 2.5 mN**, aunque depende de la orientación del grano. Se emplea el método de carga-descarga con **$T_{carga} = T_{descarga} = 5s$** y **$T_{mantenimiento} = 2s$**

4.5. Aleaciones de base cobre

Estas aleaciones se caracterizan por tener como elemento mayoritario dentro de su composición al Cu. Este material se caracteriza por tener una alta resistencia a la corrosión, considerándose más como metal noble que como reactivo, además de ello presenta una gran conductividad térmica y eléctrica.

El Cu presenta una estructura FCC a temperatura ambiente lo que le hace tener una buena ductilidad aunque sus propiedades físicas depende en mayor parte de la pureza y su proceso de fabricación.

Donde el Cu puro se diferencia en distintos grados, dependiendo las inclusiones no metálicas que presente (impurezas) ya que, depende de una manera muy sensible para la conductividad eléctrica. Principalmente depende de la cantidad de oxígeno y fósforo que presente.

Dentro de las aleaciones de cobre se presentan principalmente las siguientes, presentes en la Tabla 4.3:

<i>Nombre de la aleación</i>	<i>Composición principal</i>
Latones	Cu-Zn
Bronces	Cu-Sn
Cuproaluminios	Cu-Al
Cuproberilios	Cu-Be

Tabla 4.3.- Aleaciones principales del Cu

Es un metal bastante caro debido a su escasez y complejidad de extraerlo, y tiene un módulo elástico entorno a 110 GPa.

4.5.1. Latones

Estas aleaciones están caracterizadas por tener el aleante principal al Zn (mayor parte de la composición es Cu) Se caracterizan por tener una alta resistencia y una buena colabilidad (intervalo de solidificación pequeño). La composición más empleada es de 60Cu-40Zn propia de latones bifásicos en los que aparecen las fases α , FCC del Cu con Zn en solución sólida, y β , BCC de un compuesto electrónico CuZn.

Los latones se pueden dividir en 3 tipos dependiendo de su microestructura:

- Latones α (hasta un 39% de Zn): Maleables en frío y en caliente (sin Pb), aunque con tendencia al crecimiento de grano por ser monofásicos, aumentando la ductilidad cuanto más Cu.
- Latones $\alpha + \beta$ (entre un 39% y un 46% de Zn): Forjables y con alta resistencia mecánica.
- Latones β (más de un 46% de Zn): Son muy duros y frágiles, se emplean poco, mayoritariamente para aporte en soldadura.

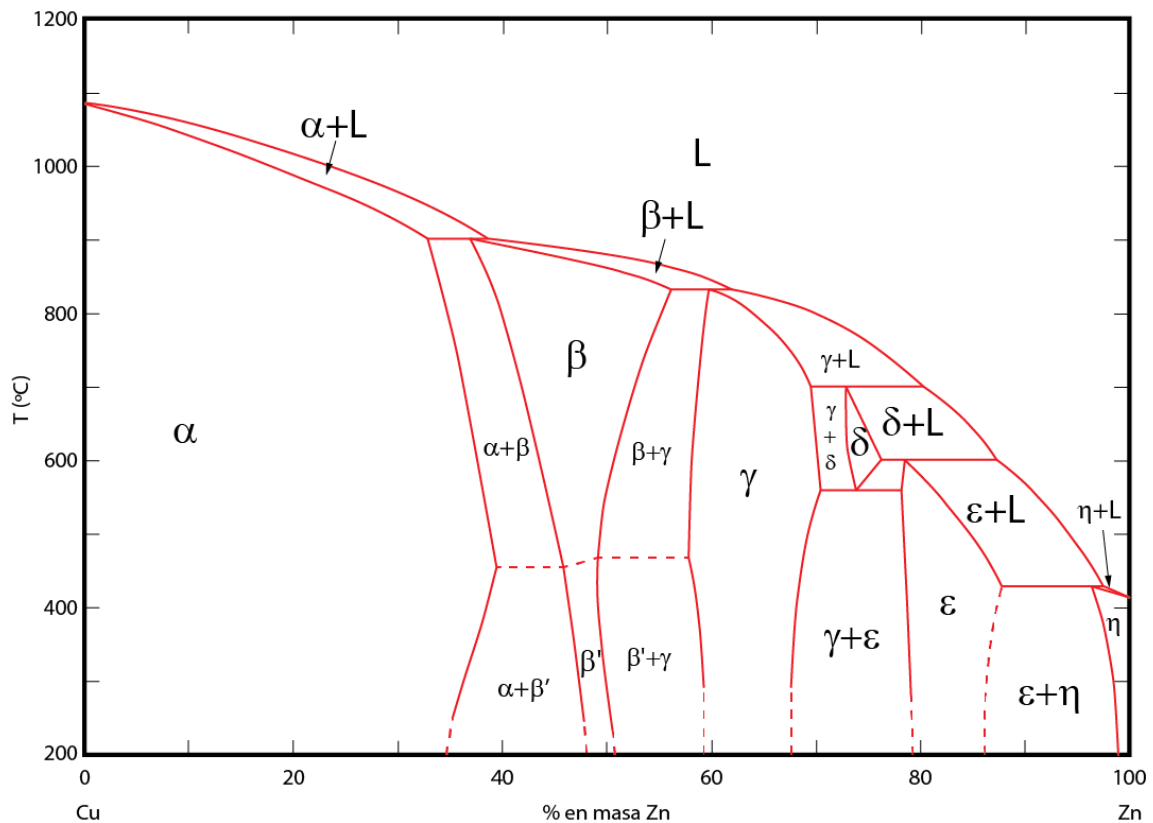


Figura 4.32.- Diagrama del sistema binario Cu-Zn (Universidad Complutense de Madrid, s.f.)

El ensayo de nanoindentación está enfocado a estudiar la microestructura bifásica y diferenciar sus fases mediante una matriz de indentaciones (Nohava, Hausild, Randall, & Favaro, 2010):

- **Punta Berkovich.**
- Pulido mecánico con un posterior **electropulido.**
- Profundidades máximas de **h_{\max} entre 150 y 200 nm** (dependiendo de la fase indentada) para una carga de **$F_{\max} = 2 \text{ mN}$** .
- Método de carga-descarga con **$T_{\text{carga}} = T_{\text{descarga}} = 5 \text{ s}$** y **$T_{\text{mantenimiento}} = 10 \text{ s}$** con una matriz de indentaciones de 20 x 20 (**200 ptos**)

4.5.2. Recubrimientos de Cu

Cada vez se emplean más los recubrimientos metálicos en vez del material en masa ya que, se ha observado que suele dar mejores resultados, teniendo mejores propiedades mecánicas. Uno de estos casos son los recubrimientos de Cu, los cuales se suelen emplear en componentes electrónicos debido a su buena conductividad.

