

Medición del módulo de elasticidad en materiales de ingeniería utilizando la técnica de indentación instrumentada y de ultrasonido^(*)

J.M. Meza^{*}, E. E. Franco^{**}, M. C. M. Farias^{***}, F. Buiocchi^{**}, R. M. Souza^{***} y J. Cruz^{*}

Resumen

Dos de las técnicas empleadas, actualmente, para la medición del módulo de elasticidad de los materiales son la de ultrasonido y la de indentación instrumentada. En este artículo se exponen y discuten los principios fundamentales y las limitaciones de estas técnicas. También, se documentan los grandes avances que ha sufrido la técnica de indentación instrumentada en años recientes. Además, se llevó a cabo un estudio experimental en una amplia gama de materiales cerámicos, metálicos monocristalinos, policristalinos, amorfos y compuestos. Los resultados muestran gran concordancia entre los valores obtenidos por la técnica de ultrasonido y los descritos en la literatura. Sin embargo, para algunas muestras de tamaño pequeño y monocristalinas no fue posible medir su módulo de elasticidad mediante ultrasonido. Por otra parte, la técnica de indentación instrumentada estima razonablemente los valores del módulo de elasticidad, particularmente en materiales amorfos, mientras que en algunas aleaciones policristalinas se obtuvo una mayor desviación frente a los valores medidos por ultrasonido.

Palabras clave

Propiedades mecánicas. Ultrasonidos. Nanoindentación. Indentación instrumentada. Coeficiente de Poisson. Módulo de elasticidad.

Using the ultrasound and instrumented indentation techniques to measure the elastic modulus of engineering materials

Abstract

Currently, the acoustic and nanoindentation techniques are two of the most used techniques for material elastic modulus measurement. In this article fundamental principles and limitations of both techniques are shown and discussed. Last advances in nanoindentation technique are also reviewed. An experimental study in ceramic, metallic, composite and single crystals was also done. Results shown that ultrasonic technique is capable to provide results in agreement with those reported in literature. However, ultrasonic technique does not allow measuring the elastic modulus of some small samples and single crystals. On the other hand, the nanoindentation technique estimates the elastic modulus values in reasonable agreement with those measured by acoustic methods, particularly in amorphous materials, while in some polycrystalline materials some deviation from expected values was obtained.

Keywords

Mechanical properties. Nanoindentation. Ultrasound. Poisson's ratio. Elastic modulus.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, diversas áreas de la física y de la ingeniería están enfocadas en el desarrollo y aplicación de la nanotecnología, la cual se caracteriza por utilizar componentes, materiales o fases con volúmenes en el orden de micrómetros cúbicos. Grandes retos

han sido superados y otros esperan ser resueltos. Por ejemplo, se ha probado que el comportamiento mecánico de las componentes cambia cuando se reduce su volumen, al mismo tiempo que la medición de propiedades físicas y mecánicas se torna mucho más complicada en volúmenes pequeños^[1]. Éste es el caso del módulo de elasticidad, cuyo conocimiento es

(*) Trabajo recibido el día 2 de Enero de 2007 y aceptado en su forma final el día 7 de Mayo de 2007.

* Grupo de Investigación en Nuevos Materiales, Universidad Pontificia Bolivariana, Circular 1 No 70-01, Medellín, Antioquia, Colombia.

** Laboratório de Ultra-som, Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2231, CEP 05508-900, São Paulo, SP, Brasil.

*** Laboratório de Fenômenos de Superfície, Departamento de Engenharia Mecânica e de Sistemas Mecânicos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2231, CEP 05508-900, São Paulo, SP, Brasil.

indispensable para poder diseñar cualquier elemento mecánico sometido a esfuerzos como, por ejemplo, los dispositivos microelectrónicos y los MEMS (micro electromecanismos). Este artículo muestra los fundamentos teóricos y hace un estudio experimental de dos de las tecnologías utilizadas para la medición del módulo de elasticidad: la técnica acústica y la de indentación instrumentada, que además de complementarse, son útiles tanto para componentes convencionales, como elementos o piezas de pequeños volúmenes.

2. FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE MEDICIÓN

2.1. Indentación instrumentada

Generalmente, la dureza de un material se define como el cociente entre la carga máxima, P_m , y el área proyectada de la huella, A_p , generada en la superficie, como lo indica la ecuación siguiente:

$$H = \frac{P_m}{A_p} \quad (1)$$

El área de la huella, convencionalmente se mide después de la descarga ($A_p = A_{cu}$), por medio de alguna técnica de microscopía. Generalmente, el área A_{cu} es diferente al área de contacto durante la carga máxima ($A_p = A_c$) debido a las recuperaciones elásticas que sufre el material.

Sin embargo, cuando la carga aplicada es muy baja o el material es muy duro, la huella dejada es pequeña para ser fotografiada por microscopía óptica. Existen técnicas como las microscopías electrónicas de barrido y de transmisión, así como la de fuerza atómica que permiten resolver este problema. Sin embargo, estas técnicas suponen generalmente una elevada inversión de tiempo y dinero. Por esta razón, se desarrollaron los ensayos de dureza instrumentados, mediante los cuales es posible determinar la dureza sin necesidad de medir el área de la huella.

El ensayo de indentación instrumentada es una técnica utilizada para medir propiedades mecánicas de películas delgadas, materiales con superficies modificadas y fases de tamaño nanométrico^[2 y 3]. La técnica consiste en presionar un cuerpo rígido (indentador) sobre la superficie de una probeta, controlando simultáneamente la fuerza aplicada y la profundidad de penetración del indentador.

Las dos propiedades mecánicas medidas con mayor frecuencia utilizando la técnica de indentación instrumentada son el módulo de elasticidad, E , y la

dureza, H . Estas propiedades se obtienen a partir de un ciclo completo de carga y descarga. En la figura 1, se muestran esquemáticamente el perfil de una huella y la curva típica resultantes de este tipo de ensayo, donde se identifican los parámetros utilizados en el análisis^[2]: h_m es la profundidad máxima, h_f la profundidad final de la huella o profundidad residual, s_u es la tangente a la curva de descarga (rigidez de contacto) y h_c la profundidad de contacto que se obtiene durante la aplicación de la carga máxima^[2]. Es importante notar que, inmediatamente después de

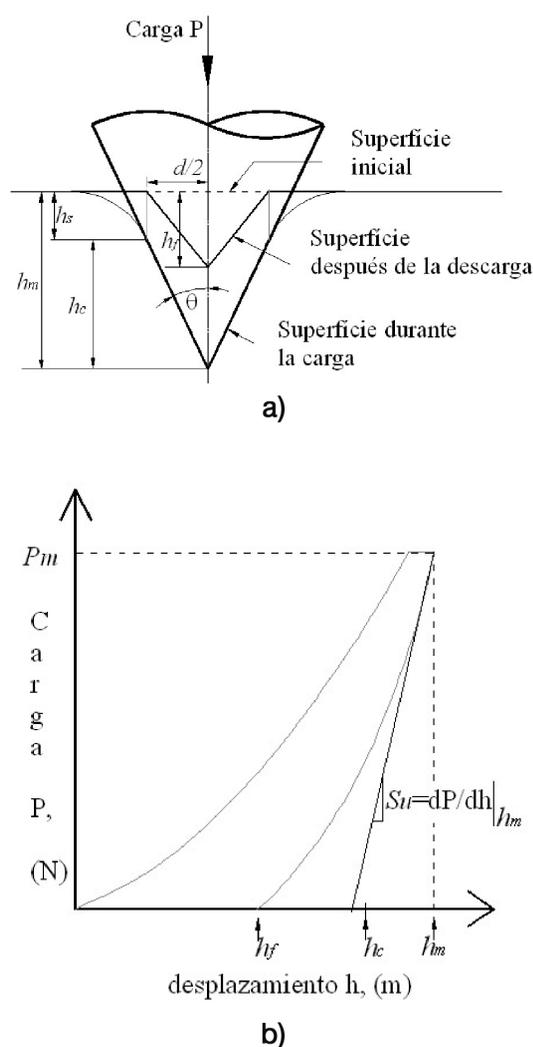


Figura 1. Representación esquemática del perfil de una huella (a) y curva de carga-desplazamiento (b) resultantes de un ensayo de indentación^[2].

