

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Tese de Doutorado

**"Padronização da Micro e Nanodureza
Por Penetração Instrumentada"**

Autor: Renato Reis Machado
Orientadora: Profa. Geralda Cristina Durães de Godoy
Co-orientadora: Dra. Margareth Spangler Andrade

Novembro/2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Renato Reis Machado

PADRONIZAÇÃO DA MICRO E NANODUREZA
POR PENETRAÇÃO INSTRUMENTADA

Tese de Doutorado apresentada ao Curso
de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade
Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Metalurgia Física
Orientadora: Profa. Geralda Cristina
Durães de Godoy
Co-orientadora: Dra. Margareth Spangler
Andrade

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2005

Aos meus amores,
Chris, Gabriela e ao bebê que vai chegar
para tornar nosso lar ainda mais feliz.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Seu Nonô e Dona Elza.

Aos meus irmãos pelo carinho, dedicação e apoio em todos os momentos de felicidades e dificuldades.

Aos meus queridos sogros, Lulu e Verinha e cunhados Júnior e Ana pela acolhida, carinho e compreensão.

Às minhas sobrinhas, Carol, Dani e Bruna, Juju e Carol, Mariana e, em especial às minhas queridas afilhadas Jô e Sofia.

Às minhas orientadoras Cristina Godoy e Margareth Spangler pelo conhecimento e sabedoria empreendidos na coordenação deste trabalho.

Aos meus amigos, Eduardo e Patrícia, André e Patrícia, Flávio e Célia pelos excelentes momentos de convivência.

Aos meus colegas do Cetec-MG, em especial ao Jorge Saffar, Vilela, Rosa, Ana Luíza, Tácito e Orlando, pelas boas discussões técnicas e pelos bate-papos durante os necessários momentos de descontração.

Aos meus colegas do CPGEM/UFMG em seus vários departamentos e laboratórios, em especial aos do Laboratório de Recobrimentos Tribológicos: Rafael, Marília, Janaína e Sandra e aos colegas de início de curso Wagner e PC pelo apoio e discussões técnicas.

Aos meus amigos e companheiros do Inmetro, especialmente da Dimec: Jorge Cruz, Cabral, Ademir, Cláudio, Sérgio, Rafael, Motta, João, José Renato, JJ e Virgínia.

Aos meus colegas do NIST/EUA, por acreditarem no meu potencial e por abrirem as “portas” dos diversos laboratórios reconhecidos mundialmente, para que eu pudesse realizar meus trabalhos experimentais. Agradeço especialmente ao Doug Smith e Debbie Kaiser pela supervisão despendida e notória inteligência. Aos colegas Wolfgang Haller, Bernie Hockey, Ed Fuller, Dan Xiang, George Quinn, Sam Low, Li Ma e Jon Pratt pelo companheirismo e excelentes discussões técnicas. E aos meus colegas de almoço: Jimmy Kelly, John Blendell, Dennis Minor, Mark Vaudin, Adam Scotch, Michael Lufaso, John Cahn, Brian Lawn e Yu Zhang pelos momentos de prazer e descontração. Ao Bryan Huey pela amizade.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	05
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	06
3.1. Dureza Convencional por Penetração.....	06
3.1.1. Histórico e Definições.....	06
3.1.2. Padronização da Grandeza.....	10
3.1.3. Escalas de Medição.....	10
3.1.4. Disseminação da Grandeza.....	15
3.2. Novo Método de Medição de Dureza e Propriedades de Materiais por Penetração Instrumentada.....	18
3.2.1. Histórico e Definições.....	18
3.2.2. Estabelecimento de Novo Método.....	19
3.2.3. Desenvolvimento de Pesquisas Pré-normativas.....	28
3.2.4. Ensaio por Penetração Instrumentada.....	31
3.2.5. Padronização do Ensaio por Penetração Instrumentada.....	32
3.2.5.1. Material de Referência Certificado.....	32
3.2.5.2. Procedimento de Ensaio.....	33
3.2.6. Disseminação da Grandeza.....	33
3.2.7. Aplicações Correntes do Novo Método.....	34
3.2.8. Demandas nacionais.....	35
3.2.8.1. Materiais Nanoestruturados.....	36
3.2.8.2. Filmes Tribológicos.....	37
3.2.8.3. Filmes Decorativos.....	38
3.2.9. Outras Demandas.....	41
3.2.9.1. Avaliações de Pequenas Profundidades de Penetração.....	41
3.2.9.2. Medições Localizadas com Resolução Nanométrica.....	42

3.2.9.3. Descrição de Discordâncias Residuais e Respostas Elasto-plásticas.....	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1. Materiais.....	45
4.2. Equipamentos.....	46
4.2.1. Equipamentos de Penetração Instrumentada.....	47
4.2.1.1. Ultra-micro Durômetro DUH-W201S/Shimadzu.....	48
4.2.1.2. Nanoindenter XP/MTS.....	49
4.2.1.3. Nanoindenter Hysitron/Triboscope.....	51
4.2.2. Microscópio de Força Atômica.....	51
4.5 Parâmetros de Ensaio.....	55
4.3.1. Parâmetros de ensaio – XP/MTS.....	55
4.3.2. Parâmetros de ensaio – DUH-W201S.....	56
4.3.3 Parâmetros de ensaio – Hysitron/Triboscope.....	57
4.4. Fatores que Afetam o Ensaio de Penetração Instrumentada.....	57
4.4.1. Rigidez do Equipamento e Geometria do Penetrador.....	57
4.4.1.1. Rigidez do Equipamento de Penetração Instrumentada.....	58
4.4.1.2. Geometria do Penetrador.....	61
4.4.2. Variação Térmica.....	64
4.4.3. Ponto Inicial de Contato.....	65
4.4.4. Empilhamento Superficial e Afundamento Superficial.....	65
4.4.5. Efeito do Tamanho da Impressão.....	66
4.4.6. Rugosidade Superficial.....	68
4.4.7. Arredondamento da Ponta do Penetrador.....	68
4.4.8 Limpeza da Ponta do Penetrador.....	68
4.4.9 Tensões Residuais.....	68
4.4.10.Trincas.....	69
4.5. Caracterização de Filmes Finos.....	70
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
5.1. Calibração da Força de Medição do Equipamento de Penetração Instrumentada.....	74