Estas capas se fabrican mediante electrodeposición del Cu sobre el sustrato y dependiendo del espesor de la capa, la película toma una textura u otra, favoreciendo unas direcciones de los granos u otras. Estas capas suelen tener un espesor de entre 3 y 12 μm . De este modo se crea cierta anisotropía que hace que el módulo elástico perpendicular sea distinto al módulo transversal. Para poder medir los 2 distintos módulos se realizan 2 ensayos diferentes, aunque los 2 con el nanoindentador (Hong, y otros, 2005):

- Nanoindentación: mediante **punta Berkovich** de radio de punta 20 μm con una **velocidad de carga de 0.2 mN/s**, **$T_{\text{mantenimiento}} = 180 \text{ s}$** , **$T_{\text{descarga}} = 30 \text{ s}$** y una **$h_{\max}$**

que sea menor del 20% del espesor de la película, por lo que ha de estar entre **150-650 nm**. Este ensayo se emplea para medir el módulo elástico en dirección perpendicular a la superficie.

- Flexión de micro viga en voladizo (*micro-cantilever beam bending test*): Se emplea para medir el módulo elástico paralelo al plano del recubrimiento. Estas muestras se fabrican en la escala del nanoindentador mediante litografía o grabado isotrópico (*isotropic etching*).

Este ensayo se lleva acabo aplicando una carga en el extremo de la viga mediante el nanoindentador, como se puede observar en la Figura 4.33 y se calcula E a partir

de la $E = \left(\frac{P}{\delta}\right) \frac{4L^3(1-\nu^2)}{bt^3}$ Ecuación 4.23.

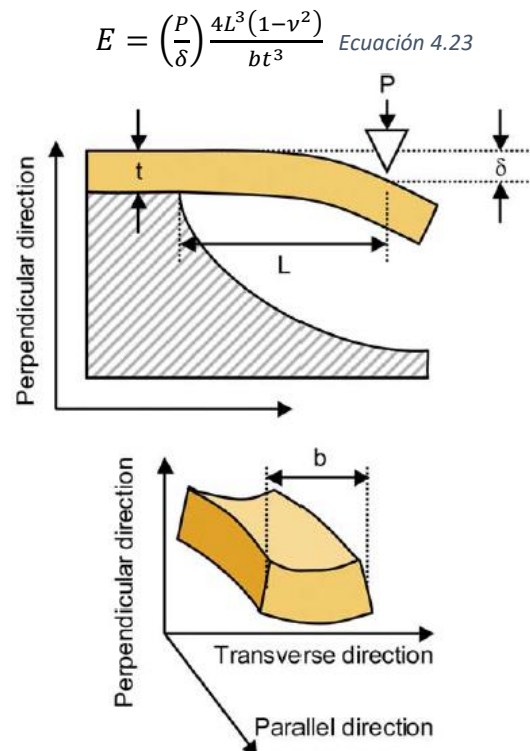


Figura 4.33.- Representación gráfica de los parámetros para calcular el módulo elástico de la viga en voladizo (Hong, y otros, 2005)

La fuerza máxima para llevarlo a cabo dependerá, al igual que en el caso anterior, del espesor de la película de Cu depositada. Por ejemplo para un **espesor de 2.8 μm** se emplea una **h_{max} de 2500 nm** lo que equivale a una fuerza del orden de **pocos μN** , sin embargo para un **espesor de 10.5 μm** la **h_{max}** es un poco mayor pero equivale a una carga de **2 mN**.

4.6. Aleaciones de base titanio

Estas aleaciones se caracterizan por tener como elemento mayoritario al Ti el cual también se define como material ligero (casi la mitad de densidad del acero), teniendo aleaciones que pueden alcanzar resistencias parecidas a aceros especiales (el doble de resistencia específica). Sin embargo, su alto precio dificulta su uso aún teniendo unas características muy buenas.

Su resistencia a la corrosión es muy alta en diversos medios, debido a la formación de un óxido protector (TiO_2). Además, presenta un punto de fusión superior al acero lo que lo hace muy útil bajo condiciones de alta temperatura (empleo en bordes de ataque en alas de aviones). Tiene una transformación alotrópica a 882°C en la cual pasa de una fase HCP α (a temperatura ambiente) a una fase BCC β . También tiene una buena biocompatibilidad lo que le hace ser muy utilizado en prótesis en medicina.

Dentro de las aleaciones de Ti se pueden diferenciar 4 tipos:

- Titanio puro comercial: Con un número bajo elementos intersticiales, los cuales empeoran las propiedades plásticas a medida que aumenta su contenido y mejoran las propiedades mecánicas. Existen 4 grados comerciales según la norma ASTM siendo el 4 el de mejores propiedades mecánicas.
- Titanio α : Se alea con elementos estabilizadores de la fase α como el Al o los elementos intersticiales (O, N, C). Estas aleaciones tienen mejor resistencia a la corrosión, mejor soldabilidad y mayor límite de fatiga y límite elástico.
- Titanio $\alpha + \beta$: La aleación más empleada a nivel comercial es la Ti-6Al-4V perteneciente a este grupo, por su compromiso de propiedades entre las aleaciones α y β . Mejoran en gran medida la forjabilidad de las aleaciones de Ti y aumenta su resiliencia.
- Titanio β : Se alea con elementos estabilizadores de la fase β como el V, Cr, Nb, Cu... Estas aleaciones han sido desarrolladas en los últimos años, alcanzando unas propiedades mecánicas y de forjabilidad superiores al resto, muchas son susceptibles de endurecimiento por precipitación.

El módulo elástico del Ti es de 120 GPa.

