

TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA MEDICIÓN DE ESFUERZOS RESIDUALES EN PELÍCULAS DELGADAS DEPOSITADAS POR PVD

Techniques for the measurement of residuals stresses in PVD thin films

RESUMEN

Los esfuerzos residuales afectan de manera directa propiedades mecánicas tan importantes en un recubrimiento como son la adhesión, la resistencia al desgaste, la resistencia a la fatiga, la dureza entre otras; esto se ve reflejado en una disminución del tiempo de vida útil del recubrimiento. Por tal motivo, el estudio de los esfuerzos residuales en recubrimientos cobra cada día mayor importancia, ya que ellos afectan su integridad y desempeño, haciéndose necesaria su medición y control. En este artículo se hace una revisión de los fundamentos de las técnicas más utilizadas para la medición de esfuerzos residuales en películas delgadas depositadas por PVD.

PALABRAS CLAVES: Esfuerzos residuales, difracción de rayos X, método de la curvatura, método del hoyo ciego.

ABSTRACT

The residual stress affect of direct way so important mechanical properties in a coating as are the adhesion, the wearing resistance, the fatigue strenght, the hardness among others; this is reflected in a diminution of the time of life utility of the coating. It is by this, that the study of the residual stress in coatings receives every day greater importance, since they affect their integrity and performance, becoming necessary their measurement and control. This article makes a revision of the foundations of the techniques more used for the measurement of residual stress in thin films deposited by Physical Vapor Deposicion (PVD)

KEYWORDS: Residual stress, X ray diffraction, curvature method, hole drilling method

1. INTRODUCCIÓN

Durante el proceso de deposición de la película, ya sea por PVD, CVD (*Chemical Vapor Deposicion*), proyección térmica, sol – gel o cualquier otro método, se generan, debido a los diferentes parámetros de deposición utilizados y a las características del sustrato y el material de la película, los llamados esfuerzos residuales. Algunos autores definen los esfuerzos residuales como “aquellos que se generan en un componente después de su fabricación, procesamiento o ensamble”, siendo está una definición bastante general por lo que otros autores prefieren mejor definirlos como “cualquier esfuerzo en un cuerpo elástico que se encuentre libre de fuerzas o restricciones externas y de cambios o gradientes de temperatura”.

Estos esfuerzos afectan de manera directa propiedades mecánicas tan importantes en un recubrimiento como son la adhesión, la resistencia al desgaste, la resistencia a la fatiga, la dureza entre otras; esto se ve reflejado en

una disminución del tiempo de vida útil del recubrimiento.

En la literatura los esfuerzos residuales se encuentran clasificados en 3 tipos (figura 1):

a) Los esfuerzos de tipo 1 o esfuerzos macroscópicos, que son los que varían continuamente sobre grandes distancias y se distribuyen casi homogéneamente sobre áreas macroscópicas del material, son los más importantes desde el punto de vista de la ingeniería. Estos esfuerzos se producen debido a:

- Esfuerzos térmicos producidos por la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y la película.
- Esfuerzos generados en el proceso de crecimiento del recubrimiento sobre el sustrato.
- Esfuerzos generados por el proceso de enfriamiento después de la deposición de la película.

b) Los esfuerzos de tipo 2 son los esfuerzos intergranulares.

MONICA MONSALVE

Ingeniera de Materiales.
Aspirante a Magíster en Ingeniería
Universidad de Antioquia
emjma886@udea.edu.co

MARIA ESPERANZA LÓPEZ

Ingeniera de Minas y Met., Ph. D.
Profesora
Universidad de Antioquia
melopez@udea.edu.co

FABIO VARGAS GALVIS

Ingeniero Metalúrgico, M Sc.
Aspirante a Ph. D.
vargasf@udea.edu.co

c) Los esfuerzos de tipo 3 son los esfuerzos que se generan a escala cristalina.