Figure 1. Schematic representation of the impression during load and the impression left after unload, during a nanoindentation test. (b) Schematic representation of indentation load-displacement data^[2].

producida la descarga, en ausencia de efectos de flujo plástico en el tiempo (*creep*) y de plasticidad revertida, el material se recupera de manera elástica^[4]. De esta manera, las ecuaciones de la teoría de elasticidad para contacto elástico pueden ser aplicadas al proceso de descarga.

Se pueden utilizar diferentes geometrías de indentadores; entre las más comunes están la esférica, Berkovich y Vickers. Las dos últimas geometrías son pirámides de tres y cuatro lados respectivamente y pueden modelarse como un cono con un semi-ángulo de 70,3°^[5], pues ambos producen una huella en la que la relación entre el área de contacto y la profundidad de penetración es idéntica.

El método más utilizado para determinar la dureza y el módulo de elasticidad, en el caso de indentadores tipo pirámide modeladas como un cono, es el de Oliver y Pharr (O&P)^[2 y 6], el cual se basa en las ideas iniciales de Doerner y Nix^[3] y se define por las siguientes ecuaciones:

$$h_c = h_m - \varepsilon \frac{P_m}{S_u} \quad (2)$$

$$A_c = f(h_c) \quad (3)$$

$$H = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S_u}{\sqrt{A_c}} \quad (4)$$

En estas ecuaciones, tanto β ^[7] como ε ^[8] son constantes que dependen de la geometría del indentador y, ligeramente, de las propiedades del material indentado; β , además, corrige la falta de simetría de los indentadores tipo pirámide con respecto al modelo cónico ideal^[7, 9 y 10]. En el caso de un indentador Vickers, los valores comúnmente aceptados para β y ε son 1,012 y 0,75, respectivamente^[2].

El área proyectada de la huella (A_c) se puede estimar por medio de la función empírica $A_c = f(h_c)$, conocida como función de área o geometría del indentador, (Ec. (3)), que relaciona el área de la sección transversal del indentador con la altura de contacto y que, en el caso de un indentador Vickers perfecto, tiene la siguiente forma:

$$A_c = 24,5 h_c^2 \quad (5)$$

E_r es el módulo reducido que tiene en cuenta las deformaciones elásticas sufridas por el indentador y el material. E_r se calcula según la siguiente expresión:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (6)$$

siendo, E y ν el módulo de elasticidad y el coeficiente de Poisson del material, respectivamente, y E_i y ν_i los mismos parámetros del indentador.

El método de O&P se inicia con el ajuste de más de un 50 % de los primeros datos de la curva de descarga a la ecuación:

$$P = K (h - h_f)^m \quad (7)$$

donde, K y m son constantes empíricas determinadas en el ajuste juntamente con la profundidad residual, h_f . La rigidez de contacto se determina derivando la ecuación 7 para la profundidad de penetración máxima, $h = h_m$, es decir:

$$S_u = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h=h_m} = Km(h - h_f)^{m-1} \quad (8)$$

Al sustituir este valor en la ecuación (2), se obtiene la altura de contacto, h_c , y sustituyendo este valor en la ecuación (5) se obtiene el área de contacto y, por tanto, el módulo reducido de elasticidad y la dureza a través de las ecuaciones (4) y (1) y, finalmente, el módulo de elasticidad mediante la ecuación (6).

Sin embargo, como se ilustra en la figura 2, los indentadores nunca son perfectos o ideales.

Típicamente, los errores en el ángulo de corte son pequeños. A pesar de ello, la punta del indentador

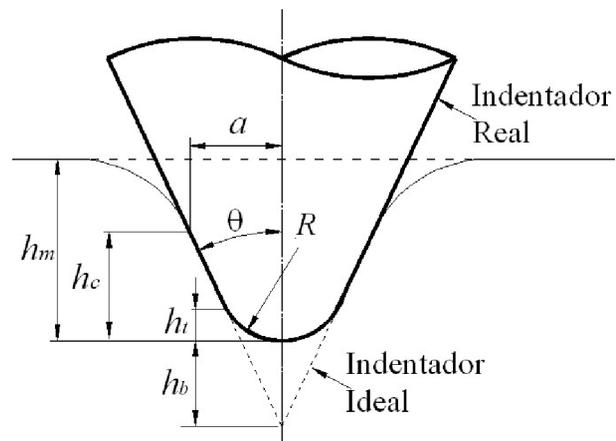


Figura 2. Esquema de un indentador ideal (perfecto) y uno real.

Figure 2. Schematic representation of a real indenter cone shaped and a perfect one.

siempre presenta un cierto nivel de esfericidad (la punta es roma en su extremo). Esas imperfecciones hacen que la función de área, ecuación (5), se deba modificar de la siguiente manera^[9]:

$$A_c = 24.5(h_c + h_b)^2 \quad (9)$$

y pueda ser generalizada para mejorar su precisión, en particular, a profundidades pequeñas^[2]:

$$A_c = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_4 h_c^{1/8} + \dots + C_9 h_c^{1/128} \quad (10)$$

La función de área del indentador real, ecuaciones (9) o (10), puede obtenerse mediante un proceso que será detallado más adelante, en la sección 2.1.1.

Es importante tener en cuenta que el método propuesto por Oliver y Pharr^[2] para la extracción de propiedades mecánicas a partir de la técnica de indentación instrumentada es sólo válido cuando el material en estudio es completamente elástico; es decir, cuando la curva de descarga no presenta plasticidad revertida o flujo en el tiempo (*creep*), comportamiento que es bastante usual en materiales utilizados en ingeniería. Sin embargo, se deben tener otros cuidados en el uso del método de Oliver y Pharr: particularmente, cuando el material en estudio no posee capacidad de endurecerse y la relación entre el módulo de elasticidad y el límite de fluencia es alta ($E/Y > 0.1$), pues en este caso el material es propenso a sufrir apilamiento (*pile-up*) durante el contacto^[11]. La figura 3 a) ilustra una huella conocida como “huella en forma de barril” típica de materiales en los que se produce apilamiento. En este caso, se debe notar que la altura de contacto, h_c , resultará mayor que la altura máxima (comparar figuras 2 y 3) y, por lo tanto, el método de Oliver y Pharr no producirá buenos resultados. Por otra parte, cuando no hay apilamiento la huella suele ser como se ilustra en la figura 3 b) y se conoce como “huella tipo alfiler”.

2.1.1. Corrección de los datos de indentación y obtención de la función de área

Es importante destacar que, previamente al cálculo de las propiedades deseadas, se debe realizar una serie de correcciones a los datos de carga y profundidad de penetración. Las correcciones más importantes son: profundidad inicial de contacto, oscilación térmica del conjunto máquina-probeta (*termal drift, TD*) y rigidez de la máquina, cuyo inverso es conocido como flexibilidad de la máquina (*machine compliance*)^[2, 3, 6, 10 y 12-14].

A pesar de que los equipos de indentación instrumentada son capaces de aplicar cargas a niveles muy bajos durante la etapa de aproximación del indentador

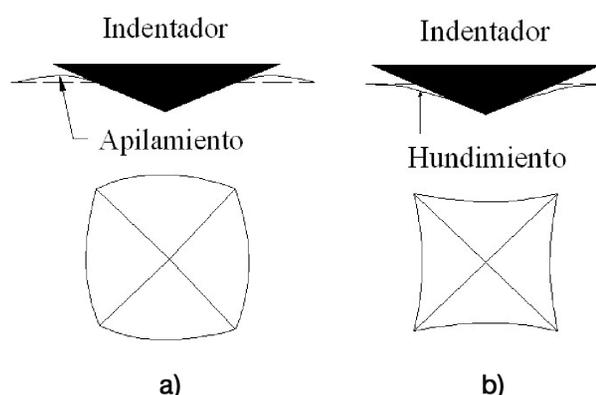


Figura 3. Patrones de deformación elastoplástica por contacto: (a) Apilamiento: materiales rígido-plásticos con huella en forma de barril típica de materiales con relaciones E/H altas e índice de endurecimiento igual a cero, (b) Hundimiento: materiales elasto-plásticos ideales con huella en forma de alfiler típica de materiales con relaciones E/H bajas e índice de endurecimiento mayor a cero.