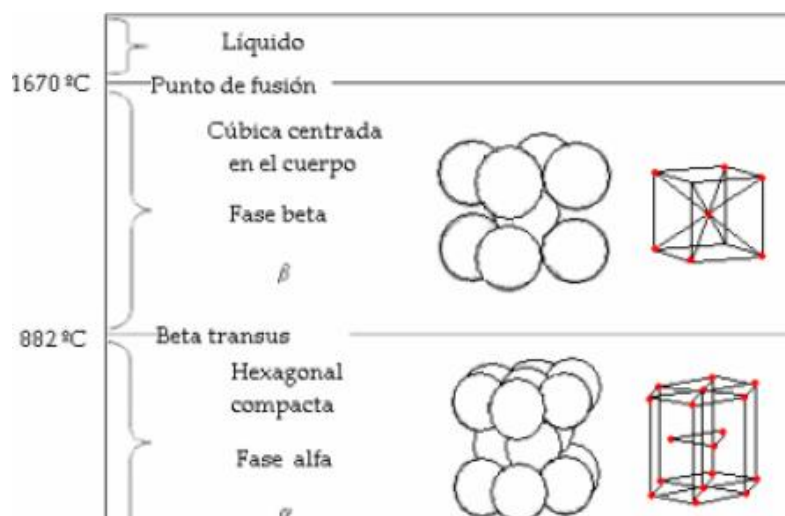


Figura 4.34.- Temperaturas de transformación de fase y cambio alotrópico del Ti (Oñoro, Titanio. Obtención, características y propiedades, 2018)

4.6.1. Titanio puro comercial Grade 4 ASTM

Esta clase de aleaciones tienen una microestructura α de granos equiaxiales y como se ha explicado anteriormente con una estructura HCP, al igual que el Mg esto provoca anisotropía marcada fuertemente en la medición de la dureza y de menor medida en el E.

Según el trabajo de Fizzane-Michel et al. (Fizanne-Michel, M.Cornen, P.Castany, I.Péron, & T.Gloriant, 2014) la influencia de la orientación ha sido estudiada en este tipo de aleaciones y se ha obtenido los resultados de la Figura 4.36 y Figura 4.35.

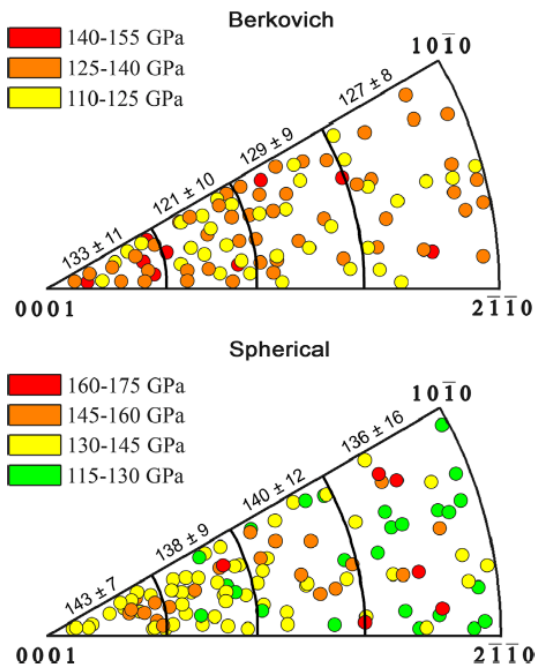


Figura 4.36.- Imágenes de polos inversos de los E dependiendo de la orientación de los granos de Ti en función del indentador empleado (Fizanne-Michel, M.Cornen, P.Castany, I.Péron, & T.Gloriant, 2014)

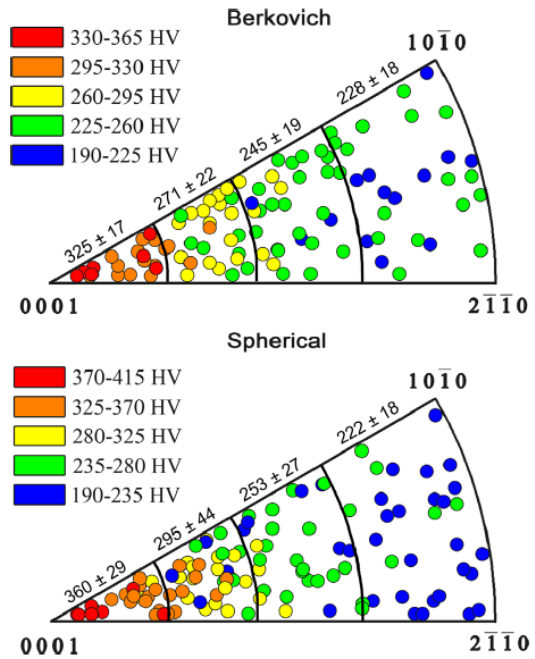


Figura 4.35.- Imágenes de polos inversos de las durezas dependiendo de la orientación de los granos de Ti en función del indentador empleado (Fizanne-Michel, M.Cornen, P.Castany, I.Péron, & T.Gloriant, 2014)

Como se puede observar, la orientación tiene poca influencia en el E aunque el tipo de punta del penetrador tiene bastante más influencia (la punta Berkovich estudia peor el comportamiento elástico de la muestra al plastificar antes la superficie). Sin embargo, en cuanto a la dureza se ve una dependencia superior con la orientación de los granos y menos con la punta de indentación ya que se estudia más el comportamiento plástico que el elástico.

Para llevar a cabo este ensayo se ha empleado (Fizanne-Michel, M.Cornen, P.Castany, I.Péron, & T.Gloriant, 2014):

- **Punta Berkovich y Punta Esférica.**
- Pulido de granulometría decreciente de SiC y un último pulido manual con sílice coloidal de $0.02 \mu\text{m}$ con un **electropulido**.
- **Fuerza máxima** de punta **Berkovich** de **50 mN** y en punta **esférica** de **100 mN**.

4.6.2. Aleaciones especiales (NiTi). Efecto de memoria de forma

Estas aleaciones están caracterizadas por presentar un efecto denominado EMF (efecto de memoria de forma) debido a la transformación martensítica termoestable y por tanto reversible. Esto significa que una estructura que presente una estructura martensítica cuando es deformada, al calentarla por encima de la temperatura de transformación vuelve a retomar la fase inicial (al contrario que en los aceros, que se produce el revenido)

Este efecto puede ser medido mediante la nanoindentación, aunque se ha descubierto que cuanto más pequeño es el tamaño del grano más tensión es necesaria para producir la transformación hasta llegar a un tamaño crítico en el que este efecto desaparece (Zhang, Ohmura, & Tsuzaki, 2012). El SIM (*Stress-induced martensitic transformation*) puede contribuir en la aparente deformación elástica de un material, obteniéndose un valor más bajo de módulo elástico que del que realmente sería.

