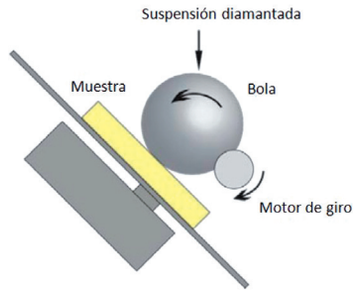
Metodología de preparación superficial para la nanoindentación de recubrimientos de alta rugosidad



Surface preparation methodology for nanoindentation of high roughness coatings

Javier Martínez-de-Bujanda-Carasusán[1], José Fernández-Palacio[1], Eluxka Almandoz-Sánchez[1], Jonathan Fernández-de-Ara[1], Purificación Landa-Lazcano[2] y Gonzalo García-Fuentes[1]

[1] Asociación de la Industria Navarra. Área de Tecnología de Superficies. Ctra. Pamplona, 1 - Edificio AIN - 31191 Cordovilla (España).
[2] Universidad del País Vasco. Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Bilbao. Plaza Ingeniero Torres Quevedo, 1 – 48013 Bilbao (España).

DOI: http://dx.doi.org/10.6036/8744 | Recibido: 16/02/2018 • Inicio Evaluación: 19/02/2018 • Aceptado: 11/05/2018

ABSTRACT

- This work presents a methodology for the preparation of the surface prior to nanoindentation tests that increases the precision of the results in rough surfaces. In applications where the maximum indentation size is dimensionally comparable with the specimen roughness, the accuracy and precision may be too poor. The developed methodology is focused on these cases.

  The methodology has been developed for thin coatings that are harder than the substrate. It has been validated and applied on TiO_2 coatings deposited by PVD on Inconel® 718 and subjected to temperatures between 600 °C and 1100 °C, treatment that increases the specimen roughness. Modifying different parameters, it has been possible to analyse the improvement of the results due to the method and its uncertainty sources and to compare it with the usual nanoindentation technique.
- **Keywords:** Nanoindentation, thin layers, roughness, surface abrasion, PVD, titanium oxide.

RESUMEN

El presente trabajo muestra una metodología de preparación superficial previa a ensayos de nanoindentación que permite reducir las imprecisiones producidas por una rugosidad superficial excesiva. En aplicaciones en las que el tamaño máximo de indentación es dimensionalmente comparable con la rugosidad de la muestra, la dispersión y falta de exactitud de los resultados puede resultar excesiva. Son estos casos a los que se dirige la metodología desarrollada.

El desarrollo del método se ha realizado para capas finas en las que el recubrimiento presenta mayor dureza que el sustrato. Para ello, este se ha validado y aplicado utilizando recubrimientos PVD de TiO_2 depositados sobre Inconel 718, los cuales han sido posteriormente sometidos a temperaturas entre 600 °C y 1100 °C, produciéndose un aumento en la rugosidad de las muestras. Modificando diferentes parámetros del ensayo ha sido posible analizar la mejora en los resultados que aporta el procedimiento y sus fuentes de incertidumbre, y compararlo con la metodología habitual de nanoindentación.

Palabras clave: Nanoindentación, capas finas, rugosidad, abrasión superficial, PVD, óxido de titanio.

1. INTRODUCCIÓN

La medición de propiedades mecánicas en capas finas siempre ha resultado una difícil tarea debido la influencia del sustrato en los resultados una vez que el indentador sobrepasa una penetración límite [1-3]. La nanoindentación, gracias a su preciso control del desplazamiento de la punta, del orden de nanómetros, permite la obtención de diversas propiedades de una capa, tales como dureza, módulo elástico o tenacidad a fractura, aislándolas de la influencia del sustrato.

Este es el caso de los recubrimientos finos para aplicaciones tribológicas, que a lo largo de las últimas décadas se han ido desarrollando, entre otras razones, para minimizar el desgaste de elementos en diferentes aplicaciones, y que emplean tecnologías de deposición como la deposición física en fase vapor (PVD). Actualmente es habitual utilizar en este campo recubrimientos cerámicos de espesor comprendido entre 0,5 y 10 µm basados en óxidos o nitruros de titanio, cromo, cromo-aluminio, etc.