Figure 3. Elasto-plastic contact patterns. a) rigid-plastic behavior corresponding to high E/H ratios and zero hardening index materials (barrel shaped imprints), b) Ideal elasto-plastic behavior corresponding to low E/H ratios and non zero hardening index materials (pincushion shaped imprint).

a la superficie de la probeta, siempre existirá una pequeña penetración inicial (h_0) la cual debe ser descontada de los datos adquiridos. Una de las técnicas comunes para la corrección de la profundidad inicial consiste en ajustar la curva de carga (h_i vs. P_i) a un polinomio de grado dos, utilizando el 10 % de los datos con respecto a la carga máxima. El valor de intersección de este polinomio con el eje h , corresponde a h_0 ^[13]. La corrección se realiza mediante la ecuación (11):

$$h_{icorr} = h_i - h_0 \quad (11)$$

El método más utilizado para corregir la oscilación térmica del conjunto máquina-probeta es la adición de un período de mantenimiento al 10 % de la carga máxima, posterior al de descarga, en el que se supone que los desplazamientos del indentador son producto de la expansión o dilatación térmica de la probeta y/o del conjunto máquina-probeta. La oscilación térmica se define como la pendiente de la recta del desplazamiento del indentador (h_i) en función del tiempo (t_i), la cual se substituye en la ecuación (12) para la corrección de los datos de indentación:

$$h^* = h_{icorr} + TD \times t_i \quad (12)$$

La determinación de la flexibilidad de la máquina, C_f , permite determinar la parte del desplazamiento total h_{total} que es afectada por el equipo de ensayo y realizar las debidas correcciones. Para determinar C_f se asume que la probeta y la máquina se comportan como dos resortes en serie cuyas flexibilidades son aditivas^[2 y 3], o sea:

$$C_T = C_f + C_m \quad (13)$$

donde, C_m es la flexibilidad del contacto indentador-muestra. Como C_T es el inverso de la rigidez total (S_T) y C_m es el inverso de la rigidez de contacto (S_u) se pueden combinar las ecuaciones (4) y (13) y obtener:

$$C_T = C_f + \frac{\beta\sqrt{\pi}}{2E_r\sqrt{A_c}} \quad (14)$$

Si las indentaciones se realizan sobre un material estándar como lo es, por ejemplo, la sílice amorfa o el zafiro, y se asume que la dureza del material indentado es constante se obtiene^[6 y 14]:

$$C_T = C_f + \frac{\sqrt{\pi}}{2BE_r} \sqrt{\frac{H}{P_m}} \quad (15)$$

El gráfico de C_T en función de $1/\sqrt{P_m}$ es una línea recta cuya intersección es el valor de la flexibilidad de la máquina. Este valor de C_f permite realizar la corrección de los datos de desplazamiento, en cualquier otro material, de acuerdo con la ecuación (16):

$$h_{real} = h^* - PC_f \quad (16)$$

Finalmente la ecuación (14) se puede reescribir de la siguiente forma:

$$A_c = \frac{\pi}{4\beta^2 E_r^2 (C_T - C_f)^2} \quad (17)$$

Si se conoce el módulo de elasticidad, E , del material indentado y el del indentador que típicamente es de diamante, entonces la ecuación (17) permite el cálculo del área de contacto. El método original de O&P^[2] para la determinación de la función de área y de la flexibilidad de la máquina, permitía acceder a éstas sin conocer el módulo de elasticidad del material indentado, pero el proceso iterativo necesario para tal fin resulta complejo.

Si se realiza una serie de indentaciones a diferentes niveles de carga sobre un material estándar del

que se conozca el módulo de elasticidad, entonces se tiene una serie de datos de h_c y A_c . Estos datos ajustados a las ecuaciones (9) ó (10) mediante algún método de mínimos cuadrados no lineal, producen la función de área del indentador real, que permitirá la evaluación del área de contacto en cualquier otro material.

En la literatura^[9, 10 y 15] se encuentran algunas consideraciones adicionales sobre variaciones de la función de área y flexibilidad de la máquina, de acuerdo con el material indentado y la geometría del indentador.

2.2. Ultrasonido

En el interior de un sólido isotrópico se pueden propagar dos tipos de ondas acústicas: longitudinales o de presión y transversales. La onda longitudinal es una perturbación ocasionada por una tensión normal, donde el desplazamiento de las partículas del material ocurre en la misma dirección de propagación de la perturbación. Las ondas transversales son ocasionadas por tensiones de cizallamiento y el desplazamiento de las partículas ocurre en el plano perpendicular a la propagación^[16]. La ecuación general del movimiento de una partícula de material perfectamente elástico (que cumple la ley de Hooke), de tamaño infinitesimal y para desplazamientos de primer orden está dada por la ecuación (18):

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (18)$$

donde, t es el tiempo, u es el desplazamiento de la partícula, x la dirección de propagación de la onda, ρ la densidad del material y c es la constante elástica.

En el caso de excitación armónica, la ecuación (18) tiene soluciones de la forma $u_x = u_0 e^{j(\omega t + kx)}$, donde K es el número de onda y ω la frecuencia angular. La velocidad de propagación de la onda longitudinal (V_l) está dada por la ecuación (19):

$$V_l = \frac{\omega}{K_l} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (19)$$

y la velocidad de la onda transversal (V_t) por:

$$V_t = \frac{\omega}{K_t} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{\rho}} \quad (20)$$

donde C_{11} y C_{12} son las constantes independientes de la matriz de rigidez, en notación simplificada, para un

material isotrópico^[17]. Esas dos constantes son representadas en la literatura de diferentes maneras, la más común de ellas es mediante el módulo de elasticidad, E , y el coeficiente de Poisson, ν , relacionados con las constantes de la matriz de rigidez y la velocidad de las ondas mediante las ecuaciones (21) y (22)^[16]:

$$E = \frac{C_{12}^2}{C_{11} - C_{12}} = \rho \frac{v_l^2 - 2v_t^2}{(v_l / v_t)^2 - 1} \quad (21)$$

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} - C_{12}} = \frac{v_l^2 - 2v_t^2}{v_l^2 - v_t^2} \quad (22)$$

Por lo tanto, el comportamiento elástico del material isotrópico puede determinarse midiendo la velocidad de propagación de las ondas longitudinal y transversal. Como, en general, la rigidez de un material a cizallamiento es menor que a compresión, la velocidad de la onda transversal es menor que la velocidad de la onda longitudinal. En la mayoría de los metales la velocidad de la onda transversal es aproximadamente la mitad de la longitudinal.

2.2.1. Determinación experimental de la velocidad de propagación de las ondas

En la figura 4 se muestra un esquema del montaje típico utilizado para la medición del módulo de elasticidad y el coeficiente de Poisson. La técnica usa dos transductores de ondas longitudinales dispuestos coaxialmente e inmersos en agua; uno, funciona como transmisor y, el otro, como receptor. La muestra de espesor, d , se coloca entre los transductores y comparando el tiempo que transcurre entre las ondas, en los casos con y sin muestra, se obtiene la velocidad de propagación dentro del material.