Se puede modificar la superficie de estas aleaciones mediante SMAT (*Surface mechanical attrition treatment*) siendo granallada con bolas de acero de distintos diámetros, afinando el tamaño de grano hasta poder controlar el SIM. Para este tipo de aleaciones se puede seguir el siguiente proceso de nanoindentación:

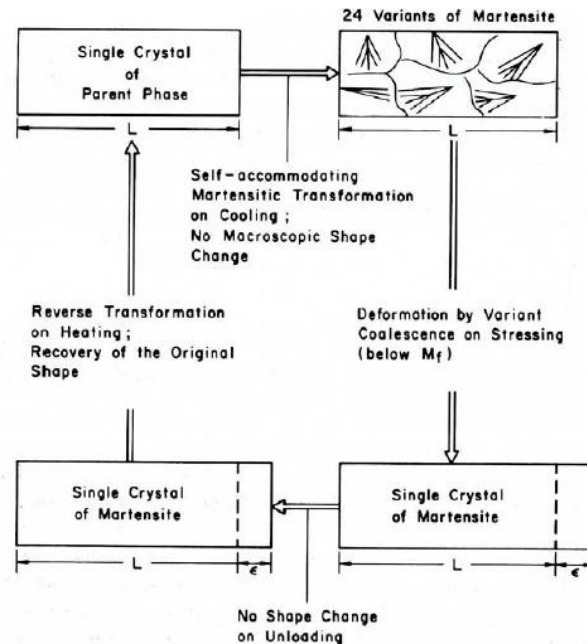


Figura 4.37.- Efecto de memoria de forma en una transformación de martensita termoelástica (Oñoro, Metalurgia Física, 2017)

- Protección de la superficie por **electrodeposición de una capa de Ni**, tomando muestras transversales.
- **Punta Berkovich.**
- **Pulido mecánico.**
- **$F_{\max} = 1 \text{ mN}$** , lo que causa unos desplazamientos de **hasta unos 80 nm**, con una **velocidad de 0.05mN/s** con un **$T_{\text{mantenimineto}} = 5 \text{ s}$** suponiendo un módulo de Poisson de la aleación NiTi **$\nu = 0.35$**

4.7. Recubrimientos

Los recubrimientos tienen un gran uso en la industria cuando se emplean ciertos materiales ya que, normalmente se necesitan unos requerimientos específicos en relación con la dureza superficial (propiedades tribológicas, la necesidad de resistir un desgaste determinado) o la resistencia a la corrosión. Esto se da principalmente por motivos económicos como en caso del acero (saldría muy cara hacer una pieza entera de acero inoxidable mientras que muchas veces basta con un recubrimiento de este, por ejemplo)

Hay muchos tipos de recubrimiento dependiendo de diversos factores, la resistencia mecánica, desgaste, resistencia a la corrosión, tenacidad a fractura, límite de fatiga... Normalmente estas capas suelen ser muy pequeñas en relación con el material base por lo que realizar ensayos mecánicos sobre ellas es bastante complicado si se quiere aislar la influencia del material base. Aquí entran las ventajas de la nanoindentación con la que se pueden calcular estas propiedades debido al reducido tamaño de la indentación.

En este apartado se van a tratar algunos recubrimientos que se han encontrado interesantes y útiles, aunque ya se han mencionado algunos en apartados anteriores por su relación con los materiales tratados.

4.7.1. Recubrimiento de TiO_2

El dióxido de titanio es un material que se emplea habitualmente para recubrimientos en los campos de la óptica, foto-electroquímica o electrónica. Uno de sus aspectos más destacados, y por lo tanto lo que le hace atractivo en el uso industrial, es su estabilidad química y térmica (Morimitsu, Rincón, Yepes, Parra, & Arango, 2014). Sin embargo, este material tiene diversas formas alotrópicas de las cuales las más empleadas a nivel industrial son:

- La Anatasa: Cristaliza en un sistema tetragonal siendo menos dura y densa que el rutilo aunque tengan el mismo sistema de cristalización y simetría, empleándose para la fotocatalisis por lo que se emplea para desinfección de agua, además de en células solares.
- El Rutilo: Al igual que la anatasa cristaliza en el sistema tetragonal con la misma simetría aunque la celdilla unidad es diferente. El rutilo tiene propiedades ópticas parecidas a la de la Anatasa por lo que tiene aplicaciones parecidas en sistemas ópticos ya que a pequeña escala es transparente a la radiación visible pero captura muy bien la ultra violeta.

Para la deposición de estos materiales sobre distintos sustratos se han empleado diversos métodos como la ablación láser, deposición química en fase vapor y deposición por arco catódico.

En el caso de estudio se supone una deposición por arco catódico con un espesor de unos 500 nm y sobre Silicio aunque estos datos serían extrapolables a otros casos como un acero AISI 304 (Morimitsu, Rincón, Yepes, Parra, & Arango, 2014):

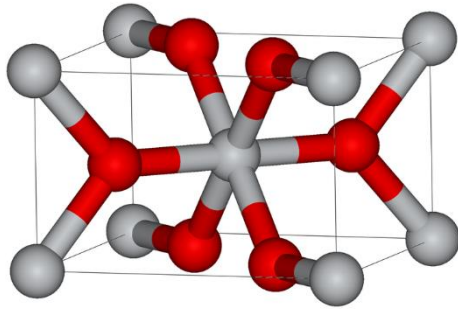


Figura 4.38.- Estructura cristalina del Rutilo, sistema tetragonal con los átomos de Ti en gris y los de O en rojo (Anónimo, Wikipedia, 2018)

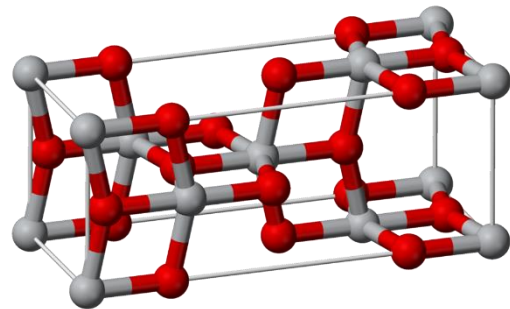


Figura 4.39.- Estructura cristalina de la Anatasa, sistema tetragonal con los átomos de Ti en gris y los de O en rojo (Anónimo, Wikipedia, 2018)

- **Punta Berkovich.**
- Para calcular la profundidad máxima se estima cómo se ha explicado en el apartado 4.1.1. estimándose en un 10% del espesor total, por lo que $h_{\max}=50 \text{ nm}$ y una carga máxima de **2 mN**.