5.2. Deflexão Elástica da Estrutura do Equipamento e Função de Área do Penetrador.....	76
5.2.1. Determinação de C_f	77
5.2.2. Determinação de $A_p(h_c)$	79
5.2.2.1. Método de Oliver e Pharr.....	79
5.2.2.2. Área Teórica do Penetrador.....	81
5.2.2.3. Área Empírica do Penetrador.....	83
5.3. Outros Fatores que Afetam os Resultados do EPI.....	89
5.3.1. Rugosidade Superficial.....	89
5.3.2. Empilhamento Superficial.....	90
5.3.3. Força Aplicada sobre a Rigidez de Contato ao Quadrado.....	94
5.3.4. Ponto Inicial de Contato.....	96
5.4. Dureza e Módulo de Elasticidade.....	98
5.4.1. Resultados do SiO ₂ – XP/MTS.....	98
5.4.2. Resultados do BK7 – XP/MTS.....	103
5.4.3. Resultados do N-LAK33 – XP/MTS.....	109
5.4.4. Resultados da Safira – XP/MTS.....	115
5.4.5. Resultados da Safira – Hysitron/TriboScope.....	120
5.4.6. Resultados do Corning 8363 – XP/MTS.....	124
5.4.7. Resultados do SF66 – XP/MTS.....	127
5.5. Comparações entre os Resultados Obtidos pelos Equipamentos Nanoindenter XP/MTS e Ultra-micro Durômetro DUH-W201S/Shimadzu.....	131
5.6. Critérios para escolha de materiais a serem certificados como padrão referência para as medidas de micro e nanodureza por penetração instrumentada.....	139
6. CONCLUSÕES.....	140
7. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO.....	144
8. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	145

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	146
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148
ANEXO A Procedimento Utilizado para o Acabamento Superficial dos Vidros Óxidos.....	156

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Desenho esquemático da realização da escala de dureza Brinell (NBR NM 187-1).....	11
Figura 3.2	Desenho esquemático da realização da escala de dureza Rockwell (NBR NM 146-1).....	12
Figura 3.3	Desenho esquemático da realização da escala de dureza Vickers (NBR NM 188-1).....	14
Figura 3.4	Estrutura da cadeia de rastreabilidade metrológica de dureza por penetração no País.....	17
Figura 3.5	Representação gráfica do ciclo de medição considerando o comportamento força-profundidade de penetração (ISO 14577-1).....	20
Figura 3.6	Esquema da seção transversal de uma impressão Vickers, considerando o ciclo de medição com comportamento força-profundidade de penetração (ISO 14577-1).....	22
Figura 3.7	Amostra de aço IF com realização de 2 passes ARB.....	37
Figura 3.8	Amostra de aço IF com realização de 32 passes ARB.....	37
Figura 3.9	Imagens de MFA antes e após a aplicação de $F_{\max} = 100\mu\text{N}$, em filmes de ouro com baixa e alta porosidade em um aço AISI 304.....	40
Figura 3.10	Curvas F_xh para filmes de interferência de ouro com baixa e alta porosidade, crescidos em um aço inoxidável AISI 304, $F_{\max} = 100\mu\text{N}$..	41
Figura 3.11	Impressões realizadas na liga CMSX-6, utilizando $F_{\max} = 500\mu\text{N}$. A matriz corresponde às áreas escuras e a fase γ' as áreas claras.....	42
Figura 3.12	Imagem da trinca em um monocristal de NiAl, por MFA, sob flexão pura. A escala em cinza corresponde a uma altura máxima de 30nm.....	43
Figura 3.13	Imagem de MET do MgO {001}, $F_{\max} = 1\text{mN}$	44
Figura 3.14	Imagem de MET do Si {111}, $F_{\max} = 1\text{mN}$	44
Figura 3.15	Curvas F_xh realizadas no MgO {001} e no Si {111}, $F_{\max} = 1\text{mN}$	44
Figura 4.1	Princípio de funcionamento dos equipamentos de ensaio por profundidade de penetração (ISO/FDIS 14577-4).....	47
Figura 4.2	Princípio de funcionamento do equipamento de penetração instrumentada de ultra-micro dureza DUH-W201S/Shimadzu	

	(Shimadzu DUH-W201S Instruction Manual).....	49
Figura 4.3	Princípio de funcionamento do equipamento de penetração instrumentada Nanoindenter XP/MTS (MTS Nano Instruments - Nanoindentation User Guide).....	50
Figura 4.4	Princípio de funcionamento do transdutor capacitivo do equipamento de penetração instrumentada Nanoindenter Hysitron/Triboscope (Hysitron/Triboscope User Manual).....	51
Figura 4.5	Esquema básico de um microscópio de varredura por sonda (Howland e Benatar, 1996).....	53
Figura 4.6	(a) Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de MFA; (b) Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas (Howland e Benatar, 1996).....	53
Figura 4.7	Esquema de um sistema massa/mola em série, representativo da combinação amostra/penetrador e estrutura de força do equipamento....	59
Figura 4.8	Processo iterativo para determinação da deflexão elástica do equipamento.....	64
Figura 4.9	Esquema representativo dos fenômenos de Empilhamento “ <i>pile-up</i> ” e Afundamento “ <i>sink-in</i> ” Superficiais.....	65
Figura 4.10	Filme macio de Al em substrato duro de vidro (Hay e Pharr, 2002).....	66
Figura 4.11	Filme duro de NiP em substrato macio de Cu (Hay e Pharr, 2002).....	66
Figura 4.12	Discordâncias criadas por um penetrador cônico. A estrutura das discordâncias é descrita como um “ <i>loop</i> ” circular de discordâncias (Nix e Gao, 1998).....	67
Figura 4.13	Imagem de uma trinca <i>half-penny</i> (radial/mediana) provocada pela impressão de um penetrador Berkovich (Volinsky <i>et al.</i> , 2004).....	70
Figura 4.14	Imagem de uma trinca radial provocada pela impressão de um penetrador Berkovich (Volinsky <i>et al.</i> , 2004).....	70
Figura 5.1	Desenho esquemático do transdutor de força capacitivo (Smith, 2004)..	74
Figura 5.2	Desenho esquemático da balança de força eletrostática (Pratt <i>et al.</i> , 2004).....	75