Los esfuerzos de tipo 2 y de tipo 3 son considerados esfuerzos microscópicos y son introducidos debido a distorsiones tales como dislocaciones, defectos puntuales y por la anisotropía entre los granos y son de gran importancia en el estudio de la ciencia de los materiales.

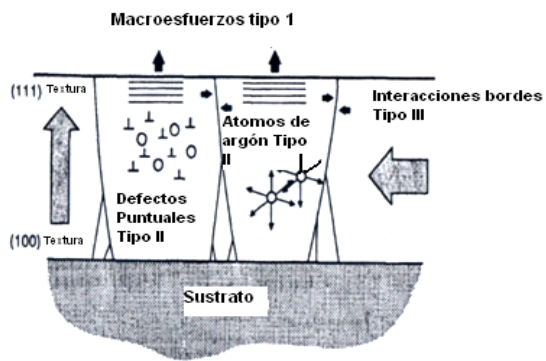


Figura 1. Esquema de los 3 tipos de distorsión de la red encontradas en recubrimientos depositados por PVD [1].

En los esfuerzos residuales hay dos componentes a tener en cuenta: tensión y compresión.

Los esfuerzos compresivos se generan porque los átomos se encuentran más juntos de lo que deberían estar, frecuentemente debido al bombardeo atómico al cual se ven sometidos los átomos de la película pero también se pueden presentar por la presencia de átomos intersticiales o sustitucionales en la red.

Los esfuerzos de tensión se producen porque los átomos se ubican en un espacio de la red que es muy grande comparado con su tamaño, lo cual hace que los átomos circundantes queden en tensión. Estos esfuerzos suelen ser más nocivos que los esfuerzos de compresión, produciendo delaminación de la película cuando hay una baja adhesión entre ésta y el sustrato, formación de grietas perpendiculares a la dirección del esfuerzo cuando hay una fuerte adhesión entre el recubrimiento y el sustrato.

En cambio, una pequeña cantidad de esfuerzos compresivos suele ser benéfica puesto que aumenta la resistencia a la fatiga, evita la propagación de grietas y la corrosión bajo esfuerzos, pero cuando hay una gran cantidad de estos esfuerzos ocurre pandeo y desastillamiento de la película. En el caso de los recubrimientos depositados por PVD, los esfuerzos residuales se generan básicamente por el bombardeo de iones al cual está sometido el sustrato durante el proceso de deposición, estos iones provienen del blanco y del gas de trabajo. Este bombardeo iónico constante produce un alto nivel de esfuerzos compresivos tanto en el sustrato como en la película [2].

Podría pensarse que en la película sólo se encuentran esfuerzos compresivos, lo cual no es cierto ya que también se observan esfuerzos de tensión, estos se producen principalmente durante el proceso de crecimiento de la película y de enfriamiento del par sustrato/recubrimiento. Los esfuerzos residuales afectan la integridad y desempeño de los recubrimientos, es por esta razón que el estudio de estos esfuerzos cobra cada día mayor importancia, haciéndose necesaria su medición y control.

La selección de la técnica de medición adecuada depende de muchos factores tales como la información que se quiere obtener, costo del análisis, disponibilidad del equipo, tamaño de la muestra, clase de material, rapidez de la medición y si el ensayo es destructivo o no, entre otros. Las técnicas más utilizadas para medir estos esfuerzos en películas delgadas son la técnica del hoyo ciego, difracción de rayos X y el método de la curvatura.

2. TECNICA DEL HOYO CIEGO

Este método generalmente se describe como semi-destructivo porque el daño que causa es muy localizado y muchas veces no afecta apreciablemente el desempeño de la pieza. La medición se realiza: 1. instalando un sensor indicador de esfuerzos (galga) en la región del componente que requiere ser analizada, 2. se taladra un pequeño agujero en el centro de la galga, 3. se hace la lectura de los esfuerzos relajados, 4. se calculan los esfuerzos residuales iniciales a partir de los esfuerzos relajados siguiendo un procedimiento estandarizado. Es necesario cierto grado de preparación superficial para garantizar una correcta unión entre el sensor indicador de esfuerzos y la pieza. Es fundamental evitar al máximo eliminar mucho material de la superficie, en especial, si los esfuerzos superficiales son importantes. Además de esto se debe escoger adecuadamente el tamaño y tipo de sensor (figura 2) al igual que el tamaño del taladro, ya que ellos determinarán la profundidad a la cual puede realizarse la medida [3].