La única observación importante es el cambio de fase que se puede dar debido a la tensión aplicada para la deposición, pasando de la fase más blanda (Anatasa) a la más dura (Rutilo) al aumentar esta, tal y como se indica en la Figura 3.1:

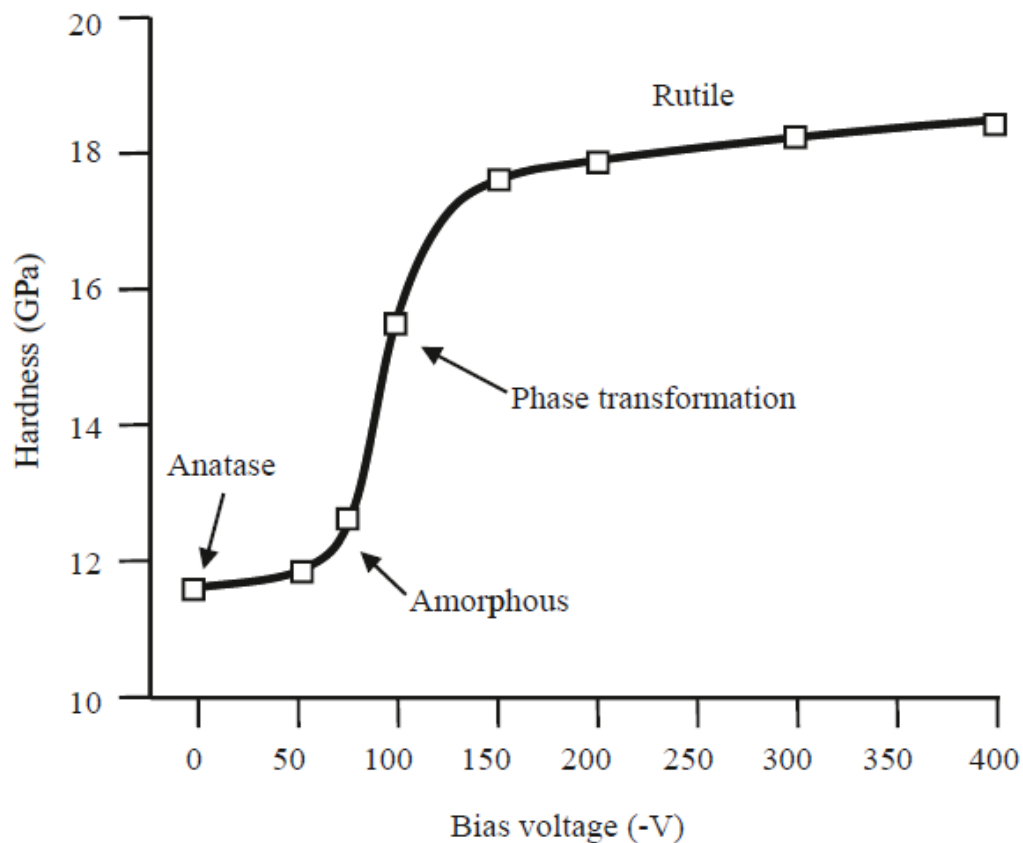


Figura 4.40.- Relación entre la dureza obtenida en el ensayo de nanoindentación en función del voltaje aplicado en la deposición (Morimitsu, Rincón, Yepes, Parra, & Arango, 2014)

4.7.2. Recubrimientos super duros

Uno de los avances más importantes dentro de los recubrimientos son los que se denominan “super duros”. Los valores de dureza de estos recubrimientos pueden alcanzar hasta los 50 GPa o incluso de 105 GPa en capas de TiN/SiN lo cual es un valor muy alto, por encima del diamante (Veprek, 1999) siendo un material nanoestructurado. El problema principal de la medición de este tipo de películas delgadas es que la profundidad de indentación es demasiado reducida, del orden del radio de la punta del penetrador y la rugosidad superficial, además de que suelen tener tensiones residuales que modifican los valores reales de la dureza.

Un caso interesante de estudio es el nitruro de titanio (TiN), durante muchos años ha sido empleado para recubrimiento de herramientas debido a su estabilidad térmica y dureza, aunque en los últimos años ha ido sustituyéndose por otro tipo de materiales y algunos de ellos nanoestructurados. Para el estudio de este tipo de recubrimiento (Meza, 2004):

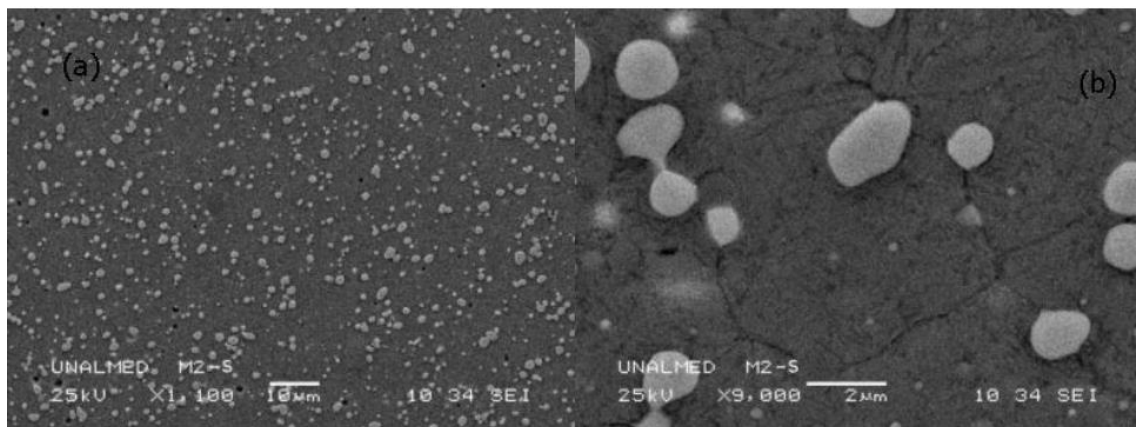


Figura 4.41.- Microestructura para una muestra de acero recubierta con nanogotas de TiN a) 1100x b) 9000x

- **Punta Berkovich**
- Ciclo de carga-descarga con una **F_{\max} de 15mN** con una **h_{\max} de 117nm**, para que el desplazamiento sea mayor a la rugosidad superficial de la muestra (típicamente unos 60 nm) ya que con cargas menores como de 5 nm sería una profundidad máxima de unos 80nm. Con **tiempo** de establecimiento en la carga de **30 s** al igual que en la carga mínima (0,4 mN) con una **velocidad de carga de 1.5 mN/s**

5. Conclusiones

Tal y como se expresaba al principio del trabajo, la nanoindentación es una técnica que no está del todo desarrollada, aunque haya una gran cantidad de artículos que hablen de ella. Sigue habiendo dudas de su precisión, su capacidad para relacionar los datos a nivel macroscópico y la cantidad de factores que hay que tener en cuenta (rugosidad superficial, deriva térmica, vibraciones, calibración de la punta de indentación...)

Sin embargo, como contrapartida puede ser muy útil para distinguir las distintas microestructuras dentro de un material sin necesidad de atacarlos químicamente, realizando una matriz de durezas de una zona representativa de la muestra.