- Figura 5.3** Transdutor de força instalado na base do equipamento de penetração instrumentada Nanoindenter XP/MTS (Smith, 2004)..... 75
- Figura 5.4** Erro da força aplicada pelo equipamento XP/MTS, tendo como referência o transdutor de força rastreado em relação à balança primária do NIST/USA (Smith, 2004).....76
- Figura 5.5** Curva $C_T(dh/dF) \times 1/\sqrt{A_p(h_c)}$, onde a interseção com o eixo y, após a extrapolação do ajuste linear, forneceu o valor de C_f igual a 0,01359nm/mN (XP/MTS)..... 78
- Figura 5.6** Desenho esquemático da geometria ideal de um penetrador Berkovich (ISO 14577-2)..... 81
- Figura 5.7** – Imagens de MFA do penetrador Berkovich em 3D (XP/MTS). Imagem à esquerda: varredura = 15 μ m \times 15 μ m, escala em Z = 2500nm. Imagem à direita: varredura = 3 μ m \times 3 μ m, escala em Z = 8000nm..... 83
- Figura 5.8** Imagem de MFA do penetrador Berkovich utilizado no XP/MTS. Região em destaque, mostra a irregularidade da ponta. Varredura = 3 μ m \times 3 μ m, escala em Z = 8000nm..... 84
- Figura 5.9** Imagem de MFA mostrando a distorção geométrica da ponta do penetrador. A área, $A = 376899\text{nm}^2$, foi determinada partir do software Nanoscope 5.12b49 (Digital Instruments Inc., Santa Bárbara, CA, USA) com a função usada para medir tamanho de grão..... 84
- Figura 5.10** Curvas $A_p(h_c) \times h_c$, mostrando as diferenças entre o penetrador Berkovich com ponta ideal e a função determinada pelo material SiO₂, após o ajuste polinomial de sua curva característica (XP/MTS)..... 87
- Figura 5.11** Razão $A_p(h_c)/A_p(h_c)i$ em função da profundidade de contato do penetrador Berkovich, utilizando o material de referência SiO₂, $h_{\text{max}} = 2000\text{nm}$ ($F \sim 500\text{mN}$) (XP/MTS)..... 88
- Figura 5.12** Imagens de MFA da superfície de dois candidatos a material de referência. Imagem à esquerda: SiO₂. Imagem à direita: SF66. Varredura = 10 μ m \times 10 μ m, escala em Z = 100nm..... 89
- Figura 5.13** Curva $h_p/h_{\text{max}} \times A/A_i$ relativa às propriedades fundamentais que influenciam o surgimento do empilhamento e afundamento superficial

	(Bolshakov e Pharr, 1998).....	91
Figura 5.14	Empilhamento (361,14nm) ocorrido na amostra SiO ₂ , F _{max} = 500mN (h ~ 2000nm). Varredura = 20µmx20µm, escala em Z = 2000nm.....	93
Figura 5.15	Pequeno empilhamento (46,73nm) ocorrido na amostra BK7, F _{max} = 500mN (h ~ 2000nm). Varredura = 20µmx20µm, escala em Z = 2000nm.....	93
Figura 5.16	Pequeno empilhamento (84,62nm) ocorrido na amostra N-LAK33, F _{max} = 500mN (h ~ 2000nm). Varredura = 30µmx30µm, escala em Z = 2000nm.....	94
Figura 5.17	Curva típica F/S^2xh para a sílica fundida, onde se percebe valores constantes apenas a partir de 500nm de profundidade (Oliver e Pharr, 2004).....	95
Figura 5.18	Curva experimental F/S^2xh para a Safira, onde se percebe valores constantes a partir de 70nm de profundidade, h _{max} = 1000nm (XP/MTS).....	96
Figura 5.19	Detecção do ponto inicial de contato (toque do penetrador na amostra) em um ensaio pelo método da medição contínua da rigidez. Amostra BK7, h _{max} = 2000nm (XP/MTS).....	97
Figura 5.20	Curva Fxh da amostra SiO ₂ , F _{max} = 100mN (XP/MTS).....	99
Figura 5.21	Curva Hxh da amostra SiO ₂ , considerando-se três candidatos a material de referência (SiO ₂ , BK7, N-LAK33) e a função de área original do fabricante, h _{max} = 2000nm (XP/MTS).....	101
Figura 5.22	Curva Exh da amostra SiO ₂ , considerando-se três candidatos a material de referência (SiO ₂ , BK7 e N-LAK33) e a função de área original do fabricante, h _{max} = 2000nm (XP/MTS).....	101
Figura 5.23	Imagem topográfica (à esquerda) e da deflexão da sonda (à direita), via MFA, da impressão realizada na amostra SiO ₂ , F _{max} = 100mN (XP/MTS). Varredura = 15µmx15µm, escala em Z = 1000nm.....	103
Figura 5.24	Curva Fxh da amostra BK7, F _{max} = 100mN (XP/MTS).....	103
Figura 5.25	Curva Hxh da amostra BK7, considerando-se três candidatos a material de referência (SiO ₂ , N-LAK33 e BK7) e a função de área original do fabricante, h _{max} = 2000nm (XP/MTS).....	105