El sensor tiene como función registrar la deformación producida por la relajación de esfuerzos producto de la remoción de material generada por la creación de un agujero en la pieza. Esta relajación ocurre porque cada perpendicular a una superficie libre (en este caso la superficie del agujero) es necesariamente un eje principal sobre el cual los esfuerzos cortantes y normales son cero. La eliminación de estos esfuerzos sobre la superficie del agujero cambia los esfuerzos en la región circundante, causando que los esfuerzos locales sobre la superficie de la pieza analizada cambien correspondientemente [4].

El agujero se realiza a una profundidad aproximadamente igual al diámetro del taladro. Es importante tener cuidado en el momento de hacer el agujero para evitar una alteración significativa en los esfuerzos residuales iniciales. Desafortunadamente, la geometría del agujero es muy compleja y no se puede hallar una solución disponible desde la teoría de la

elasticidad relacionando directamente los esfuerzos medidos con los esfuerzos residuales iniciales. Este problema se corrige introduciendo unos coeficientes empíricos que dependen básicamente del material estudiado, de la geometría del sensor y del diámetro y profundidad del agujero [6].

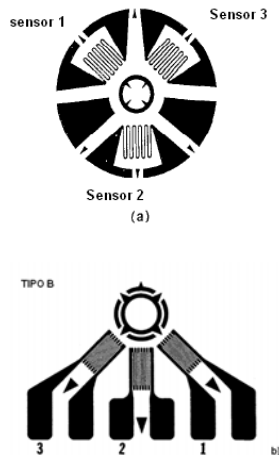
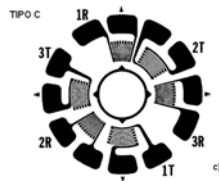


Figura 2. Tipos de sensores. a) Se recomienda para propósitos generales. b) Es útil cuando se necesita hacer mediciones cerca de un obstáculo. c) Es útil cuando se requiere una gran susceptibilidad a los esfuerzos y una alta estabilidad térmica [5] (ver continuación de la figura).



Continuación Figura 2. c) Es útil cuando se requiere una gran susceptibilidad a los esfuerzos y una alta estabilidad térmica [5].

Los esfuerzos medidos por el sensor se relacionan con los esfuerzos residuales iniciales de la forma como lo indica la ecuación 1.

$$E = (\sigma_{max} + \sigma_{min})A + (\sigma_{max} - \sigma_{min})B \cos 2\alpha \quad (1)$$

Donde σ_{max} y σ_{min} son los esfuerzos residuales principales, α es el ángulo desde el eje del indicador hasta la dirección del esfuerzo máximo principal y A y B son constantes empíricas (ver figura 3).

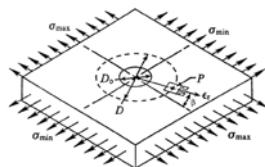


Figura 3. Muestra el estado de los esfuerzos residuales en P después de la introducción de un agujero [4].

La ecuación 1 se puede invertir para determinar los esfuerzos residuales principales a partir de los esfuerzos relajados ϵ_3 y ϵ_1 . [6]

$$\sigma_{max}, \sigma_{min} = [(\epsilon_3 + \epsilon_1)/4A] \pm \{[(\epsilon_3 + \epsilon_1)^2 + [(\epsilon_3 + \epsilon_1 - 2\epsilon_2)^2]^{-1/2}\}/4B \quad (2)$$

$$\beta = 1/2 \arctan (\epsilon_3 + \epsilon_1 - 2\epsilon_2) / (\epsilon_3 + \epsilon_1) \quad (3)$$

Donde :

ϵ_r = Esfuerzos relajados medidos por un sensor alineado radialmente y centrado en P.