Por otra parte, y más enfocado al análisis de este trabajo, se pueden obtener una serie de conclusiones por cada material, u observaciones a tener en cuenta cuando se ensaye cada uno de ellos:

- Aceros: La nanoindentación de este tipo de materiales es más interesante en el estudio de distintos tipos de microestructuras polifásicas para calcular la proporción de cada una y la H o E de cada una de ellas. Además, también puede ser interesante en soldaduras para asegurar microestructuras que no sean frágiles.
Una característica importante al realizar las nanoindentaciones en aceros es tener cuidado con el ISE ya que tienen cierta tendencia al pile-up.
- Aluminios: Al igual que en los aceros la ductilidad del aluminio hace que haya cierta tendencia al pile-up por lo que hay que tener muy en cuenta la profundidad máxima de indentación para no aumentar el error en la medición. También es interesante su empleo para la distinción de las distintas fases en alguna de sus aleaciones.
- Magnesio: Hay que tener en cuenta su marcada anisotropía por cristalizar en un sistema HCP y por tanto la declinación de los granos influye mucho en cada indentación ya que puede cambiar la tendencia al pile-up al sink-in simplemente por una modificación del plano de deslizamiento o maclado que se esté activando.
- Titanio: Es interesante su investigación en sentido microestructural para distinguir las fases y cada una de sus propiedades.
- Recubrimientos: Hay que tener especial cuidado a la hora de escoger la profundidad de penetración para poder aislar los efectos de sustrato y medir únicamente los del recubrimiento.

Para llevar a cabo cada uno de estos ensayos se ha detallado en el apartado 4. de este trabajo.

6. Líneas futuras

Aunque este trabajo pueda servir como una base para poder realizar el ensayo de nanoindentación a una serie de materiales y ser capaces de obtener unos datos coherentes con lo esperado, siguen quedando algunas líneas en las que se podría seguir avanzando para aumentar el nivel de precisión.

- Tomar una serie más alta de probetas para cada material y proceder con ensayos más rigurosos y específicos en los que se barra un espectro más amplio de fuerza y penetración para de verdad asegurar que son los valores óptimos para cada material.

- Queda todavía un amplio número de materiales de los cuales se pueden clasificar sus parámetros, como puede ser el cemento, los polímeros, otros tipos de recubrimientos...

Bibliografía

- AENOR. (2016). Materiales metálicos. Ensayo de penetración monitorizado para la determinación de la dureza y otros parámetros de los materiales. AENOR.
- Altuna, M., & Gutiérrez, I. (2008). Aplicación de técnicas de nanoindentación y EBSD en aceros con microestructuras complejas. *Revista de metalurgia*.
- Anónimo. (14 de Abril de 2016). *Deposición mediante arco catódico: Wikipedia*. Obtenido de Wikipedia:
https://es.wikipedia.org/wiki/Deposici%C3%B3n_mediante_arco_cat%C3%B3dico
- Anónimo. (25 de Enero de 2018). *Electrodeposición: Wikipedia*. Obtenido de Wikipedia:
<https://es.wikipedia.org/wiki/Electrodeposici%C3%B3n>
- Anónimo. (14 de 12 de 2018). *Espuma metálica: Wikipedia*. Obtenido de Wikipedia:
https://es.wikipedia.org/wiki/Espuma_met%C3%A1lica
- Anónimo. (8 de Abril de 2018). *Fotocatálisis: Wikipedia*. Obtenido de Wikipedia:
<https://es.wikipedia.org/wiki/Fotocat%C3%A1lisis>
- Anónimo. (17 de Marzo de 2018). *Sol-gel: Wikipedia*. Obtenido de Wikipedia:
<https://es.wikipedia.org/wiki/Sol-gel>
- Anónimo. (20 de Abril de 2018). *Wikipedia*. Obtenido de Wikipedia:
<https://es.wikipedia.org/wiki/Anatasa>
- Anónimo. (10 de Noviembre de 2018). *Wikipedia*. Obtenido de Wikipedia:
<https://es.wikipedia.org/wiki/Rutilo>
- ArcelorMittal. (3 de Mayo de 2018). *Automotive Worldwide: ArcelorMittal*. Obtenido de ArcelorMittal Web Site:
https://automotive.arcelormittal.com/saturnus/sheets/A1_ES.pdf
- ARQHYS, R. (2012). *ARQHYS*. Obtenido de Límite elástico:
<https://www.arqhys.com/construccion/limites-elasticos.html>
- Bankinter. (23 de Marzo de 2018). *Blog Bankinter*. Obtenido de
<https://blog.bankinter.com/economia/-/noticia/2018/3/23/produccion-consumo-acero-mundo-graficos>
- Chen, C.-L., Richter, A., & Thomson, R. (2010). Investigation of mechanical properties of intermetallic phases in multi-component Al–Si alloys using hot-stage nanoindentation. *Intermetallics*, 499–508.
- Choi, B.-W., Seo, D.-H., & Jang, J.-i. (2009). A nanoindentation study on the micromechanical characteristics of API X100 pipeline steel. *Met. Mater.Int.*, 373–378.
- Constantinides, G., Chandran, K. R., Ulm, F.-J., & Vliet, K. V. (2006). Grid indentation analysis of composite microstructure. *Materials Science and Engineering A*, 189–202.
- CuriosoAndo. (30 de Noviembre de 2017). *CuriosoAndo*. Obtenido de
<https://curiosoando.com/escala-de-mohs>
- Doerner, M., & Nix, W. (1986). A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials Research*.