- Figura 5.26** Curva *Exh* da amostra BK7, considerando-se três candidatos a material de referência (SiO₂, N-LAK33 e BK7) e a função de área original do fabricante, $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS)..... 105
- Figura 5.27** Imagem topográfica (à esquerda) e da deflexão da sonda (à direita), via MFA, da impressão realizada na amostra BK7, $F_{\max} = 100\text{mN}$ (XP/MTS). Varredura = $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$, escala em Z = 1000nm 107
- Figura 5.28** Imagens MFA a partir da deflexão da sonda - SiO₂ (esquerda) e BK7 (direita) – método de ensaio MCR, $h_{\max} = 2000\text{nm}$ ($F \sim 500\text{mN}$) (XP/MTS). Varredura = $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$, escala em Z = $0,5\text{V}$ 108
- Figura 5.29** Imagens topográficas, via MFA, - SiO₂ (esquerda) e BK7 (direita) – método de ensaio MCR, $h_{\max} = 2000\text{nm}$ ($F \sim 500\text{mN}$) (XP/MTS). Varredura = $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$, escala em Z = 2000nm 108
- Figura 5.30** Curva *Fxh* da amostra N-LAK33, $F_{\max} = 100\text{mN}$ (XP/MTS)..... 109
- Figura 5.31** Curva *Hxh* da amostra N-LAK33, considerando-se três candidatos a material de referência (SiO₂, N-LAK33 e BK7) e a função de área original do fabricante, $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS)..... 111
- Figura 5.32** Curva *Exh* da amostra N-LAK33, considerando-se três candidatos a material de referência (SiO₂, N-LAK33 e BK7) e a função de área original do fabricante, $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS)..... 111
- Figura 5.33** Imagem topográfica, via MFA, da impressão realizada na amostra N-LAK33, $F_{\max} = 100\text{mN}$ (XP/MTS). Varredura = $12\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$, escala em Z = 1000nm 113
- Figura 5.34** Imagem de MFA do material N-LAK33, $F_{\max} = 500\text{mN}$ ($h \sim 2000\text{nm}$) (XP/MTS), varredura = $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$, escala em Z = 2500nm . Imagem à esquerda: topográfica. Imagem à direita: deflexão da sonda..... 114
- Figura 5.35** Imagem de MFA da amostra N-LAK33, $F_{\max} = 20\text{mN}$ ($h \sim 390\text{nm}$) (XP/MTS), varredura = $7\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$, escala em Z = 400nm . Imagem à esquerda: topográfica. Imagem à direita: deflexão da sonda..... 115
- Figura 5.36** Imagem de MFA da amostra N-LAK33, $F_{\max} = 200\text{mN}$ ($h \sim 1300\text{nm}$) (XP/MTS), varredura = $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$, escala em Z = 1500nm . Imagem à esquerda: topográfica. Imagem à direita: deflexão da sonda..... 115
- Figura 5.37** Curvas *Fxh* da Safira a partir do ensaio de penetração instrumentada

	em 5 passos de força, $F_{\max} = 10\text{mN}$ (XP/MTS).....	116
Figura 5.38	Curvas Fxh da Safira, $F_{\max} = 2\text{mN}$ (XP/MTS).....	117
Figura 5.39	Gráfico do ensaio da Safira em $F_{\max} = 3\text{mN}$ (XP/MTS).....	118
Figura 5.40	Curva Fxh da Safira, mostrando o evento ocorrido em $F \sim 3\text{mN}$ ($h \sim 50\text{nm}$ a 70nm), durante a aplicação da força, $F_{\max} = 5\text{mN}$ (XP/MTS).....	119
Figura 5.41	Evento ocorrido durante o ensaio na amostra Safira, a partir de uma deformação instantânea, provavelmente devido a ocorrência de trincas em $h \sim 50$ a 70nm , $F_{\max} = 5\text{mN}$ (XP/MTS).....	119
Figura 5.42	Curva Fxh do Silício, mostrando a mudança de fase durante a remoção da força em $h \sim 630$ a 680nm , $F_{\max} = 100\text{mN}$ (Shimadzu DUH- W201S).....	120
Figura 5.43	Gráfico do EPI, com 5 passos de força, mostrando a trinca “pop-in” gerada na Safira em $F \sim 3000\mu\text{N}$ ($h \sim 50$ a 70nm), $F_{\max} = 5000\mu\text{N}$ (Hysitron/Triboscope).....	121
Figura 5.44	Imagem topográfica de MFA da Safira, $F_{\max} = 5000\mu\text{N}$ ($h \sim 90\text{nm}$) (Hysitron/Triboscope).....	121
Figura 5.45	Curva Hxh da amostra Safira, considerando-se o candidato a material de referência SiO_2 , $h_{\max} = 1000\text{nm}$ (XP/MTS).....	122
Figura 5.46	Curva Exh da amostra Safira, considerando-se o candidato a material de referência SiO_2 , $h_{\max} = 1000\text{nm}$ (XP/MTS).....	123
Figura 5.47	Curva Fxh da amostra Corning 8363, $F_{\max} = 20\text{mN}$ (XP/MTS).....	124
Figura 5.48	Empilhamento superficial (região mais clara da imagem) igual a $35,73\text{nm}$, ocorrido na amostra Corning 8363, $F_{\max} = 1\text{mN}$ (XP/MTS). Varredura = $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$, escala em $Z = 300\text{nm}$	125
Figura 5.49	Curva Hxh da amostra Corning 8363, considerando-se o candidato a material de referência SiO_2 , $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).....	126
Figura 5.50	Curva Exh da amostra Corning 8363, considerando-se o candidato a material de referência SiO_2 , $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).....	126
Figura 5.51	Curva Fxh da amostra SF66, $F_{\max} = 20\text{mN}$ (XP/MTS).....	128
Figura 5.52	Curva Hxh da amostra SF66, considerando-se o candidato a material de referência SiO_2 , $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).....	129