β = Ángulo medido en el sentido de las agujas del reloj desde la localización del sensor 1 de la figura 2, hasta la dirección de σ_{max} .

D = Diámetro del círculo del sensor.

D_0 = Diámetro del agujero taladrado.

Las ecuaciones 1 y 2 son válidas para materiales isotrópicos y linealmente elásticos, en los que los esfuerzos no varían significativamente con la profundidad y las variaciones de los esfuerzos dentro del agujero son pequeñas. Cuando los recubrimientos son muy delgados se utiliza la técnica del hoyo directo en la cual se obtiene un solo juego de lecturas de los esfuerzos $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, después de que se ha taladrado el agujero a través de la película. En el caso de los recubrimientos gruesos se utiliza la técnica del hoyo ciego por incrementos en la cual se realiza un pequeño agujero de referencia y posteriormente se le aumenta la profundidad en incrementos de $0.05D$. Se obtienen ocho juegos de lecturas de los esfuerzos $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$. Otros métodos de análisis como el método integral son utilizados para calcular la distribución de esfuerzos residuales en campos de esfuerzos no uniformes. El método integral está basado en soluciones de cálculos realizados por Elementos Finitos.

3. DIFRACCION DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una técnica muy versátil, no es destructiva y mide los esfuerzos macro y micro. La medición se realiza colocando la muestra en el difractómetro, exponiéndola a rayos X que interactúan con la red cristalina para generar un patrón de difracción. Los rayos X son producidos cuando partículas eléctricamente cargadas, tales como electrones, con suficiente energía cinética son rápidamente desacelerados. Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie (figura 4). La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz (ver figura 3). Los requisitos para la difracción de rayos x son.: a) que el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la

longitud de onda de la radiación y b) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular [7].

La ecuación (4) es conocida como la ley de Bragg y es de fundamental importancia.

$$n\lambda = 2d \text{ seno } \theta \quad (4)$$

Hay que señalar que los rayos X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición, $\text{seno } \theta = n\lambda/2d$.

Donde:

n: es un número entero.

d: Distancia interplanar.

θ : ángulo que se forma entre el rayo x incidente y el rayo x difractado.

2θ : Angulo formado entre el plano atómico y el rayo X difractado.[7]

A los demás ángulos tienen lugar interferencias destructivas.

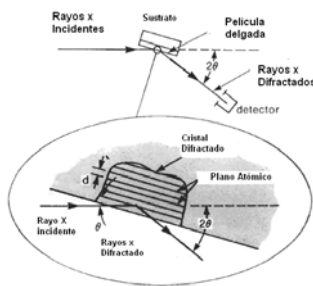


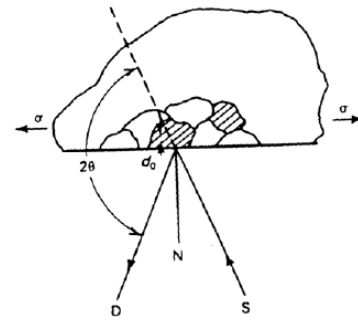
Figura 4. Características básicas de un experimento de DRX [8.]

La técnica de DRX realmente es una técnica de medición indirecta porque lo que verdaderamente mide es la deformación interpretada como la variación en la distancia interplanar relativa entre planos cristalinos, esta deformación causa cambios en el espaciado reticular desde su valor libre de esfuerzos a un nuevo valor que corresponde a la magnitud del esfuerzo aplicado. Un material está libre de esfuerzos cuando el valor de la distancia interplanar es independiente de la orientación de estos planos con respecto a la muestra (deformación $\epsilon = 0$) (ver figura 5). En cambio en un material tensionado la deformación será función de la orientación del plano respecto de la tensión σ [9]. De la ley de Bragg se puede deducir la expresión de la deformación en función del ángulo de difracción:

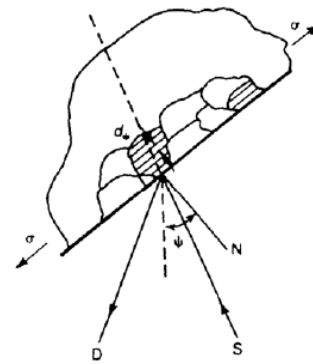
$$E = \Delta d/d = -\cotg \theta \Delta \theta \quad (5)$$

Es decir una variación del espaciado cristalino Δd se traduce en un desplazamiento del pico de difracción $\Delta 2\theta$. Dicho desplazamiento es tanto mayor cuanto más grande sea el ángulo de difracción, debido al factor $\cot\theta$. En la práctica esto lleva a utilizar ángulos de

bragg grandes ($2\theta > 120$) para obtener una mayor precisión [9].



(a)

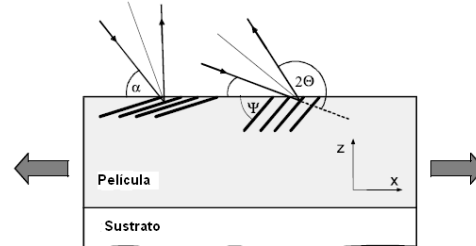


(b)

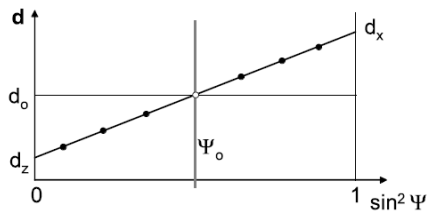
Figura 5. a) Muestra libre de esfuerzos, b) Muestra con esfuerzos en su microestructura [12].

El método de rayos X más utilizado para determinar los esfuerzos residuales en películas delgadas es el llamado "Método de $\text{sin}^2\psi$ ", que permite determinar la distribución de la deformación de la red cristalina en una fina capa superficial. La principal ventaja de este método, considerando que requiere de un tiempo adicional para la recolección de datos, es el establecimiento de la linealidad de la distancia interplanar en función de $\text{sin}^2\psi$ [11].

En la figura 6a se muestra una película cristalina sometida a esfuerzos de tensión. El espacio entre los planos reticulares que son perpendiculares al plano de la película se incrementan, debido a la tensión, mientras el espaciado de los planos paralelos a la película disminuye, debido a la contracción del radio de Poisson [10].



(a)



(b)

Figura 6. Representación esquemática del método de $\sin^2\psi$ [10].

En este método se asume un estado biaxial de esfuerzos, el cual requiere que la medición de esfuerzos esté relacionada al esfuerzo principal σ_1 y σ_2 (ver figura 7) mediante la-ecuación 6:

$$\epsilon_{\phi\psi} = \left[\frac{1+\nu}{E} (\sigma_1 \cos^2 \phi + \sigma_2 \sin^2 \phi) \sin^2 \psi \right] - \left[\frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \right] \quad (6)$$

Donde:

ν : es el radio de Poisson.

E : es el módulo de Young.

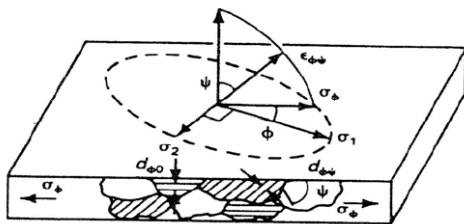


Figura 7. Orientación de los componentes de la deformación [12]

El espaciamento interplanar sirve como un indicador de esfuerzos internos (Figura 4) y el esfuerzo se mide a lo largo de cierta dirección (ecuación 7).

$$\epsilon_{\phi\psi} = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} \quad (7)$$

Donde:

$d_{\phi\psi}$ = es el espaciamento interplanar que existen en los cristales que son perpendiculares a la dirección ψ en la condición estresada y d_0 el espaciamento interplanar en la condición libre de esfuerzos [11].