Estos recubrimientos depositados sobre un sustrato metálico conforman un sistema de capa dura y sustrato blando. Al realizar indentaciones sobre estos sistemas es comúnmente aceptado que para aislar las propiedades mecánicas, y particularmente la dureza, de la capa respecto de las del sustrato, no se debe penetrar más de una décima parte del espesor total de aquella [4,5]. De esta forma se evita la deformación plástica del sustrato y, consecuentemente, su influencia en la obtención de resultados.

Por otra parte, en capas de espesor cercano o inferior a una micra, el estado superficial puede suponer un importante inconveniente en la obtención de resultados precisos, ya que la rugosidad puede ser de un orden similar a la profundidad de indentación. Grau et al. [6] concluyeron experimentalmente que para obtener valores de dureza por nanoindentación con desviación estándar inferior a un 10 % del valor obtenido, la rugosidad media aritmética (Ra) debía ser inferior una vigésima parte de la profundidad de indentación.

Esta problemática surge en los recubrimientos cerámicos sometidos a alta temperatura, superior a 500 °C, donde las transformaciones presentes en el recubrimiento generan un aumento de la rugosidad superficial que, combinado con el bajo espesor del mismo, dificultan la obtención de resultados precisos por nanoindentación. En estos casos es necesario definir la penetración del indentador según una solución de compromiso, que habitualmente consiste en ajustarse a la penetración máxima marcada por el espesor del sustrato en detrimento de una mayor variabilidad de los resultados.

En este artículo se presenta una metodología para la modificación superficial en un paso previo al ensayo de nanoindentación y su aplicación en recubrimientos TiO_2 depositados por PVD. El método se basa en la disminución de la rugosidad de la superficie mediante una abrasión controlada, con el fin de obtener resultados precisos de las propiedades mecánicas del recubrimiento. Anteriormente, otros autores han llevado a cabo métodos similares [7,9], si bien en ningún caso han sido validados ni se han analizado las incertidumbres que puedan generar. El análisis realizado en el presente estudio permite un mayor conocimiento de estas incertidumbres y una optimización de la metodología desarrollada.

2. PROCEDIMIENTO DESARROLLADO

2.1. MATERIALES UTILIZADOS

Los recubrimientos utilizados en el presente estudio consisten en capas de óxido de titanio formadas mediante PVD sobre un sustrato de *Inconel*® 718, a través de la técnica de arco catódico. Tras la deposición, las muestras han sido sometidas a temperaturas de 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C y 1100 °C en atmósfera de aire durante 2 h, dejándose enfriar lentamente en el horno tras este periodo. La tabla 1 muestra la relación entre la temperatura de tratamiento de las muestras y los parámetros de espesor y rugosidad de los recubrimientos utilizados en el estudio, medidos mediante *calotest* e interferometría óptica, respectivamente. La nomenclatura establecida para las muestras se indica como la composición del recubrimiento (TiO_2) y la temperatura a la que se ha realizado el tratamiento térmico.

Siguiendo este procedimiento se han obtenido recubrimientos con una estructura de fases evolutiva en función de la temperatura de tratamiento, que reflejan el estado de los mismos en las aplicaciones a alta temperatura. Las fases presentes en la superficie de la muestra se han obtenido mediante difracción de rayos X (DRX), utilizando la técnica de incidencia rasante.

De estos recubrimientos, los sometidos a 800 °C se han utilizado en la etapa de desarrollo y validación del método de preparación superficial previo a nanoindentación. En el caso práctico de aplicación del método se han utilizado todos los recubrimientos mencionados anteriormente.

2.2. PREPARACIÓN SUPERFICIAL

El modo en el que una alta rugosidad condiciona los resultados de nanoindentación sobre capas finas [8,10] hace que, en muchos casos, sea necesario pulir la superficie previamente al ensayo. Un pulido plano implica una abrasión no controlada del recubrimiento, que abarca toda la superficie de la muestra y que, en el caso de capas de espesor cercano a una micra, es muy probable que dé lugar a una reducción excesiva del espesor. Por ello, en este estudio se ha realizado una preparación superficial previa al ensayo a través de una abrasión controlada con el equipo calotest.