- Figura 5.53** Curva *Exh* da amostra SF66, considerando-se o candidato a material de referência SiO₂, $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS)..... 129
- Figura 5.54** Empilhamento superficial (parte clara da imagem) igual a 35,18nm, ocorrido na amostra de vidro SF66, $F_{\max} = 1\text{mN}$ (XP/MTS), varredura = $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$, escala em Z = 300nm..... 131
- Figura 5.55** Janela do programa ANALYST, mostrando em destaque o peso (2) dado às funções de área calculadas..... 133
- Figura 5.56** Gráfico comparativo *HxF* entre os programas ANALYST-TW4 e DUREZA, a partir do EPI usando o equipamento XP/MTS na amostra N-LAK33, após correção por meio de três materiais distintos ($F_{\max} = 500\text{mN}$)..... 134
- Figura 5.57** Gráfico comparativo *ExF* entre os programas ANALYST-TW4 e DUREZA, a partir do EPI usando o equipamento XP/MTS na amostra N-LAK33, após correção por meio de três materiais distintos ($F_{\max} = 500\text{mN}$)..... 135
- Figura 5.58** Curva *Hxh* a partir do EPI usando o equipamento XP/MTS na amostra BK7 ($h_{\max} = 2000\text{nm}$), determinada por meio do programa DUREZA, sem correção (penetrador ideal) e com a função de área dos seis materiais candidatos à referência determinada pelo programa ANALYST-TW4..... 136
- Figura 5.59** Curva *Exh* a partir do EPI usando o equipamento XP/MTS na amostra BK7 ($h_{\max} = 2000\text{nm}$), determinada por meio do programa DUREZA, sem correção (penetrador ideal) e com a função de área dos seis materiais candidatos à referência determinada pelo programa ANALYST-TW4..... 137
- Figura 5.60** Curva do número de pontos medidos (No(un)) versus módulo elástico, a partir do EPI usando o equipamento DUH-W201S na amostra SiO₂ ($F_{\max} = 500\text{mN}$), sem correção (penetrador ideal), com correção via SiO₂ e via N-LAK33, por meio do programa DUREZA..... 138

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 Primeiras publicações das normas de dureza (Wherstedt, 1999).....	09
Tabela III.2 Fator de correção ε para diferentes geometrias de penetradores (ISO 14577-1).....	22
Tabela III.3 Propriedades mecânicas de filmes de interferência de ouro com baixa e alta porosidade, crescidos em um aço inoxidável AISI 304.....	40
Tabela IV.1 Materiais escolhidos e seus respectivos valores nominais de ν , H e E	45
Tabela V.1 Deflexão elástica do equipamento XP/MTS, determinada por meio de seis materiais candidatos a referência.....	80
Tabela V.2 Valores médios experimentais das constantes que descrevem os ajustes potenciais das curvas de remoção de força das amostras utilizadas (XP/MTS).....	81
Tabela V.3 Valores teóricos das constantes dos ajustes potenciais, dados a partir da análise matemática de Sneddon (Oliver e Pharr, 1992).....	82
Tabela V.4 Resultados das constantes da função que descreve a geometria do penetrador Berkovich utilizado, determinadas por meio de seis materiais candidatos a referência (XP/MTS).....	87
Tabela V.5 Valores de Ra e Rq para os materiais candidatos a referência para EPI..	92
Tabela V.6 Taxas h_p/h_{max} calculadas para os vidros óxidos pesquisados (XP/MTS)..	94
Tabela V.7 Resultados de H e de E para a amostra SiO_2 considerando-se a correção de área por meio de três materiais candidatos a referência e da função de área fornecida pelo fabricante, $h_{max} = 2000nm$ (XP/MTS).....	101
Tabela V.8 Diferença entre os maiores valores de H e de E obtidos no início das curvas das figuras 5.21 e 5.22 e os valores nominais da amostra SiO_2	103
Tabela V.9 Resultados de H e de E para a amostra BK7 considerando-se a correção de área por meio de três materiais candidatos a referência e da função de área fornecida pelo fabricante, $h_{max} = 2000nm$ (XP/MTS).....	106
Tabela V.10 Diferença entre os maiores valores de H e de E obtidos no início das curvas das figuras 5.25 e 5.26 e os valores de nominais da amostra BK7.....	110
Tabela V.11 Resultados de H e de E para a amostra N-LAK33 considerando-se a	

correção de área por meio de três materiais candidatos a referência e da função de área fornecida pelo fabricante, $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).....	112
Tabela V.12 Diferença entre os maiores valores de H e de E obtidos no início das curvas das figuras 5.31 e 5.32 e os valores nominais da amostra N-LAK33.....	114
Tabela V.13 Resultados da dureza (H) e do módulo elástico (E) correspondentes às curvas a e b da figura 5.39.....	119
Tabela V.14 Resultados de H e de E para a amostra Safira considerando-se a correção de área por meio do material candidato a referência SiO_2 , $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).....	125
Tabela V.15 Resultados de H e de E para a amostra Corning 8363 considerando-se a correção de área por meio do material candidato a referência SiO_2 , $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).....	129
Tabela V.16 Resultados de H e de E para a amostra SF66 considerando-se a correção de área por meio do material candidato a referência SiO_2 , $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).....	132
Tabela V.17 Comparação entre os programas ANALYST-TW4 e DUREZA, no cálculo de H , com seu respectivo desvio padrão, em relação aos valores nominais fornecidos, ($h_{\max} = 2000\text{nm}$).....	134
Tabela V.18 Comparação entre os programas ANALYST-TW4 e DUREZA, no cálculo de E , com seu respectivo desvio padrão, em relação aos valores nominais fornecidos, ($h_{\max} = 2000\text{nm}$).....	134
Tabela V.19 Critérios para escolha dos materiais a serem candidatos a padrão de referência para o EPI e o respectivo enquadramento das amostras utilizadas neste estudo.....	139