En el caso en que la incidencia de la onda sobre la muestra sea normal, una parte de la onda longitudinal que viaja en el agua es reflejada y la otra atraviesa la muestra y llega hasta el receptor; cuando la incidencia es oblicua, se produce el fenómeno denominado conversión de modo, que consiste en que una parte de la onda longitudinal se convierte en transversal y si el ángulo de incidencia es mayor que un valor determinado, llamado ángulo crítico, θ_c , dentro de la muestra solamente se propaga onda transversal. Esa onda transversal se convierte nuevamente en longitudinal en la superficie opuesta de la muestra y se propaga en el agua hasta llegar al receptor. El valor del ángulo crítico puede ser estimado por medio de la ley de Snell. De esa forma, la conversión de modo hace posible la medición de la velocidad de

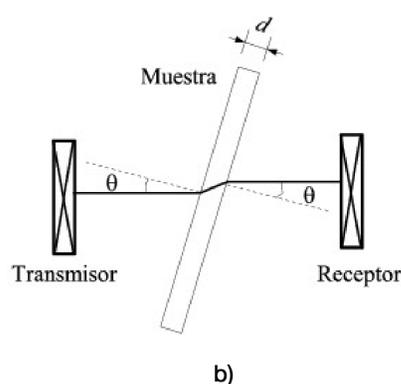
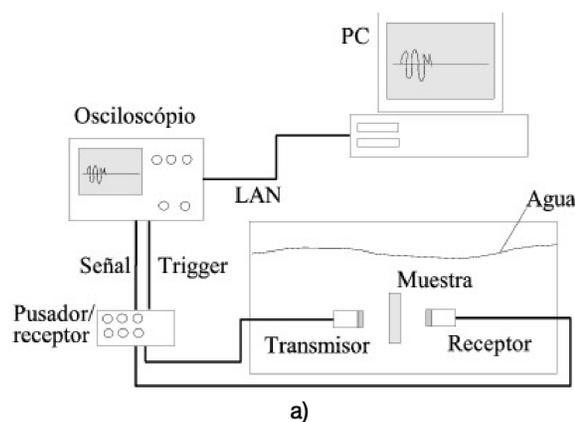


Figura 4. a). Esquema del montaje experimental utilizado para la medición del módulo de elasticidad y el coeficiente de Poisson, **b)** geometría usada en las ecuaciones (23) y (24)

Figure 4. a). Schematic representation of the experimental setup for the measurement of the elastic modulus and the Poisson's ratio, **b)** Geometry used in equations (23) and (24).

propagación de los dos tipos de onda. En el trabajo de Franco *et al.*^[18] se encuentra un estudio más detallado del fenómeno.

En la figura 5 se muestra un esquema de tres ondas típicas obtenidas en ensayos de ultrasonido: la onda longitudinal viajando en el fluido (generalmente, agua), la onda longitudinal obtenida al interponer la muestra perpendicularmente a los sensores (incidencia normal $\theta=0$) y la onda transversal que se propaga en la muestra al ser rotada hasta un ángulo mayor al primer ángulo crítico (incidencia oblicua $\theta \geq \theta_c$).

Si t_1 y t_2 son los tiempos de tránsito de las ondas en los casos con y sin muestra, respectivamente, a partir de la geometría mostrada en la figura 4 b), para incidencia normal ($\theta=0$), la velocidad de la onda longitudinal es dada por^[19]:

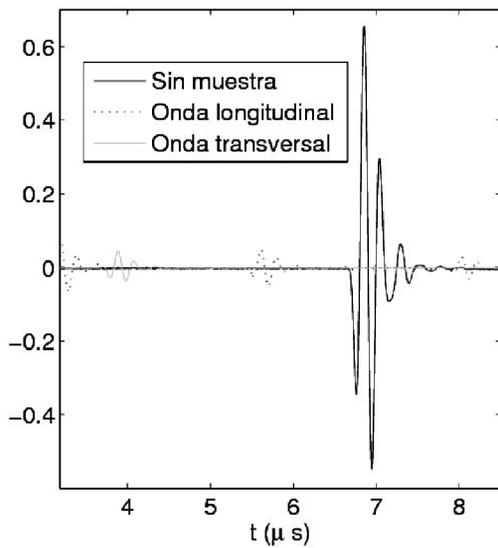


Figura 5. Esquema mostrando las tres ondas obtenidas en un ensayo típico por ultrasonido

Figure 5. Schematic representation of typically obtained waves in an ultrasound test.

$$V_t = \frac{V_a}{1 + \frac{(t_1 - t_2) V_a}{d}} \quad (23)$$

donde, V_a es la velocidad de propagación en el agua y d el espesor de la muestra. En el caso de la onda transversal, la muestra es rotada hasta un valor mayor al ángulo crítico, en ese caso, la velocidad está dada por:

$$V_t = \frac{V_a}{\sin^2 \theta + \left[\frac{(t_1 - t_2) V_a}{d} \right] + \cos \theta} \quad \text{para } \theta > \theta_c \quad (24)$$

Para materiales con poca atenuación acústica, el tiempo de atraso entre las ondas se calcula en el dominio del tiempo usando la función de correlación que proporciona excelente precisión^[16]. Dadas las señales $a(t)$ y $b(t)$, la función de correlación está dada por:

$$R_{ab}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} a(t)b(t+\tau)dt \quad (25)$$

si las señales $a(t)$ y $b(t)$ se adquieren dentro de ventanas temporales que comienzan en los tiempos t_a y t_b , respectivamente, y la función de correlación tiene valor máximo en un tiempo $\tau_{max} = \tau_m$, entonces, el atraso temporal entre las dos señales es:

$$t_2 - t_1 = t_b - t_a + t_m \quad (26)$$

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Preparación de las probetas

En la tabla I se presentan los valores de módulo de elasticidad y coeficiente de Poisson de los materiales utilizados en esta investigación, encontrados en la literatura. Las probetas empleadas tienen una geometría cilíndrica o cuadrada, con un área máxima de 5 cm y un espesor entre 0.8 mm y 7 mm.

Todas las aleaciones metálicas se prepararon mediante pulido metalográfico estándar, a excepción de la aleación de aluminio 1100, que fue desbastada con lija #1200, sometida a recocido durante 1 h a 400 °C y, luego, pulida, en pasos sucesivos de 12 μm, 6 μm y 1 μm por 12 h cada uno y acabado final con sílice coloidal de 0,025 μm. Esto se hizo con la finalidad de disminuir el efecto del endurecimiento por deformación^[2]. Las capas de nitruro de titanio (TiN), con espesor de 3 μm, se depositaron por medio de proceso de deposición física de vapor de arco catódico en un reactor comercial^[20] sobre acero de herramienta AISI M2 e inoxidable austenítico AISI 304.

3.2. Ensayos de ultrasonido

El montaje experimental para las mediciones por ultrasonido consistió en un pulsador/receptor Panametrics 5072PR y dos transductores Aerotech de 5 MHz y 6,4 mm de diámetro. Las señales fueron digitalizadas por un osciloscopio Agilent Infinium 54820A con resolución vertical de 8 bit, usando una frecuencia de muestreo de 500 MHz. Las señales fueron llevadas a un computador a través de la red de área local para su posterior procesamiento. Todos los cálculos fueron hechos siguiendo el procedimiento explicado en la sección 2.2, mediante el empleo del programa Matlab™. La medición del ángulo de rotación se realizó con una precisión de 1°. Los valores de densidad se midieron por medio de la determinación geométrica del volumen y el peso de cada muestra.

3.3. Ensayos de indentación instrumentada

Los ensayos de indentación instrumentada se realizaron con un equipo Fischerscope H100V con indentador Vickers y capacidad entre 0,4 mN y 1.000 mN.