- Doran, M. C. (2016). Nanoindentation as a Characterization Tool for Wear Resistance in Stainless Steels. Ohio, E.E.U.U.
- Durst, K., Göken, M., & Vehoff, H. (2004). Finite element study for nanoindentation measurements on two-phase materials. *Journal of Materials Research*, 85-93.
- Feng, G., & Ngan, A. (2002). Effects of Creep and Thermal Drift on Modulus Measurement Using Depth-sensing Indentation. *Journal of Materials Research*, vol. 17, issue 3, pp. 660-668.
- Fischer-Cripps, A. C. (2011). Nanoindentation. Springer.
- Fischer-Cripps, A. (s.f.). The IBIS Handbook of Nanoindentation. En A. Fischer-Cripps, *The IBIS Handbook of Nanoindentation* (pág. 60). Fischer-Cripps Laboratories Pty Ltd.
- Fizanne-Michel, C., M.Cornen, P.Castany, I.Péron, & T.Gloriant. (2014). Determination of hardness and elastic modulus inverse pole figures of a polycrystalline commercially pure titanium by coupling nanoindentation and EBSD techniques. *Materials Science & Engineering A*, 159-162.
- Fragueiro, S. B. (18 de Febrero de 2016). *Sergio Buezo Fraguero: Blogspot*. Obtenido de Blogspot: <http://eayfnesergiobuezofragueiro.blogspot.com/2016/02/introduccion-los-materiales-metalicos.html>
- González, A. P. (23 de Junio de 2014). *Mecapedia*. Obtenido de Universitat Jaume I: http://www.mecapedia.uji.es/criterio_de_von_Mises.htm
- González, A. P. (30 de Noviembre de 2015). *Mecapedia*. Obtenido de Universitat Jaume I: http://www.mecapedia.uji.es/criterio_de_Tresca.htm
- Hong, S., Kim, K., Kim, Y., Hahn, J., Lee, C., & Park, J. (2005). Characterization of elastic moduli of Cu thin films using nanoindentation technique. *Composites Science and Technology*, 1401-1408.
- Králík, V., & Nemecek, J. (2014). Comparison of nanoindentation techniques for local mechanical quantification of aluminum alloy. *Materials Science & Engineering A*, 118-128.
- Liu, K., Ostadhassana, M., Bubacha, B., Linga, K., & Tokhmechia, B. (2018). Statistical grid nanoindentation analysis to estimate macro-mechanical properties of the Bakken Shale. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 181-190.
- Martín, R. S. (Noviembre de 2016). Micromechanics of magnesium and its alloys studied by nanoindentation. *Tesis doctoral*. Madrid.
- Martínez, V., Esteban, V., & López, B. R. (2016). *Ingeniería y ciencia de materiales metálicos*. Madrid: Sección de publicaciones de la ETSII UPM.
- Materiales, G. T. (17 de Junio de 2013). *Glosario Tecnología de Materiales*. Obtenido de <https://glosarios.servidor-alicante.com/tecnologia-materiales/colabilidad>
- Melcón, J. (2015). Caracterización Microestructural de Fundiciones Blancas Aleadas Tipo Ni-hard.

- Meza, J. M. (2004). Técnicas De Indentación Aplicadas Al Estudio De Propiedades Mecánicas De Recubrimientos Cerámicos De Nitruro De Titanio. Medellín, Colombia.
- Mori, T., & Tanaka, K. (1973). Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica*, 571-574.
- Morimitsu, L. C., Rincón, D. E., Yepes, J. D., Parra, E. R., & Arango, P. J. (2014). Producción de películas delgadas de TiO₂ obtenidas por la técnica de arco catódico. *Scientia et Technica Año XIX*, 84-88.
- Nohava, J., Hausild, P., Randall, N. X., & Favaro, G. (2010). Grid nanoindentation on multiphase materials for mapping the mechanical properties of complex microstructures. *Metrology in Modern Context*.
- Oila, A., & Bull, S. (2003). Nanoindentation testing of gear steels. *Zeitschrift für Metallkunde*.
- Okamoto, H., Schlesinger, M. E., & Mueller, E. M. (1992). *ASM Handbook Vol.3*. ASM International.
- Oliver, W., & Pharr, G. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Materials Research Society*.
- Oñoro, J. (2017). Metalurgia Física. *Transformaciones de fase*. Madrid.
- Oñoro, J. (2018). Titanio. Obtención, características y propiedades. *Apuntes*.
- Oñoro, J. (s.f.). Apuntes de Tecnología de Materiales.
- Perriot, A., & Barthel, E. (2003). Elastic contact to a coated half-space: Effective elastic modulus and real penetration. *Cambridge University Press*.
- Pham, T.-H., & Kim, S.-E. (2015). Nanoindentation for investigation of microstructural compositions in SM490 steel weld zone. *Journal of Constructional Steel Research*, 40-47.
- Pham, T.-H., Kim, J. J., & Kim, S.-E. (2014). Estimation of microstructural compositions in the weld zone of structural steel using nanoindentation. *Journal of Constructional Steel Research*, 121-128.
- Salazar, J. G., Ureña, A., & Beneite, I. (1998). Recubrimiento de cobre sobre Al₂O₃ mediante reducción autocatalítica. *Revista de Metalurgia de Madrid*, 89-92.
- Selectra. (2 de Febrero de 2019). *Tarifa Luz Horaria*. Obtenido de <https://tarifaluzhora.es/>
- SHIMADZU. (s.f.). *Scribd*. Obtenido de <https://es.scribd.com/document/235706458/C227-E024-DUH-211-211S-HDT-PM-BF-pdf>
- SHIMADZU, S. C. (s.f.). SHIMADZU Dynamic Ultra-micro Hardness Tester DUH-211/ DUH-211S Instruction Manual.
- Shin, J., Kim, S., Ha, T., Oh, K., Choi, I., & Hanb, H. (2013). Nanoindentation study for deformation twinning of magnesium single crystal. *Scripta Materialia*, 483-486.

- Sorelli, L., Constantinides, G., Ulm, F.-J., & Toutlemonde, F. (2008). The nano-mechanical signature of Ultra High Performance Concrete by statistical nanoindentation techniques. *Cement and Concrete Research*, 1447-1456.
- Triwiyanto, A., Hussain, P., & Ismail, M. C. (2013). Microstructure and nanoindentation characterization of low temperature hybrid treated layer on austenitic stainless steel. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*.
- Universidad Complutense de Madrid. (s.f.). *Proyecto de innovación atlas metalográfico: UCM*. Obtenido de UCM: <https://www.ucm.es/atlasmetalografico/x31>
- Ureña, A., Rams, J., Campo, M., & Sánchez, M. (2005). Aplicación de la nanoindentación para la determinación de las propiedades mecánicas interfaciales en materiales compuestos de matriz de aluminio. *Revista metalúrgica de Madrid*, 395-400.
- Veprek, S. (1999). The search for novel, superhard materials. *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 5, 2401–2420.
- Wikipedia. (Junio de 2016). *Berkovich Tip*. Recuperado el 23 de Septiembre de 2018, de Wikipedia: https://en.wikipedia.org/wiki/Berkovich_tip
- Wikipedia. (Mayo de 2018). *Ensayo Vickers*. Recuperado el 23 de Septiembre de 2018, de Wikipedia: https://es.wikipedia.org/wiki/Dureza_Vickers
- Zambrano, J., Rodríguez, E., & Pereira, J. C. (2009). Caracterización de muestras planas de acero inoxidable austenítico 316L mediante espectroscopía ultrasónica. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 133-146.
- Zhang, L., Ohmura, T., & Tsuzaki, K. (2012). Application of Nanoindentation Technique in Martensitic Structures. En J. Nemecek, *Nanoindentation in Materials Science*. Praga: IntechOpen.