Designación	T tratamiento térmico (°C)	Ra (nm)	Espesor (µm)
TiO_2_0	Sin tratamiento térmico	83 ± 15	2,7
TiO_2_600	600	122 ± 24	2,5
TiO_2_700	700	159 ± 9	3,0
TiO_2_800	800	167 ± 11	3,0
TiO_2_900	900	222 ± 39	0,6
TiO_2_950	950	214 ± 7	0,9
TiO_2_1000	1000	272 ± 20	1,0
TiO_2_1050	1050	318 ± 12	5,9
TiO_2_1100	1100	502 ± 36	4,0

Tabla 1: Parámetros correspondientes a los recubrimientos depositados. Los valores de Ra se muestran como valor medio ± desviación estándar

El calotest es un equipo utilizado para generar un desgaste puntual en una superficie a partir del giro de una esfera metálica de diámetro conocido (Fig. 1). Con el objeto de promover una abrasión de la capa se introduce, entre la esfera y la superficie a erosionar, unas gotas de dispersión de partículas de diamante, a la vez que el tiempo de erosión y la velocidad de giro de la esfera son previamente definidos. La fricción entre los tres cuerpos erosiona la muestra, creando un cráter con forma de casquete esférico de gran diámetro en relación a la profundidad (Fig. 2) y de muy baja rugosidad. Esta es la superficie sobre la que se realizan posteriormente las indentaciones. El tamaño del cráter puede controlarse actuando sobre los parámetros del proceso, de manera que la profundidad de abrasión sea muy superficial y no se traspase la capa.

Un primer parámetro a tener en cuenta es el tamaño de partícula de la suspensión diamantada. Al disminuir este, también lo hacen la tasa de erosión y la rugosidad obtenida tras el pulido.

Otro parámetro es el ángulo de inclinación de los puntos donde posteriormente se va a indentar. De acuerdo a Kashani y Madhavan [11], la exactitud de los resultados de indentación disminuye al inclinar el plano de indentación a causa de variación de la forma de la huella, sobreestimando la dureza y el módulo elástico del material. Con el objetivo de minimizar la pendiente del cráter, se deben utilizar esferas del mayor diámetro posible, de manera que el cráter generado tenga poca profundidad en relación a su radio.

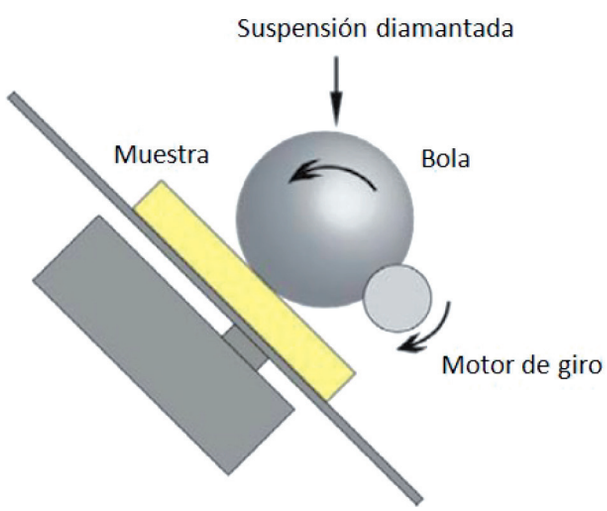


Fig. 1: Esquema de funcionamiento del equipo calotest

2.3. NANOINDENTACIÓN

Para realizar un estudio en el que las indentaciones sean comparables, es necesario que todas ellas se encuentren en zonas de igual inclinación y profundidad con respecto a la superficie inicial de la muestra. Esto se consigue creando patrones circulares concéntricos al cráter que marcan las posiciones donde se realizarán las indentaciones (Fig. 2). Estas posiciones se encuentran equiespaciadas a lo largo del patrón circular, respetando la distancia mínima entre indentaciones marcada por la norma UNE-EN ISO 14577-1:2016 [12], estipulada como cinco veces el diámetro del círculo circunscrito de la indentación.

Conocida la profundidad de indentación, es posible obtener la zona en la que se pueden realizar las nanoindentaciones según se cumpla o no la regla del 10% (Fig. 3). Si el cráter es muy profundo,