Tabla I. Materiales analizados y sus propiedades reportadas en la literatura

Table I. Tested materials and its properties extracted from literature

Materiales	E (GPa)	ν
Sílice amorfa (Patrón de calibración equipos de nanoindentación CSM <i>instruments</i>)	72,6	0,17
Zafiro policristalino	430-460	0,21-0,27
Vidrio (Patrón de calibración equipos de indentación Fischerscope GmB)	70	—
Aluminio 1100	68,9	0,33
Aluminio de alta pureza (99,999%)	68	0,34
Titanio	107-113	0,34
Cobre electrolítico	117	0,35
Acero patrón (Patrón de calibración de microdureza: <i>Sahi Oio Hyogo Japan standardized block for hardness, 700 HV</i>)	210-220	0,27-0,30
Monocristal de silicio	130-160	0,17-0,28
Acero inoxidable AISI 304	187-200	0,29
Acero para herramienta AISI M2	190-210	0,27-0,30
Capa de nitruro de titanio depositada sobre acero AISI M2 (TiN-M2)	400-460	0,21-0,25
Capa de nitruro de titanio depositada sobre acero AISI 304 (TiN-304)	400-460	0,21-0,25

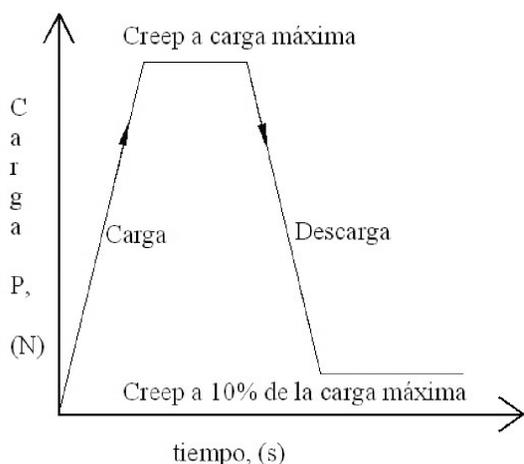


Figura 6. Ciclo de carga y descarga utilizado en los ensayos de indentación instrumentada.

Figure 6. Load-time sequence of the instrumented indentation tests that were conducted in this work.

El ciclo de indentación se estableció de la forma ilustrada en la figura 6. Se introdujo el periodo de carga máxima constante para minimizar los efectos de fluencia (*creep*) durante la descarga con una duración de 60 s, para el caso de aluminio, titanio y cobre, y de

30 s, para los demás materiales. El segundo periodo de carga constante, se realizó a 0,4 mN, se aplicó para tener en cuenta los efectos de variación de la temperatura y tuvo una duración de 30 s.

Los datos de indentación se procesaron con la ayuda del programa MatlabTM, utilizando un código diseñado para este propósito, en el cual se analizó el 50 % de los primeros datos de descarga. El material estándar utilizado para la medición de la flexibilidad de la máquina y la función de área del indentador fue el vidrio (patrón de calibración de equipos de indentación Fischerscope GMBH, tabla I). Para esto se utilizó el procedimiento mostrado en la sección 2.1.1, asumiendo que la dureza de este material es constante y el valor del módulo de elasticidad y de Poisson utilizados fueron los calculados mediante la técnica de ultrasonido y reproducidos en la tabla II. Los ciclos de indentación se realizaron con cargas entre 10 mN y 1.000 mN. Los datos de A_c y h_c fueron ajustados a la ecuación (27) por medio de un método sopesado de mínimos cuadrados no lineal^[10]. Es importante señalar que para hallar la flexibilidad de la máquina, sólo se emplearon datos para los cuales la esfericidad de la punta no produzca ninguna influencia sobre el valor de dureza calculado, que en el caso del indentador utilizado y el vidrio patrón, hacen necesario el uso de alturas de contacto, mayores de 1 micrómetro.

Tabla II. Resultados de las propiedades elásticas obtenidas por indentación instrumentada y ultrasonido.*Table II. Elastic properties obtained by acoustic and nanoindentation methods.*

Material	ρ^* (kg/m ³)	E_u (GPa) (medidos por ultrasonido)	$\nu\mu$	E_n (GPa) (medidos por indentación)	†	‡
Sílice amorfa	2200	72,9±0,5	0,160±0,008	68,4±0,1	0,15	0,20
Zafiro policristalino	4.018	—	—	397,0±5,2	2,51	0,25
Vidrio	2.481	72,5±0,4	0,230±0,005	72,5±0,2	0,25	0,00
Aluminio 1100	2.700	67,9±2,0	0,360±0,007	67,9±1,6	2,31	0,00
Aluminio de alta pureza	2.686	68,4±0,2	0,350±0,002	68,5±1,0	1,52	0,00
Titanio	—	—	—	109,8±1,9	0,73	0,00
Cobre electrolítico	8.950	116,6±0,1	0,360±0,001	116,1±1,7	1,53	0,00
Acero patrón	7.726	212,5±1,2	0,280±0,002	234,8±3,4	1,46	4,98
Monocristal de silicio	—	—	—	147,2±1,8	1,22	2,50
AISI 304	8.578	199,5±0,0	0,310±0,003	198,5±6,1	3,10	0,10
AISI M2	7.852	208,1±1,8	0,270±0,004	254,1±3,1	1,24	21,2
TiN-M2	—	—	—	429,2±20	4,65	0,01
TiN-304	—	—	—	434,7±15	3,52	0,22

Clave: ± denota más/menos una desviación estándar, * Densidad, † Desviación estándar en porcentaje, ‡ Error estándar definido como $(E_u - E_n)^2/100$, donde E_u es el módulo de elasticidad, en los casos en que fue medido por técnicas acústicas, de lo contrario se usa el valor medio de los valores reportados en la literatura y E_n es el módulo de elasticidad medido por indentación instrumentada.

$$A_c = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{0,5} \quad (27)$$

Con esta función de área establecida y para verificar la versatilidad de la técnica se realizaron indentaciones sobre los demás materiales en volumen, a una carga de 300 mN mientras que para los materiales recubiertos fue de 25 mN. Para cada nivel de carga se hicieron, al menos, cinco indentaciones para las cuales la altura máxima estuviese dentro de la desviación estándar de la media. Para el cálculo del módulo de elasticidad mediante la técnica de indentación instrumentada se utilizaron, cuando fue posible implementar la técnica de ultrasonido, las relaciones de Poisson medidas por esta técnica. Cuando no fue posible implementar la técnica de ultrasonido se utilizaron los valores de literatura incluidos en la tabla I. Se adquirieron imágenes de algunas de las indentaciones mediante microscopía óptica en un microscopio Olympus PME 3 y a través de microscopía de fuerza atómica con el uso de un microscopio dimensión 3100 de Digital Instruments-Veeco.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a las pequeñas dimensiones de las muestras de silicio monocristalino, zafiro, titanio y los recu-

brimientos cerámicos no fue posible utilizar la técnica de ultrasonido, mostrando así las limitaciones de esta técnica. En primer lugar, para evitar errores, la muestra debe ser de un tamaño mayor al área del transductor lo que permite asegurar que la totalidad del haz acústico cruce la muestra, inclusive cuando está rotada; además, se debe tener en cuenta que debido a la difracción, el haz se dispersa. Si el espesor de la muestra es pequeño se produce reverberación, lo que modifica la forma de la onda y dificulta enormemente el cálculo del tiempo de desfase. Por otro lado, no es posible medir las propiedades de las capas cerámicas porque, para la longitud de onda usada, una capa del orden de micrómetros es prácticamente transparente, obteniéndose como resultado las propiedades del sustrato y no las de la capa.

Comparando los valores conocidos en la literatura para el módulo de elasticidad y la relación de Poisson (Tabla I) con las obtenidas por el método acústico (Tabla II), se observa que las mediciones realizadas por el método acústico están próximas a las encontradas en la literatura. En general, la desviación estándar de los resultados de materiales como los metales, principalmente los no puros, es mayor, comparada con la de los puros y los materiales amorfos. Esto es consecuencia de la atenuación acústica, ya que cuando las ondas viajan a través de la muestra sufren procesos irreversibles a nivel molecular, que asemejan las pérdidas

viscosas en un líquido, debiendo considerarse, además, que defectos en el material como el límite de grano, dislocaciones, etc., causan dispersión de las ondas. Por lo tanto, las pérdidas y la dispersión son mucho menores en materiales como el vidrio y la sílice fundida, comparada con materiales policristalinos^[16], mientras que, por ejemplo, en el aluminio de alta pureza las ondas sufren menos dispersión y pérdidas que en el caso del aluminio 1100, lo cual se ve reflejado en las desviaciones estándar del módulo de elasticidad.