Glosario

700HMV: Bloque estándar que se emplea para calibrar en la escala de durezas Vickers (SHIMADZU)

BK7: Bloque estándar de cristal empleado para obtener los datos para las correcciones del área proyectada (SHIMADZU)

Acero: Aleación de base hierro con carbono forjable, es decir, que al aumentar la temperatura aparece una única fase austenítica que permite su deformación por ser dúctil (Martínez, Esteban, & López, 2016)

Austenita: Constituyente del diagrama Fe-Fe₃C de átomos de Fe en una red FCC donde se disuelve hasta un 2.1% de C (Martínez, Esteban, & López, 2016)

Colabilidad: Es la capacidad de un metal fundido para producir piezas fundidas completas y sin defectos. Para que un metal sea colable debe poseer gran fluidez para poder llenar completamente el molde. Los metales más fusibles y colables son la fundición de hierro, de bronce, de latón y de aleaciones ligeras. (Materiales, 2013)

Criterio de Tresca: “es un criterio de resistencia estática, aplicado a materiales dúctiles, según el cual, el material no presenta fluencia en el punto analizado siempre que la tensión tangencial máxima en dicho punto no supere la tensión tangencial máxima existente en el ensayo de tracción cuando el material empieza a fluir “ (González, 2015)

Criterio de Von Mises: “también llamado criterio de la máxima energía de distorsión, es un criterio de resistencia estática, aplicado a materiales dúctiles, según el cual, el material no fluirá en el punto analizado siempre que la energía de distorsión por unidad de volumen en el punto no supere la energía de distorsión por unidad de volumen que se da en el momento de la fluencia en el ensayo de tracción.” (González, 2014)

Deposición por arco catódico: “es una técnica de deposición física de vapor en la cual se utiliza un arco eléctrico para vaporizar material de un cátodo. El material vaporizado luego se condensa en un sustrato, formando una película delgada. La técnica se puede utilizar para depositar films metálicos, cerámicos, y compuestos.” (Anónimo, Deposición mediante arco catódico: Wikipedia, 2016)

Dislocación: es una imperfección lineal de la estructura cristalina donde hay una fila de más en la secuencia de apilamiento en la estructura (Oñoro, Metalurgia Física, 2017)

Electrodeposición: “es un tratamiento electroquímico donde se apegan los cationes metálicos contenidos en una solución acuosa para ser sedimentados sobre un objeto conductor creando una capa. El tratamiento utiliza una corriente eléctrica para reducir sobre la extensión del cátodo los cationes contenidos en una solución acuosa. Al ser reducidos los cationes precipitan sobre la extensión creando una película fina.” (Anónimo, Electrodeposición: Wikipedia, 2018)

Ferrita: Constituyente del diagrama Fe-Fe₃C de átomos de Fe distribuidos en una red BCC donde se puede disolver hasta un 0.022% de C. (Martínez, Esteban, & López, 2016)

Fotocatálisis: “hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato.” (Anónimo, Fotocatálisis: Wikipedia, 2018)

Fundición: Aleación base hierro con carbono que no es forjable. (Martínez, Esteban, & López, 2016)

Límite elástico (Y): Tensión máxima que puede sufrir un material sin sufrir deformaciones permanentes (ARQHYS, 2012). Hay varias maneras de definir este límite elástico, la más habitual es el $R_{p0.2}$ que es la tensión para la cual el material tiene una deformación del 0.2%

Pile-up: Efecto que se produce en los bordes de la indentación en el que el material queda apilado, elevando la superficie entorno a la huella y por tanto falseando el valor de la profundidad del círculo de contacto (h_c) (Fischer-Cripps A.)

Prensado isostático en caliente (HIP): Es un método de prensado en la metalurgia de polvos en el que la presión se aplica en todas las direcciones en un molde flexible, llevado a cabo a alta presión y temperatura. (Oñoro, Apuntes de Tecnología de Materiales)

Punta Knoop: Es una pirámide de base cuadrangular, por lo que tiene 4 caras exceptuando la base, con ángulos diferentes entre las caras, dejando huellas estrechas como se indica en la figura a.-. Este tipo de indentación es indicado para materiales frágiles.

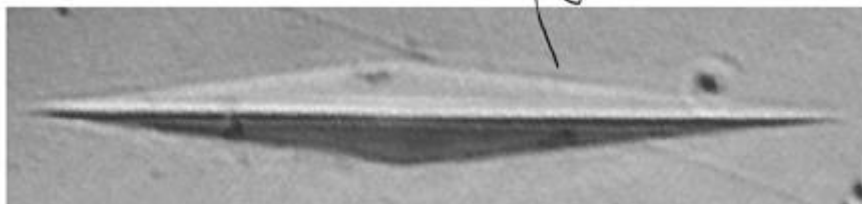


Figura a.- Huella dejada por un indentador Knoop (Fischer-Cripps A. C., 2011)

Punta Vickers: Es una pirámide triangular de un ángulo base de 136° (Wikipedia, Ensayo Vickers, 2018)

Reducción autocatalítica (*electroless*): “El sustrato se sumerge en una disolución compuesta por una sal del metal a depositar, un reductor y un complejante que transcurre a través de un mecanismo electroquímico donde se dan simultáneamente, sobre la superficie del sustrato, las reacciones de deposición del metal y oxidación del reductor, de acuerdo con la teoría del potencial mixto.” (Salazar, Ureña, & Beneite, 1998)

Revenido: Es un tratamiento térmico que se somete al acero tras el temple a un calentamiento para modificar las propiedades mecánicas, llegar a un equilibrio entre resistencia y tenacidad. (Martínez, Esteban, & López, 2016)

Sink-in: Efecto que se produce en los bordes de la indentación, opuesto al Pile-up, de manera que se crea una depresión entorno a la huella, modificando también el valor de la profundidad del círculo de contacto (h_c) (Fischer-Cripps A.)

Soldadura: “es el procedimiento por el cual se unen dos o más piezas por aplicación de calor, presión o ambos, de forma que se obtenga una continuidad de la materia para la transmisión de esfuerzos”. (Oñoro, Apuntes de Tecnología de Materiales)

Sol-gel: “es un método de producción de materiales sólidos a partir de moléculas pequeñas. Este método es usado para la fabricación de óxidos metálicos, especialmente de silicio y titanio. El proceso implica la conversión de monómeros en una solución

coloidal (sol) que actúa como precursor de una red integrada (o gel) de partículas discretas o polímeros reticulados. Los precursores típicos son alcóxidos.” (Anónimo, Sol-gel: Wikipedia, 2018)