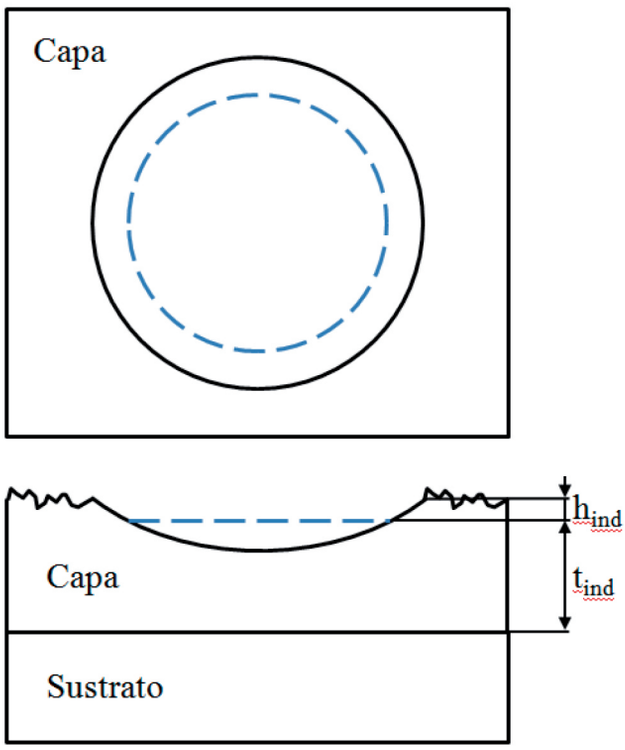


Fig. 2: Esquema del cráter creado mediante calotest y patrón de indentaciones en el mismo, indicado en línea discontinua. Plano cenital (arriba) y sección transversal (abajo). h_{ind} marca la cota a la que se realizan las indentaciones con respecto a la superficie original y t_{ind} el espesor remanente de la capa bajo esta cota

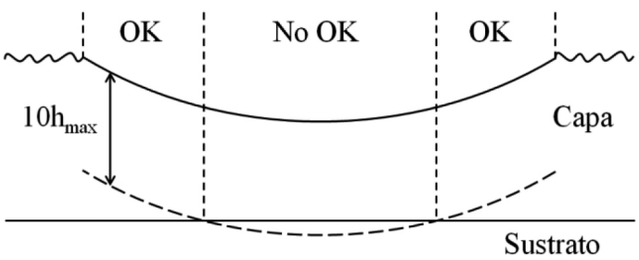


Fig. 3: Zonas en las que se pueden realizar las indentaciones. Se consideran no válidas la superficie inicial, de alta rugosidad, y la zona del cráter con un espesor de capa inferior a 10 veces la penetración máxima del indentador (h_{max}), espesor marcado por la línea discontinua paralela al cráter

esta regla únicamente se cumplirá en la zona más externa del mismo.

En el estudio realizado, los valores de espesor inicial de la capa se han obtenido mediante calotest, y la cota del patrón de indentación se ha determinado tras la obtención de un mapa tridimensional de la superficie del cráter mediante microscopía interferométrica.

La curva carga-desplazamiento de cada indentación presenta una primera fase de incremento lineal de carga de 5 s hasta carga máxima, una segunda fase de mantenimiento de carga durante 2 s que da cuenta de la fluencia del material, y una tercera fase de disminución lineal de carga hasta 0 mN en 5 s. Estas indentaciones se han realizado utilizando una punta de geometría *Berkovich*.

Tras una primera fase de evaluación en la que se realizó un barrido de cargas entre 500 µN y 10 mN, se estableció que la carga óptima que permitía penetrar de manera suficiente la capa y obtener las propiedades de la misma sin influencia del sustrato era de 5 mN.

Posteriormente a la nanoindentación, se analizaron las curvas carga-desplazamiento obtenidas mediante el método de Oliver y Pharr [13] para extraer los valores medios de dureza y de módulo de elasticidad de las capas.

3. VALIDACIÓN DEL PROCEDIMIENTO

3.1. INFLUENCIA DE LA RUGOSIDAD

3.1.1. Procedimiento experimental

La influencia de la rugosidad en el método se ha determinado mediante la realización de ensayos de nanoindentación en zonas de diferente acabado superficial, siguiendo la metodología desarrollada en los apartados 2.2 y 2.3. Para ello, se han realizado mediante calotest dos cráteres sobre el recubrimiento TiO_2_800 con una esfera de 30 mm de diámetro y suspensiones diamantadas de diferente tamaño de partículas: una de granulometría comprendida entre 0,5 µm y 1 µm y otra de granulometría inferior a 0,2 µm.

La nanoindentación se ha realizado tanto en los dos cráteres como en la superficie inicial de la muestra, superficies que presentan una rugosidad mostrada en la tabla 2. En cada una de estas zonas se han realizado un total de 60 indentaciones a igual carga y equiespaciadas en un patrón circular concéntrico al cráter.