LISTA DE NOTAÇÕES

α	Ângulo entre o eixo da pirâmide triangular e as três faces.....	78
α_v	Ângulo entre as faces da pirâmide de base quadrada.....	13
φ	Ângulo do vértice da face da pirâmide triangular.....	78
β	Fator de correção geométrico.....	58
θ	Ângulo entre a superfície do penetrador e a superfície da amostra.....	65
ε	Fator de correção para diferentes geometrias.....	21
η_{IT}	Trabalho mecânico total por penetração.....	27
ν	Coeficiente de Poisson.....	45
ν_a	Coeficiente de Poisson da amostra.....	26
ν_p	Coeficiente de Poisson do penetrador.....	26
a	Raio de contato.....	65
A	Aplicação da força de medição.....	20
AC	Corrente Alternada.....	50
AFM	Atomic Force Microscope.....	51
$AISI$	American Iron and Steel Institute.....	39
Al	Alumínio.....	63
Al_2O_3	Óxido de Alumínio (Safira).....	112
$A_p(h_c)$	Área projetada de contato do penetrador.....	26
$A_p(h)i$	Área superficial de contato do penetrador ideal.....	89
ARB	Accumulative Roll Bonding.....	36
$A_s(h)$	Área superficial de contato do penetrador.....	26
B	Remoção da força de medição.....	20
$BIPM$	Bureau International des Poids et Mesures.....	16
$BK7$	Silicato de Boro.....	45
C	Tangente à curva B em F_{max}	20
C_0	Termo líder da equação da função de área.....	60
$C_1 .. C_n$	Constantes da equação da função de área.....	60
$Cetec/MG$	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.....	38
CCD	Charge Coupled Devices.....	48

C_f	Deflexão elástica da estrutura do equipamento.....	60
C_{IT}	Fluência por penetração.....	26
C_s	Deflexão elástica associada à penetração na amostra.....	26
CMSX-6	Superliga monocristalina a base de níquel.....	41
Corning8663	Silicato de Vidro.....	45
CSM	Continuous Stiffness Measurements.....	68
C_T	Deflexão elástica total da coluna de força do equipamento.....	57
Cu	Cobre.....	64
D	Diâmetro nominal do penetrador Brinell.....	12
d_B	Diâmetro médio da impressão Brinell.....	12
DEMET	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.....	35
DIN	Deutsches Institut für Normung.....	19
Diopt	Divisão de Metrologia Ótica.....	35
DSI	Depth Sensible Indentation.....	31
DUH	Dinamic Ultra Hardness.....	47
d_v	Diagonal média da impressão Vickers.....	13
DP	Desvio padrão.....	96
E	Módulo de elasticidade.....	27
E_a	Módulo de elasticidade da amostra.....	26
EAIS	Extrusão Angular de Igual Seção.....	36
ECAP	Equal Channel Angular Pressing.....	36
E_{IT}	Módulo elástico por penetração.....	26
E_p	Módulo de elasticidade do penetrador.....	26
EPI	Ensaio de Penetração Instrumentada.....	23
E_r	Módulo de elasticidade reduzido.....	26
ETI	Efeito do Tamanho da Impressão.....	64
EUA	Estados Unidos da América.....	09
F	Força de medição.....	03
F₀	Força inicial de medição Rockwell.....	12
F₁	Força adicional de medição Rockwell.....	12
F_i	Força inicial.....	27
F_f	Força final.....	27

FDIS	Final Draft International Standard.....	47
F_{max}	Força de medição máxima.....	21
H	Dureza.....	27
h	Profundidade de penetração.....	03
h₁	Profundidade de penetração inicial.....	26
h₂	Profundidade de penetração final.....	26
HB	Dureza Brinell.....	12
h_c	Profundidade do contato do penetrador com a amostra em F _{max}	24
h_i	Deslocamento inicial.....	62
H_{IT}	Dureza por penetração.....	26
HK	Dureza Knoop.....	07
HM	Dureza Martens.....	25
h_{max}	Profundidade de penetração máxima em F _{max}	21
h_p	Profundidade de penetração permanente após remoção da força de medição.	21
HR	Dureza Rockwell.....	13
h_r	Ponto de interseção da tangente da curva b em F _{max} com a profundidade de penetração.....	21
HU	Dureza Universal.....	19
HV	Dureza Vickers.....	13
i	Superfície da impressão residual na amostra.....	22
IF	Interstitials Free.....	36
IIT	Instrumented Indentation Testing.....	31
IMGC	Istituto di Metrologia Gustavo Colonnetti.....	16
INM	Instituto Nacional de Metrologia.....	03
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.....	02
ISE	Indentation Size Effect.....	64
ISO	International Organization for Standardization.....	01
K	Constante empírica da equação que descreve o ajuste potencial da curva de remoção da força de medição no EPI.....	30
Lafor	Laboratório de Força, Torque e Dureza.....	05
LA	Laminação Acumulativa.....	36
m	Constante empírica da equação que descreve o ajuste potencial da curva de	

	remoção da força de medição no EPI.....	30
MCR	Medição Contínua da Rigidez.....	68
MEL	Manufacturing Engineering Laboratory.....	46
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura.....	59
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão.....	43
MFA	Microscopia de Força Atômica.....	36
MgO	Óxido de Magnésio.....	42
MO	Microscópio Ótico.....	49
MRC	Material de Referência Certificado.....	32
MSEL	Material Science and Engineering Laboratory.....	46
MVSM	Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica.....	51
N-LAK33	Silicato de Vidro.....	45
N_R	Número específico da escala Rockwell.....	13
NBR	Norma Brasileira Registrada.....	11
NiAl	Nitreto de Alumínio.....	42
NiP	Nitreto de Fósforo.....	64
NIST	National Institute of Standards and Technology.....	16
NM	Norma Mercosur.....	11
NMP	Normenausschuss Materialprüfung.....	19
p	Ponta do penetrador.....	22
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt.....	16
R	Coeficiente de correlação.....	76
R_a	Rugosidade superficial média.....	85
RBC	Rede Brasileira de Calibração.....	16
RBLE	Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaios.....	16
RFD	República Federativa da Alemanha.....	09
R_{IT}	Relaxação por penetração.....	27
R_q ou RMS	Desvio médio quadrático.....	85
RU	Reino Unido.....	09
S	Rigidez de contato.....	28
S_T	Rigidez de contato total.....	59
s	Espaço individual entre os passos de escorregamentos na superfície	