4. METODO DE LA CURVATURA

El método de la curvatura es una técnica destructiva y solo mide los esfuerzos macro. La deposición de una capa puede inducir esfuerzos que causan que el sustrato se curve [13], entonces, si la película está bajo esfuerzos de compresión tratará de expandirse y

deformará al sustrato creándole una curvatura; en este caso el recubrimiento quedará en el lado convexo; si en cambio la película tiene un esfuerzo de tracción, tratará de contraerse, quedando en el lado cóncavo de la curvatura. El cambio resultante en la curvatura durante la deposición de una capa hace posible calcular la correspondiente variación en esfuerzos como una función del espesor de la película depositada. El radio de la curvatura del sustrato es proporcional al esfuerzo σ en la película, expresado cuantitativamente por la ecuación de Stoney (ecuación 8) [14]:

$$\kappa = \frac{6F}{M_s h_s^3} \quad (8)$$

Donde:

κ = curvatura o inverso del radio de la curvatura.

F = Fuerza que posee la película.

M_s = es el módulo biaxial elástico del sustrato.

$M_s = E_s / (1 - \nu_s)$.

h_s = espesor del sustrato.

Si h_f es el espesor de la película, entonces el esfuerzo medio en la película es (ecuación 9)

$$\sigma_m = \frac{f}{h_f} \quad (9)$$

La ecuación (8) se puede aplicar cuando los esfuerzos se derivan de efectos inelásticos. Una ventaja de este método es que la única propiedad de la película que se debe conocer para evaluar los esfuerzos residuales es su espesor y no se requiere conocimiento de ninguna propiedad elástica. Los esfuerzos elásticos correspondientes a los esfuerzos σ_m están dados en la ecuación 10.

$$\epsilon_m = \frac{f}{M_f h_f} \quad (10)$$

Los métodos para medir la curvatura se pueden clasificar en mecánicos, métodos de capacitancia y métodos ópticos. Las mediciones se realizan frecuentemente en un rango muy estrecho de longitud (longitud < 0.2) para evitar la curvatura multiaxial y la inestabilidad mecánica.

5. CONCLUSIONES

Aunque existen muchas técnicas para medir esfuerzos residuales en películas delgadas como por ejemplo la difracción de neutrones, ultrasonido, espectroscopia Raman, sincrotrón entre otras; las más utilizadas son la técnica del hoyo ciego, difracción de rayos X y el método de la curvatura. Esto se debe a que estas técnicas son muy versátiles, los ensayos son fáciles de realizar, los equipos se consiguen fácilmente, permiten analizar un amplio rango de materiales y obtener un gradiente de esfuerzos. La difracción de rayos X es una