3.1.2. Resultados y discusión

Los resultados de rugosidad de las tres zonas analizadas y los correspondientes a los ensayos de nanoindentación se muestran en la Tabla 2.

Uno de los factores que se han tenido en cuenta en la comparación entre zonas es el número de curvas que presentan anomalías evidentes al representarse las curvas carga-desplazamiento (Fig. 4). Estas anomalías pueden deberse a diferentes tipos de fallo de la capa: fallos de adhesión entre la capa y el sustrato [3], presencia y formación de grietas en la capa [2,14], micro gotas en el recubrimiento que se sueltan al indentar sobre ellas, contaminación sobre la capa o sobre la punta [8], etc. En la tabla 2 se observa que el porcentaje de indentaciones sin fallo varía de forma importante entre el cráter obtenido con la suspensión diamantada más fina y las otras dos zonas de mayor rugosidad. Esto se asocia a que el relieve más abrupto de la superficie de indentación en las zonas de mayor rugosidad facilita la formación de grietas en la capa depositada, así como la contaminación de la superficie, en relación a superficies de menor rugosidad.

Analizando los resultados de profundidad de indentación (h_{max}), dureza (H) y módulo elástico reducido (E_r) de la tabla 2, se aprecia que los valores más precisos corresponden, en todos los casos, al cráter obtenido con suspensión diamantada fina. Ese es el único caso en el que la penetración máxima supera el valor de Ra en más de un orden de magnitud.

	Ra (nm)	h_{max} (nm)	H (GPa)	E_r (GPa)	Indent. sin fallo (%)
Cráter 0,2 µm	8±3	126±8	14,5±1,5	176±10	88
Cráter 0,5-1 µm	88±3	130±21	14,3±3,8	179±38	40
Superficie inicial	167±15	148±14	10,9±1,7	167±16	42

Tabla 2: Parámetros de la capa y resultados de nanoindentación sobre superficies de diferente rugosidad. h_{max}, H y E_r mostrados como valor medio ± desviación estándar

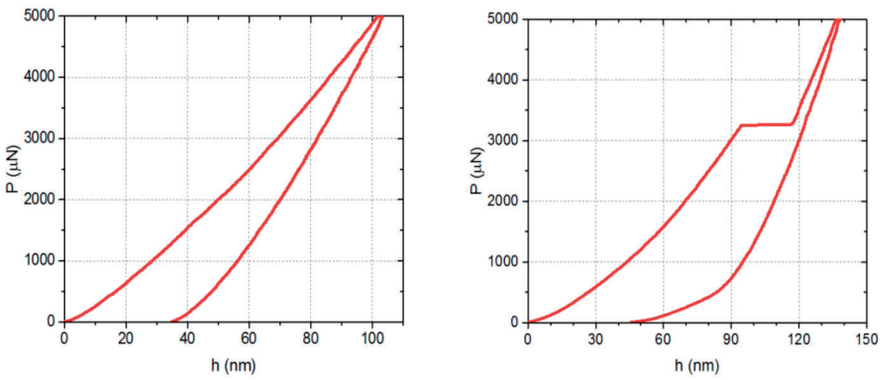


Fig. 4: Curva carga-desplazamiento sin fallo (izda.) y con fallo por rotura de capa (dcha.). En la segunda se aprecia un desplazamiento brusco sin apenas variación en la carga en el momento de la rotura

do con la primera esfera se obtienen zonas de mayor inclinación que en el generado con la segunda.

Se han realizado nanoindentaciónes en cuatro patrones de diferente inclinación, repartidas entre los dos cráteres: 0,03°, 0,24°, 0,45° y 1,06°. El número de indentaciones por patrón es de 40, excepto en el de menor ángulo, donde sólo se han realizado 10 para evitar influencia entre indentaciones. El esquema de carga es el mismo que el definido en el apartado 2.3.

3.2. INFLUENCIA DE LA INCLINACIÓN

3.2.1. Procedimiento experimental

La influencia de la inclinación en el método se ha determinado mediante la realización de ensayos de nanoindentación en zonas de diferente inclinación de dos cráteres diferentes sobre la muestra TiO_2_800, siguiendo la metodología desarrollada en los apartados 2.2 y 2.3. Ambos cráteres se han obtenido mediante *calotest* con una solución diamantada de partículas inferiores a 0,2 µm. La diferencia entre ambos es la esfera utilizada, siendo esta de 15 mm y 30 mm de diámetro. De esta forma, en el cráter generado con la primera esfera se obtienen zonas de mayor inclinación que en el generado con la segunda.