	penetrada.....	65
Sa	Superfície da amostra à profundidade de penetração e força de medição máxima.....	22
SC3	Subcommittee of Hardness.....	01
SDP	Severa Deformação Plástica.....	36
SI	Sistema Internacional Unidades.....	10
SF66	Silicato de Vidro.....	45
Si	Silício.....	42
SiO₂	Sílica fundida (óxido de silício).....	45
SPD	Severe Plastic Deformation.....	36
SPM	Scanning Probe Microscopy.....	51
S_R	Unidade da escala Rockwell.....	13
TC	Technical Committee.....	01
t_c	Espessura do recobrimento.....	67
TR	Technical Report.....	20
TW4	TestWorks4.....	130
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais.....	35
URSS	União das Repúblicas Socialistas Soviéticas.....	09
VIM	Vocabulário Internacional de Termos Gerais e Fundamentais de Metrologia.	10
W_{elast}	Trabalho mecânico elástico por penetração.....	27
W_{plast}	Trabalho mecânico plástico por penetração.....	27

RESUMO

As medições de durezas convencionais por penetração (Brinell, Rockwell, Vickers e Knoop) são conhecidas e seus métodos foram normalizados há mais de 50 anos. Os resultados são números que representam o tamanho das impressões residuais na superfície de uma amostra após a penetração. Face às demandas científicas e tecnológicas, diferentes métodos foram desenvolvidos para caracterização tanto de dureza quanto de outras propriedades mecânicas de materiais em níveis micro e nanométricos. Um novo método proposto para medição de dureza e outros parâmetros de materiais deve proporcionar avanços em comparação com os métodos convencionais de dureza para obter sucesso. O método conhecido como “Medição de Dureza e Parâmetros de Materiais por Penetração Instrumentada” é baseado na utilização de penetradores de diamante ou de metal duro na superfície de uma amostra, com forças e profundidades de penetração medidas e apresentadas simultaneamente em um gráfico na tela de um computador. Com ele, é possível caracterizar o comportamento plástico e elástico de um material com influência mínima do operador. O método surgiu como uma ferramenta para caracterização mecânica de materiais e tem se tornado técnica importante no desenvolvimento de materiais nanoestruturados, filmes finos e materiais cerâmicos, pela sua rapidez e sua capacidade de determinar tais propriedades, independente da dureza do material. Esse método é freqüentemente o único que possibilita a pesquisa de propriedades em regiões diminutas de materiais (< 200 nm). Entretanto, até o momento, não existem processos estabelecidos para a garantia da rastreabilidade metrológica dessas medidas. Para isso, é vital que seja realizada a harmonização dessas medidas em nível das escalas internacionais. Isso se dá a partir da determinação de padrões de referência, da elaboração de procedimentos, e do desenvolvimento de técnicas adequadas para a correta realização dessas medidas e suas respectivas aplicações. Quatro vidros óxidos com diferentes faixas de dureza e módulo elástico foram selecionados, a partir da utilização desses materiais na calibração da função de área de penetradores, da deflexão elástica de equipamentos e da verificação do desempenho dos equipamentos, para serem utilizados em comparações interlaboratoriais para medidas de penetração instrumentada nas faixas micro e nanométricas, visando a qualificação como materiais de referência.

Palavras chave: Micro e Nanodureza, Módulo Elástico por penetração, Penetração Instrumentada, Material de Referência, Padronização.

ABSTRACT

The measurements of conventional indentation hardness (Brinell, Rockwell, Vickers and Knoop) are known and their methods were normalized more than 50 years ago. Their results are numbers that represent the size of the residual impressions into the sample surface after the indentation. Face to the scientific and technological demands, different methods were developing for the characterization of hardness and other mechanical material properties in micro and nanometer levels. A new method proposed for hardness and material parameters should provide advances in the comparison with the conventional methods to achieve success. The method known as "Measurement of Hardness and Materials Parameters for Instrumented Indentation Test" is based on the use of diamond or hard metal indenters to indent the sample surface, with forces and indentation depths measured and presented simultaneously through a graphic. With this technique, is possible to characterize the plastic and elastic behavior of a material with the minimum operator influence. The method appeared as a tool for the mechanical characterization of materials and it has to be shown as an important technique in the development of thin films, nanostructural and ceramic material, etc, for its speed and capacity to determine these properties independently from hardness. This method is frequently the only one which it makes possible the research of properties in tiny areas of materials (< 200 nm). However, up to this moment, an established process doesn't exist for the warranty of the metrological chain of these measurements. For that, it is crucial that the harmonization should carry out by these measurements in the international scale levels. That starting from the determination of standard reference materials, the elaboration of procedures and the development of appropriate techniques for the correct realization of these measurements and its respective application. Four oxide glasses with different ranges of hardness and indentation elastic modulus, were selected throughout theirs use on the calibration of the indenter area function and the frame machine compliance and theirs use on the performance verification of the equipments to be used in the interlaboratorial comparisons of instrumented indentation test for micro and nanoindentation, seeking theirs qualification as a reference materials.

Key words: Micro and Nanoindentation, Indentation Elastic Modulus, Instrumented Indentation, Standard Reference Material, Standardization.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Dureza é a propriedade de um sólido que expressa uma combinação de propriedades elásticas e plásticas e pode ser entendida como uma medida de resistência à penetração ou de resistência à deformação plástica de um material.