técnica no destructiva, de donde se puede obtener información acerca de los esfuerzos de tipo 1 y 2. Con la técnica del hoyo ciego y el método de la curvatura se obtienen los esfuerzos de tipo 1. La selección de la técnica, depende básicamente de la de información que se quiera obtener y del tipo de muestra que se tenga.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Steve, B. and D. Rickerby. Chapter 5. Handbook of hard coatings. Deposition technologies, Properties and Applications. Noyes Publication. 2001.
- [2] CNEA Comisión Nacional de Energía Atómica, JICA Agencia de Cooperación Internacional del Japón, “Tercer curso latinoamericano de procesamiento de materiales por plasma”. Buenos Aires, 31 de Julio – 25 de agosto 2000.
- [3] A. T Fry et al, “A Review of residual stress Measurement Methods-A guide to technique Selection”. NPL Report MAT(A) 04. 2001.
- [4] *Measurement of residual stress by the hole drilling strain gage method*, Technical Note TN503-4, 1993 (Measurement Group, Wendell, NC).
- [5] Standard Test Method for Determining Residual Stress by the Hole Drilling Strain Gage Method-ASTM E 837 – 01, USA, 2001
- [6] A. Perry, A. Sue and P. Martin, “Practical Measurement of the residual stress in coatings”. *Surface and Coatings technology* 81, pp. 17-28, 1996.
- [7] D. Skoog, J. Holler and T. Nieman, *Principio de Análisis Instrumental*. Quinta Edición. Mc Graw Hill. 2001.
- [8] R. Brundle, C. Evans, S. Wilson. “Encyclopedia of materials characterization. Surfaces, Interfaces, Thin Films”. Ed by Butterworth-Heinemann. 1992.
- [9] N. Mingolo, M. Ortiz. “Caracterización de recubrimientos y superficies por difracción de rayos X”. Tercer curso Latinoamericano de procesamiento de materiales por plasma. CNEA, JICA. pp. 251-260. Buenos Aires, 31 de julio- 25 Agosto 2000.
- [10] Kraft, O. and Gao, Huajian, “Chapter 8. Diffusion processes in advanced technological Materials”. William Andrew, Inc.2005.
- [11] A. Juy Aguirre, “Influencia de las tensiones residuales de mecanizado en las propiedades mecánicas de Y-TZP”. Tesis de grado. Universidad Politécnica de Cataluña. 2004
- [12] Paul Prevey and Lambda Research, “X Ray diffraction residual stress techniques”. Metals Handbook , 10, Metals Park, OH: American Society for metals, pp. 380-392. 1986.
- [13] P.J Withers and H. K D. H. Bhadeshia, “Overview Residual stress. Part 1- measurement techniques. and Residual stress Part 2 – Nature and origins”, *Materials Science and Technology*, Vol 17, pp 358. april 2001.
- [14] L.B Freund and J. Suresh. “Thin films materials. Stress, defect formation and surface evolution” Cambridge University Press. 2003.
- [14] M.E Fitzpatrick, A. T Fry, P. Holdway, F.A Kandil, J Shackleton and L. Suominen. “Measurement good practice guide N 52. Determinacion of residual stress by X- ray Diffraction – Issue 2”. National Physical Laboratory. 2005.
- [15] C. Mendibide, P. steyer, C. Esnouf, P. Godeau, D. Thiaudiere, M. Gailhanou and J. Fontaine. “X-ray diffraction analysis of the residual stress state in PVD TiN/CrN multilayer coatings deposite on tool steel”, *Surface & Coatings Technology* 200, pp. 165-169, 2005.
- [16] C. A. Carrasco, V. Vergara, R. Benavente, N. Mingolo y J. C Ríos. Determinación de tensiones residuales en recubrimientos de TiN sobre sustratos de Cu. Jornadas SAM – CONAMET – AAS 2001, Septiembre de 2001.
- [17] N.B Thomsen, A. Horsewell, K.S Mogensen et al. “Residual stress determination in PECVD TiN coatings by X-ray diffraction: a parametric study”, *Thin solid films* 333, pp. 50-59, 1998.
- [18] C. Quaeys, G. Knuyt and L. M Stals, “Study of the residuals macroscopic stress in TiN coatings deposite on various stell types (TuSA1)”. *Surface &Coatings Technology* 74 – 75, pp 104-109, 1995.
- [20] H. Oette and R. Wiedemann, ”Residual stresses in PVD hard coatings”, *Surfaces and Coating Technology*, 76-77, pp. 265–273, 1995.
- [21] V. Texeira, “Residual stress and cracking in thin PVD coatings”, *Vacuum* 64, pp. 393-399, 2002.
- [22] S.G Malhotra, Z.U Rek, S.M Yalisove and J.C Bilello, “Analysis of thin films stress measurement techniques”, *Thin Solid Films*, 301, pp. 45-54, 1997.
- [23] R.O.E Vijgen and J.H Dautzenberg, ”Mechanical measurement of the residual stress in thin PVD films”. *Thin Solid Films*, 270, pp. 264-269, 1995.

7. AGRADECIMIENTOS

A la UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA, por la financiación del proyecto de investigación CODI mediana cuantía, MDC06-1-02: “Determinación de esfuerzos residuales en materiales compuestos mediante la técnica de difracción de rayos X: CMM's y capas cerámicas sobre sustratos metálicos”.