3.2.2. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de la nanoindentación se muestran en la tabla 3. En ella no es posible apreciar ninguna tendencia para los valores medios de h_{max}, H y E_r en función de las inclinaciones tomadas, ni tampoco del porcentaje de indentaciones sin fallo. Sin embargo, sí se aprecia un ligero aumento de la dispersión de los valores al aumentar la inclinación. Por lo tanto, la inclinación de la superficie del cráter cuando esta se encuentra en valores cercanos o inferiores a 1° no genera una pérdida de exactitud apreciable, como indican Kashani y Madhavan [11], pero sí una disminución en la precisión de los resultados. Para evitar la imprecisión por la inclinación del cráter, las indentaciones en el interior los mismos

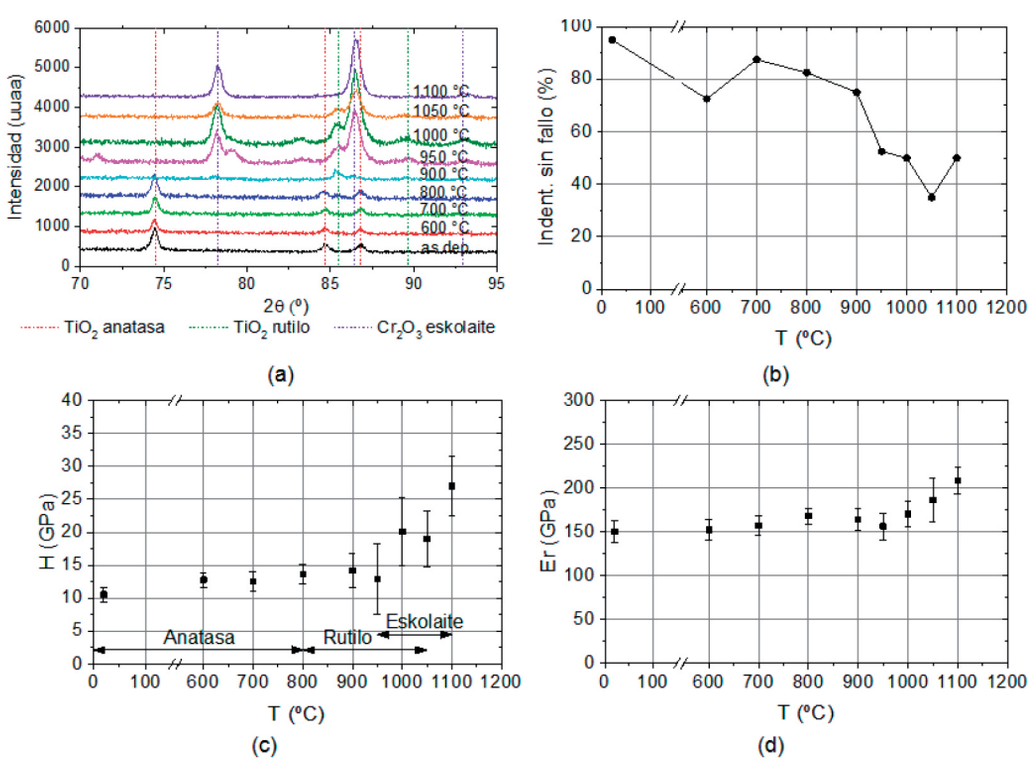


Fig. 5: Espectros de difracción de rayos X (a) ,número de indentaciones sin fallo (b), dureza (c) y módulo elástico reducido (d) de las muestras recubiertas con TiO2 y tratadas a diferentes temperaturas. El gráfico (c) muestra las fases presentes a las diferentes temperaturas de tratamiento

Inclinación (°)	h_{max} (nm)	H (GPa)	E_r (GPa)	Indent. sin fallo (%)
0,03±0,03	126±4	14,3±0,9	175±6	80
0,24±0,03	125±6	14,7±1,4	174±8	82
0,45±0,07	130±7	13,6±1,5	168±9	92
1,06±0,09	126±10	14,4±1,8	176±15	85

Tabla 3: Resultados de nanoindentación sobre superficies de diferente inclinación. h_{max}, H y E_r mostrados como valor medio ± desviación estándar

deben realizarse en la zona de menor pendiente que cumpla la regla empírica del 10 %.