En la figura 7, se ilustra el ajuste de los datos de la flexibilidad total, C_T , vs. $P^{-0,5, max}$ (Ec. (15)), para el patrón de vidrio a diferentes niveles de carga y previa corrección de los datos por la profundidad inicial (h_0), la oscilación térmica (TD). De esta forma se obtuvo un valor de la flexibilidad del equipo, C_f , de 0,0045 nm/mN.

Realizada la corrección por C_f se calcularon las áreas de contacto a alturas de contacto entre 100 nm y 2500 nm (Ec. (17)) lo que permitió hallar la función de área (Ec. (27)), obteniéndose $C_1 = 24,6284$, $C_1 = 5,0537$ y $C_2 = 0,6484$.

En la tabla II también se presentan los resultados de las propiedades elásticas determinadas por indentación instrumentada.

Las mediciones hechas mediante la técnica de indentación instrumentada se encuentran cercanas a las obtenidas por el método acústico (Tabla II), o en su defecto al valor medio de los valores encontrados en la literatura; con excepción del zafiro, el acero AISI M2 y el designado como acero patrón. Para el acero AISI M2 y el acero patrón las medidas reali-

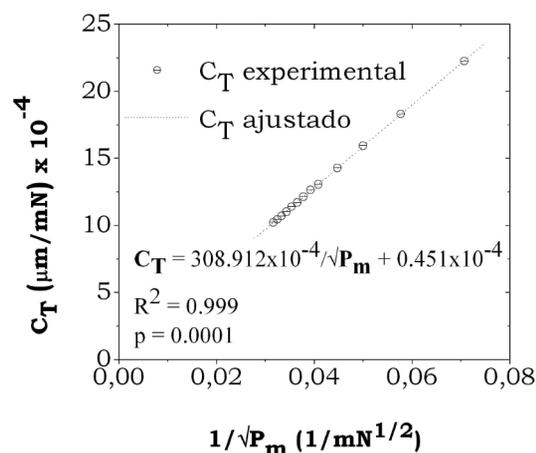


Figura 7. Gráfico de la flexibilidad total C_T vs. $1/\sqrt{P_m}$, cuyo intercepto proporciona la flexibilidad de la máquina C_f . Datos obtenidos para el patrón estándar de vidrio.

Figure 7. Variation of total compliance C_T vs. $1/\sqrt{P_m}$ for standard glass specimen.

zadas por nanoindentación resultan sobrestimadas respecto a los valores esperados.

Para entender esa discrepancia es necesario determinar si en estos dos casos el área de contacto fue subestimada o sobrestimada como corresponde a los casos en que la huella haya sufrido apilamiento o hundimiento, respectivamente. En la figura 8 se muestran las micrografías de huellas de indentación de algunos de los materiales estudiados.

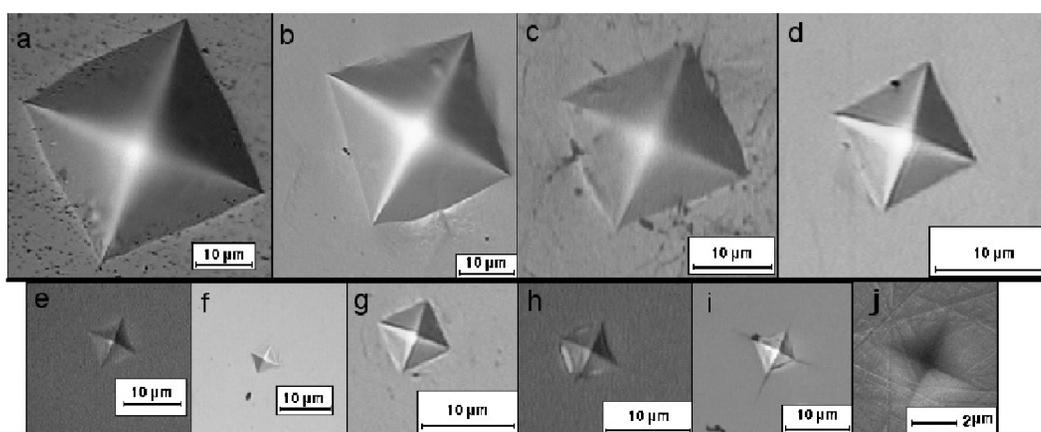


Figura 8. Imágenes de las huellas dejadas por indentación Vickers a 300 mN en: (a) aluminio (b) titanio (c) cobre (d) acero inoxidable AISI 304 (e) vidrio (f) acero patrón (g) acero AISI M2 (h) sílica fundida (i) monocristal de silicio (j) zafiro

Figure 8. Micrographs of Vickers indentation imprints left at 300 mN in: (a) aluminum (b) titanium (c) copper (d) stainless steel AISI 304 (e) glass (f) standard steel (g) tool steel AISI M2 (h) fused silica (i) silicon single crystal (j) sapphire.

Todos los materiales metálicos parecen haber sufrido apilamiento, lo cual se puede inferir por el halo brillante en los bordes de la indentación (Fig. 8). La cantidad de apilamiento, según el trabajo de Bolshakov^[11], depende de la relación entre la profundidad final y la máxima (h_f / h_m) obtenidas durante el ciclo de indentación, así como también de la capacidad de endurecimiento del material. Según dicho trabajo^[11], para relaciones h_f / h_m menores que 0,7 el material sufrirá hundimiento, independientemente de las demás propiedades mecánicas. Por otro lado, para relaciones de h_f / h_m mayores que 0,7 el grado de apilamiento será mayor cuanto más próximo sea el comportamiento del material al de un rígido-elástico, es decir, un material sin capacidad de endurecimiento, como por ejemplo, materiales sometidos a procesos de alta deformación plástica.

En la figura 9 se muestran los valores de las relaciones h_f / h_m para cada uno de los materiales estudiados, mientras que en la figura 10 se muestran gráficos experimentales de carga versus desplazamiento normalizados para la carga y la profundidad máximas. En dicha figura se pueden apreciar las diferentes recuperaciones elásticas que sufren los diferentes materiales en estudio.

Según lo expuesto anteriormente, todos los materiales cerámicos (vidrio, zafiro, sílice fundida, monocristal de silicio y nitruro de titanio) deberían presentar hundimiento, debido a que la relación h_f / h_m en estos materiales es menor que 0,7. Por otro lado, todos los materiales metálicos podrían presentar apilamiento.

La figura 11 muestra una imagen de una huella dejada en el acero M2 obtenida mediante microscopía de fuerza atómica, en la cual se observa apila-

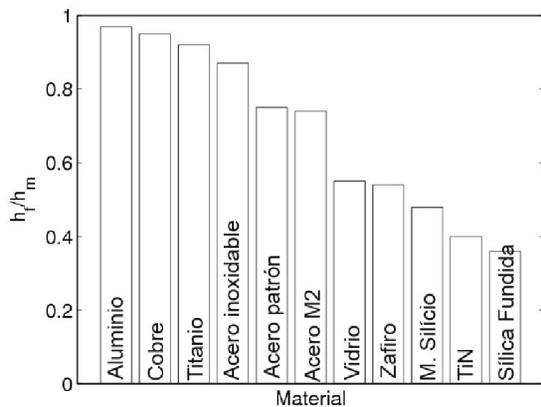


Figura 9. Valores experimentales de la relación h_f/h_m (profundidad final/profundidad máxima) obtenidos por indentación instrumentada

Figure 9. Experimental values for the ratio h_f/h_m (final depth/maximum depth).

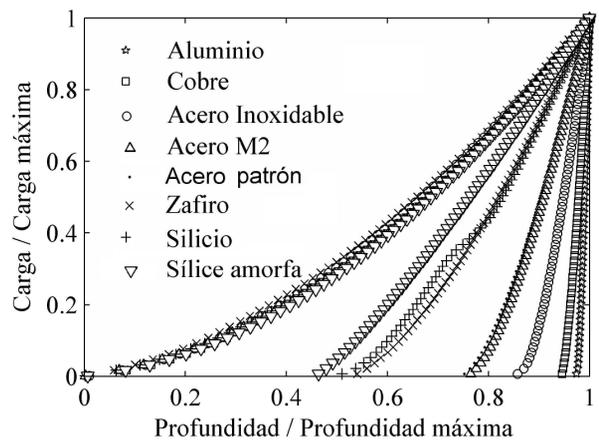


Figura 10. Curvas experimentales $P-h$ para varios de los materiales estudiados. Los ejes Y y X se encuentran normalizados con respecto a la carga máxima y a la altura máxima, respectivamente.