4. CASO PRÁCTICO. RECUBRIMIENTOS DE TiO_2

Los recubrimientos finos depositados mediante PVD, tras someterlos a altas temperaturas y provocar transformaciones en los compuestos presentes, dan lugar habitualmente a superficies de rugosidad elevada para obtener sus propiedades mecánicas mediante nanoindentación. Por ello, se ha aplicado el método desarrollado a recubrimientos de TiO_2 depositados por deposición física en fase vapor y sometidos posteriormente a temperaturas comprendidas entre 600 °C y 1100 °C.

A todas las muestras se les han realizado 40 indentaciones repartidas en 2 cráteres, utilizando para la abrasión una esfera de 30 mm de diámetro y una suspensión diamantada de partículas de tamaño inferior a 0,2 µm. Los parámetros de abrasión del *calotest* se han regulado para obtener cráteres comprendidos entre 250 µm y 300 µm de diámetro. Así mismo, se ha obtenido espectros de difracción de rayos X para observar las transformaciones de fase presentes y correlacionarlas con los resultados obtenidos por nanoindentación. Los resultados de ambos ensayos se muestran en la fig. 5.

Los resultados de DRX (Fig. 5(a)) muestran que la fase presente en la muestra sin tratar térmicamente corresponde a la fase anatasa del TiO_2. En las muestras tratadas hasta 800°C no se aprecian variaciones, pero al tratar a 900°C el TiO_2 sufre un reordenamiento cristalino para formar la fase rutilo. A tratamientos térmicos a temperatura superior a 1000 °C ocurre una degradación del TiO_2 para dejar paso a una capa de Cr_2O_3 en forma *eskolaite*, proveniente de la oxidación del cromo del sustrato que ha difundido a la superficie.

En referencia a los resultados obtenidos por nanoindentación se observa que, si bien el porcentaje de curvas sin fallo es alto para los ensayos sobre muestras tratadas hasta 900°, superior a, 70 %, este disminuye a valores comprendidos entre el 30 % y el 50 % tras el cambio de fase. A pesar de la disminución de este parámetro, este ha sido suficiente para poder obtener resultados de dureza y módulo elástico mediante la metodología desarrollada.

La evolución de la dureza y el módulo elástico se muestra en la fig. 5(c) y fig. 5(d), apreciando un aumento escalonado en los cambios de fase. Ambos parámetros aumentan notablemente al aparecer el *eskolaite*, alcanzando los valores máximos de 27 GPa y 208 GPa al tratar térmicamente a 1100 °C.

Los valores de dureza obtenidos para las diferentes fases encontradas en la superficie son: 13 GPa para la anatasa, 19 GPa para el rutilo y 25 GPa para el *eskolaite*. Estos valores son similares a los encontrados en bibliografía [15-16], si bien se puede encontrar un gran abanico de valores según la técnica y las condiciones de deposición utilizadas [17-20].

5. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un método que permite conseguir una mayor precisión en las medidas de nano-indentación sobre sistemas de capa dura de alta rugosidad y sustrato blando. Esto se ha conseguido mediante una erosión controlada de la superficie mediante *calotest* y utilizando una suspensión de diamante de tamaño de partícula inferior a 0,2 µm, obteniendo un cráter de poca profundidad y muy baja rugosidad.

La inclinación de la superficie del cráter tiene influencia en la precisión de los resultados obtenidos. Realizando ensayos similares en patrones de 0,03° y 1,06° de inclinación, la desviación estándar de los resultados de dureza y módulo elástico obtenidos en el segundo se ve multiplicada por 2. Por tanto, la realización de las indentaciones en la zona de menor inclinación del cráter aporta mayor precisión a los resultados.

Los ensayos realizados han servido para comprobar que el método desarrollado es válido, mejorando los resultados obtenidos en nanoindentación de capas finas de alta rugosidad que siguen un esquema de capa dura y sustrato blando.

Tras aplicar el método desarrollado a muestras de TiO_2 sometidas a tratamientos térmicos entre 600 °C y 1100 °C con superficies con Ra entre 80 nm y 500 nm, se ha observado un aumento de la dureza y módulo elástico reducido al aumentar la temperatura de tratamiento, el cual se maximiza a partir de 1000 °C tras la formación de óxidos de cromo proveniente del sustrato (Inconel® 718). Los valores iniciales son de H=10,6 GPa y E_r=150 GPa, y los máximos, al tratar a 1100 °C, son de H=27,8 GPa y E_r=208 GPa.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Korsunsky A.M., McGurk M.R., Bull S.J et al. "On the hardness of coated systems". Surf. Coatings Technol. Vol.99 p.171–183. DOI: https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00522-7
[2] Page T.F., Hainsworth S.V. "Using nanoindentation techniques for the characterization of coated systems: a critique". Surf. Coatings Technol. Vol.61 p.201–208. DOI: https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90226-E
[3] Fischer-Cripps A.C. Nanoindentation. 3ª edición. Springer-Verlag New York, 2011. 282 p. ISBN:978-1-4614-2960-9
[4] Tabor D. The Hardness of Metals. Oxford University Press, New York, 1951
[5] Saha R., Nix W.D. "Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation". Acta Mater. Vol.50 p.23–38. DOI: https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00328-7
[6] Grau P., Ullner C., Behncke H.H. "Uncertainty of depth sensing hardness. Effect of roughness". Materialprüfung. Vol.39 p.362-367.
[7] Nitti M.A., Cicala G., Brescia R. et al. "Mechanical properties of MWPECVD diamond coatings on Si substrate via nanoindentation". Diam. Relat. Mater. Vol.20 p.221–226. DOI: https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.12.002
[8] Demas N.G., Lorenzo-Martin C., Ajayi O.O. et al. "Measurement of Thin-film Coating Hardness in the Presence of Contamination and Roughness: Implications for Tribology". Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. Vol.47 p.1–12. DOI: https://doi.org/10.1007/s11661-016-3342-9
[9] Vašina P., Soucek P., Schmidtová T. et al. "Depth profile analyses of nc-TiC/a-C:H coating prepared by balanced magnetron sputtering". Surf. Coatings Technol. Vol.205 p.S53-S56. DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.02.038
[10] Laurent-Brocq M., Béjanin E., Champion Y. "Influence of roughness and tilt on nanoindentation measurements: A quantitative model". Scanning. Vol.37 p.350–60. DOI: https://doi.org/10.1002/sca.21220
[11] Kashani M.S., Madhavan V. "Analysis and correction of the effect of sample tilt on results of nanoindentation". Acta Mater. Vol.59 p.883–895. DOI: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.051
[12] Ensayo de penetración monitorizado para la determinación de la dureza y otros parámetros de los materiales. Parte 1: método de ensayo, (2016).
[13] Oliver W.C., Pharr G.M. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments". J. Mater. Res. Vol.7 p.1564–1583. DOI: https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564
[14] Whitehead A.J., Page T.F. "Nanoindentation studies of thin film coated systems". Thin Solid Films. Vol.220 p.277–283. DOI: https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90585-Y
[15] Bendavid A., Martin P.J., Takikawa H. "Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition". Thin Solid Films. Vol.360 p.241–249. DOI: https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00937-2
[16] Hones P., Diserens M., Lévy F. "Characterization of sputter-deposited chromium oxide thin films" Surf. Coatings Technol. Vol.120–121 p.277–283. DOI: https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00384-9
[17] Kaczmarek D., Domaradzki J., Wojcieszak D. et al. "Hardness of Nanocrystalline TiO_2 Thin Films". J. NANO Res. Vol.18–19 p.195–200. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.18-19.195
[18] Kaczmarek D., Wojcieszak D., Domaradzki J. "Influence of nanocrystalline structure and composition on hardness of thin films based on TiO2" Cent. Eur. J. Phys. Vol.9 p.349–353. DOI: https://doi.org/10.2478/s11534-010-0112-y
[19] Abu-Shgair K., Abu-Safe H.H., Aryasomayajula A. et al. "Characterizing crystalline chromium oxide thin film growth parameters". Rev.Adv.Mater.Sci. Vol.24 p.64–68. http://194.226.210.10/e-journals/RAMS/no_12410/abu-shgair2.pdf
[20] Khojier K., Savaloni H., Ashkabusi Z. et al. "Structural, mechanical and tribological characterization of chromium oxide thin films prepared by post-annealing of Cr thin films". Appl. Surf. Sci. Vol.284 p.489–496. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.123