Figure 10. Experimental $P-h$ curves obtained for some materials studied in present work. X and Y are normalized by maximum load and maximum depth.

miento. Sin embargo, la recuperación elástica de la huella, tal como lo muestra la figura 1 a), limita las inferencias que se hagan de la geometría de contacto durante la carga máxima, a partir de imágenes tridimensionales de la huella después de la descarga. Sin embargo, la figura 11 b) sugiere que la altura de contacto real es mayor que la altura máxima, i.e., el área de contacto real es mayor que la predicha por el modelo de Oliver y Pharr. Por lo tanto, de acuerdo a la ecuación (4) el módulo de elasticidad medido mediante la técnica de indentación instrumentada sería sobreestimado, como de hecho ocurre.

Para explicar el comportamiento del apilamiento de los materiales metálicos, se debe pensar en términos de la condición de la superficie estudiada. Según Exner^[21] (p.p. 948) la profundidad de daño total de la superficie, o de capa endurecida, debida al pulido que se utilizó en los materiales metálicos, está por debajo de 1 μm . Sin embargo, se sabe que el aluminio, el titanio y el cobre poseen una alta capacidad de endurecimiento. Esto significa que la superficie que sufrió daño, muy probablemente, aún podrá endurecerse y producirán un apilamiento lejos de la zona de contacto^[22]. En el caso del aluminio, cobre, titanio y acero inoxidable, a la carga de 300 mN, la profundidad máxima varió entre 7 μm y 2 μm . Todos estos hechos sumados a que los módulos de elasticidad de estos materiales coinciden muy bien con los hallados por el método acústico, indican que el área de contacto fue bien estimada y,

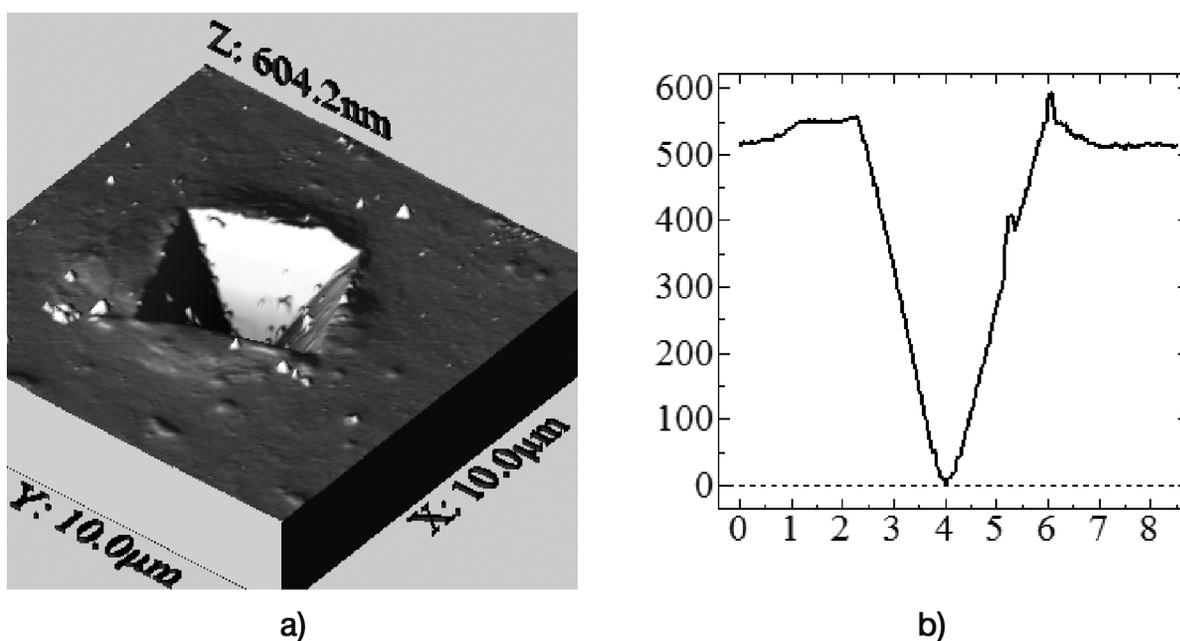


Figura 11. Imagen de indentación producida a una carga de 300 mN en acero M2 obtenida por microscopía de fuerza atómica. a) vista en tres dimensiones; b) sección de la huella a través del vértice de la indentación y paralela al borde de la indentación. La escala horizontal está en micrómetros y la vertical en nanómetros.

Figure 11. Atomic force microscopy image of the Indentation left by a Vickers indenter pressed onto M2 tool steel at 300 mN: Figure (a) 3D view; Figure (b) through thickness section (parallel to the edge); horizontal scale in micrometers, vertical scale in nanometers.

por tanto, no hubo una cantidad de apilamiento considerable o, éste, se produjo lejos de la zona de contacto, a pesar de que estos materiales presentan una relación h_f / h_m superior a 0,7.

Por otra parte, el acero AISI M2 se sabe que tiene muy poca capacidad de endurecimiento^[23]. Además, la profundidad máxima de indentación a 300 mN es inferior a 1,17 μm , es decir, la indentación está aconteciendo justo en la zona de daño, o lo que es lo mismo en una zona en donde el material ya no se puede endurecer. En el caso del acero patrón que tiene una dureza de 700 HV, dureza comparable con la del acero AISI M2 (750 HV), es de esperar que acontezca lo mismo.

Es importante anotar que el apilamiento en materiales cerámicos es un fenómeno probable y poco entendido^[24]. Una de las probables explicaciones es que el apilamiento se produzca por la salida a la superficie de grietas subsuperficiales^[25] durante la descarga. Sin embargo, el hecho de que el modelo de Oliver y Pharr produzcan buenos resultados en este tipo de materiales, sugiere que el apilamiento, de suceder, se daría lejos de la zona de contacto.

Además de los problemas de apilamiento, existe otra posibilidad para la diferencia entre el módulo

de elasticidad medido por indentación y por técnicas acústicas. Según Troyon^[9] y Meza *et al.*^[10], el factor β , (Ec. (17)) no es igual para todos los materiales. Algún autor^[9] muestra, como en algunos casos, este factor puede llegar hasta valores de 1,3, lo que disminuiría los valores del módulo de elasticidad. Sin embargo, estos valores tan altos, no han sido empleados en este estudio^[10].

También, se observa que el vidrio y la sílice amorfa, es decir, los dos materiales amorfos, presentan las desviaciones estándar del módulo de elasticidad más bajas de todos los materiales evaluados por la técnica de indentación instrumentada. Estas dos observaciones se explican por el hecho de que los dos materiales son homogéneos y no tienen borde de grano, precipitados, segundas fases, etc., los cuales, obviamente, modificarán localmente el comportamiento mecánico del material.

Todos los materiales estudiados son aproximadamente isotrópicos con excepción del monocristal de silicio y del nitruro de titanio, el cual, en las condiciones en que fue producido presenta una estructura columnar. Lo que hace que estos dos últimos materiales deban ser analizados aparte.

En el caso del monocristal de silicio, uno de los principales problemas, además de que las ecuaciones

de indentación instrumentada no son válidas para materiales anisotrópicos, es que durante el proceso de descarga sufre transformaciones de fase que producen cambios en la rigidez de contacto^[26]. De igual forma, durante la descarga, el material tiende a propagar diferentes tipos de grietas al mismo tiempo que se producen transformaciones de fase que generan desplazamientos espontáneos del indentador, tal como se muestra en la figura 10 y, por tanto, la técnica de indentación instrumentada debe, en este caso, ser interpretada con cuidado. A pesar de esto, el valor predicho está dentro del intervalo de los valores encontrados en la literatura. Sin embargo, se debe recordar que el valor arrojado aquí, corresponde a un promedio de las propiedades en las diferentes direcciones cristalinicas del material.

Según la tabla II, uno de los materiales con mayor dispersión en los resultados es el TiN, lo que se debe a tres factores: primero, el proceso de fabricación PVD por arco, genera una cantidad importante de defectos superficiales, lo cual aumenta la rugosidad y ésta influye en este tipo de ensayos^[27]; segundo, la microestructura de las capas obtenidas mediante el proceso PVD por arco es de tipo columnar^[28], lo cual hace que el material sea anisotrópico y, por tanto, las propiedades medidas por la técnica de indentación instrumentada serán sólo un promedio de las correspondientes a las diferentes direcciones cristalinicas^[29]; tercero, la profundidad necesaria para medir propiedades mecánicas de una capa sin tener influencia del sustrato, debe ser menor que el 10 % del espesor de la capa^[13]. En este caso, esto resulta en una profundidad menor a 300 nm razón por la que se escogió una carga de 25 mN, para la cual se produce una altura de contacto de 130 nm y una profundidad máxima de 190 nm. El radio del indentador utilizado se calculó de acuerdo con el procedimiento presentado en otro trabajo de los autores^[10], resultando un radio de aproximadamente 1.330 nm, por lo que hasta una profundidad de 100nm se tiene una geometría de contacto irregular^[6]. Esto obviamente aumentará la dispersión de los resultados de manera significativa respecto a mediciones hechas en materiales más blandos con buen acabado superficial y para los que a cargas de 300 mN, se obtienen profundidades de contacto mayores a 100 nm.

Finalmente, vale la pena resaltar, como en el proceso de calibración de la función de área presentado en la sección 2.1.1, es necesario el conocimiento del módulo de elasticidad del material estándar indentado, el cual a su vez puede ser medido con gran precisión por la técnica acústica aquí presentada.

5. CONCLUSIONES

Las técnicas de ultrasonido y de indentación son una gran herramienta para la medición del módulo de elasticidad.

La técnica de ultrasonido en la forma en que se empleó en este trabajo, sólo permite la medición en materiales con una geometría que tenga un área superior a 1 cm², debido al tamaño y frecuencia de los sensores. Además de esto, la técnica no se puede implementar en materiales monocristalinos ni en sistemas recubiertos con capas de espesores en el orden de los micrómetros.

Se mostró que escogiendo un material homogéneo como el vidrio, del cual se conozca el módulo de elasticidad, se puede implementar un proceso de calibración de la función de área del indentador que no requiere procesos iterativos como el método de Oliver y Pharr. Esta función de área, junto con los pasos delineados en la sección 2.1., produce resultados acordes con los medidos por la técnica de ultrasonido para materiales con relaciones h_f/h_m inferiores a 0,7. Por otro lado, los materiales para los cuales h_f/h_m es mayor que 0,7, el método de nanoindentación produce buenos resultados, solamente para materiales con capacidad de endurecimiento.

Una de las razones por las que para algunos materiales con relaciones h_f/h_m mayores a 0,7 se sobrestime el módulo de elasticidad, es que el área de contacto se subestima debido al apilamiento alrededor de la huella de indentación. Sin embargo, el factor β , podría también influir sobre los resultados, pero esto requiere nuevos estudios.

La técnica de indentación produce resultados con menores desviaciones estándar en materiales homogéneos como vidrios, mientras que en materiales policristalinos esta desviación aumenta considerablemente. De igual forma, esta dispersión en los resultados aumenta a cargas bajas, donde el arredondamiento del indentador y la rugosidad de la superficie indentada tienen mayor influencia sobre la geometría del contacto.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Instituto Colombiano para las Ciencias (COLCIENCIAS) mediante su programa de apoyo a doctorados nacionales, y por el Centro Integrado para el Desarrollo de la Investigación (CIDI) de la Universidad Pontificia Bolivariana sede Medellín, bajo contrato 718-04/05-18.

Los autores agradecen al Laboratorio de Ultrasonido del Departamento de Ingeniería Mecatrónica

y de Sistemas Mecánicos de la Escuela Politécnica de la Universidad de São Paulo por la colaboración en este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] B.R. LAWN, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1.977-1.994.
- [2] W.C. OLIVER Y G.M. PHARR, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1.564-1.583.
- [3] M.F. DOERNER Y W.C. NIX, *J. Mater. Res.* 1 (1986) 601-609.
- [4] A. STILWELL Y D. TABOR, *Proc. Phys. Soc.* 78 (1961) 169-179.
- [5] G.M. PHARR, W.C. OLIVER Y F.R. BROTZEN, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 613-617.
- [6] W.C. OLIVER Y G.M. PHARR, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3-20.
- [7] R. B KING, *Int. J. Solids Struct.* 23 (187) 1.657-1.664.
- [8] J. WOIRGARD Y J-C. DARGENTON, *J. Mater. Res.* 12 (1996) 2.455-2.458.
- [9] M. TROYON Y L. HUANG, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 610-617.
- [10] J.M. MEZA, M.C. MORÉ, R.M. SOUZA, Y J. CRUZ, *Mater. Res.* 10 (2007) 437-447.
- [11] A. BOLSHAKOV Y G.M. PHARR, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1.049-1.058.
- [12] G.M. PHARR, *Instrumented indentation testing*, Vol. 8, ASM Handbook, Mechanical Testing and Evaluation, 2000. pp. 231-242
- [13] A.C. FISCHER-CRIPS, *Nanoindentation*, Ed. Springer, New York, EE.UU. Primera edición, 2002, pp. 71 y 198.
- [14] M.R. VANLYINGHAM, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 108 (2003) 249-265.
- [15] K.W. MCELHANEY, J.J. VLASSAK, Y W.D. NIX, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1.300-1.306.
- [16] G.S. KINO, *Acoustic Waves: Devices, Imaging & Analog Signal Processing*. Prentice-Hall, New York, EE.UU. 1987, pp. 1-84.
- [17] W.P. MASON, *Physical Acoustics*, Academic Press, Volume 1, New York, EE.UU., 1964, pp. 72-76
- [18] E.E. FRANCO, M.A.B. ANDRADE, R.T. HIGUTI, J.C. ADAMOWSKI, Y F. BUIOCHI, *Proc. Int. Cong. Mech. Eng. COBEM-18*, Ouro Preto, MG - Brazil, 2005.
- [19] J. WU, *J. Acoust. Soc. Am.* 99 (1996) 2.871-2.875.
- [20] *Industria e comercio. Brasimet. Propiedades de revestimientos durotin*. <http://www.brasimet.com.br/durotin/tin1.jpg>, 2006.
- [21] H.E. EXNER, *Physical Metallurgy: Qualitative and quantitative surface microscopy metallurgy*. Robert Canh y Peter Haasen (Eds.), Elsevier Science, Noruega, 1992, pp. 945-947.
- [22] D. TABOR, *The Hardness of Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1951, pp. 14-16.
- [23] G. KRAUSS, *Steels: heat treatment and processing principles*. Materials Park, OH, Ohio: ASM International, 1990, pp. 210-220.
- [24] A.C. FISCHER-CRIPS, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 4.153-4.165.
- [25] J. B. QUINN Y G.D. QUINN, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 4.331-4.346.
- [26] V. DOMNICH Y. G. GOGOTSI, *App. Phys. Lett.* 76 (2000) 2.214-2.216.
- [27] K.D BOUZAKIS, N. MICHAIDILI, S. HADJIYIANNI, SKORDARIS Y G. ERKENS, *J. Mater. Char.* 49 (2003) 149-156.
- [28] N.J.M. CARVALHO, Tesis Doctoral, Universidad de Groningen, Noruega, 2001
- [29] M. ZHANG Y J. HE, *Surf. Coat. Technol.* 142 (2001) 125-131.