Desde que as propriedades de superfície e de volume podem diferir, a dureza depende da profundidade de penetração e do tipo de penetrador. A medida de dureza pode ser determinada a partir da força de contato nominal aplicada sobre um penetrador de geometria específica na superfície de um sólido (Dieter,1988).

As medições de durezas convencionais por penetração (Brinell, Rockwell, Vickers e Knoop) são bem conhecidas e seus métodos foram normalizados há mais de 50 anos. Nas faixas macro e micrométricas, a dureza é medida a partir da aplicação de uma força constante sobre um penetrador em uma superfície, mantida por um período de tempo fixo, seguida da remoção da força. Os resultados são impressões residuais, nas quais são determinados por meio da medição do diâmetro, da diagonal ou da profundidade de penetração permanente e sua correlação com a força nominal.

Face às demandas científicas e tecnológicas, especialmente na área de engenharia de superfície e de nanotecnologia, pesquisadores vem desenvolvendo diferentes métodos para caracterização tanto de dureza quanto de outras propriedades mecânicas de materiais em níveis micro e nanométricos. Estes estudos datam dos anos 70 e, mais recentemente em 1997, o comitê técnico (TC164) a partir do Subcomitê de Ensaio de Dureza (SC3) da *International Organization for Standardization (ISO)*, iniciou discussões para elaboração de um conjunto de normas para o estabelecimento de um novo método, visando regulamentar os desenvolvimentos alcançados.

Esse novo método, publicado pela ISO em 2003 (ISO 14577-1, 2 e 3), trata, dentre outros, da medição de dureza e outras propriedades mecânicas de materiais a partir do controle da aplicação da força ou do controle da profundidade de penetração por penetração instrumentada, onde diferentes técnicas e procedimentos podem ser

utilizados para obtenção de diversas propriedades. Esse método de medição é relativamente novo no meio científico e industrial, principalmente no Brasil.

Com relação ao estabelecimento da grandeza dureza, a padronização dos métodos convencionais por penetração nas faixas macro e micrométrica está avançada no País. O Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro) atua decisivamente na garantia de seus valores, visando obter maior confiabilidade.

Já a padronização de micro e nanodureza e de outras propriedades de materiais obtidas a partir do ensaio de penetração instrumentada, encontra-se em fase de estudo e desenvolvimento. O estado da arte da padronização de sua medida está em franca evolução no mundo, percebido pelo crescente número de artigos publicados envolvendo esse método, demandados pelas necessidades de medidas confiáveis em escalas nanométricas. É necessário, dentre outras realizações, o estabelecimento dessa grandeza em uma cadeia de rastreabilidade a padrões nacionais e internacionais com confiabilidade metrológica. Esse estabelecimento é vital ao processo de obtenção e análise dos valores de micro e nanodureza e de outras propriedades mecânicas de materiais, garantindo, conseqüentemente, qualidade nos resultados obtidos. Ele vai desde o estabelecimento de padrões de referência, passando por técnicas de calibração de equipamentos, até a elaboração de procedimentos adequados para a correta realização das medidas pelos usuários.

O método de medição de micro e nanodureza e propriedades mecânicas de materiais por penetração instrumentada inclui uma medida simultânea da força de medição, F , e da profundidade de penetração, h . Das curvas obtidas, $F = f(h)$, em forças crescentes e decrescentes, informações sobre as propriedades mecânicas dos materiais podem ser extraídas, tais como, dureza, módulo elástico de penetração, fluência, relaxação e trabalho mecânico de deformação elástica e plástica (ISO 14577-1).

As informações obtidas no método de penetração instrumentada, nas chamadas micro e nanofaixa, relativas às forças de medição, $F < 2N$, e profundidades de penetração de $h < 200nm$ são de interesse particular, porque esse método freqüentemente é o único

que possibilita a pesquisa de propriedades mecânicas de camadas muito finas e regiões extremamente localizadas ($< 200\text{nm}$). Estas camadas são crescentemente utilizadas como camadas funcionais e de proteção na microeletrônica, micromecânica, ótica, dentre outras aplicações (Herrmann *et al.*, 2000).

A padronização correspondente e necessária se beneficiará de pesquisas pré-normativas. Comparações interlaboratoriais internacionais realizadas mostraram que a reprodutibilidade das medidas de micro e nanodureza e do módulo elástico por penetração entre diferentes laboratórios não foi satisfatória. Isso sugere, que os procedimentos de medição e os métodos de calibração sejam melhorados e uniformemente aplicados (Herrmann *et al.*, 1999).

A padronização da grandeza dureza no Brasil é missão do Inmetro, que atua com o objetivo de fortalecer os centros científicos e tecnológicos e as empresas nacionais, por meio da implantação e implementação de mecanismos destinados à obtenção de medições de dureza com maior exatidão, com a conseqüente melhoria da qualidade de produtos e serviços e aumento da produtividade, como estratégia de inserção competitiva do País no cenário internacional.

Uma das missões primordiais de um Instituto Nacional de Metrologia (INM) é a de manter os padrões nacionais. Em cada nação deve haver um laboratório onde as unidades de medida, seus múltiplos e sub-múltiplos sejam reproduzidos com elevada exatidão, suficiente para atender as necessidades do país. Esses padrões devem ser continuamente mantidos em perfeitas condições de trabalho e, sua exatidão deve ser assegurada em parte pelas medidas fundamentais e em parte por comparações com outros padrões nacionais e estrangeiros. Esses, por sua vez, devem ser comparados com padrões e equipamentos de laboratórios de calibração e ensaios situados no nível secundário da cadeia de rastreabilidade, a fim de que a indústria possa se beneficiar de tais valores com confiabilidade metrológica (Inmetro/Lafor, 1999).

Entretanto, até o momento, nenhum processo nem mesmo um material de referência certificado estão bem estabelecidos para garantir a cadeia de rastreabilidade metrológicas do ensaio de penetração instrumentada nas faixas micro e nanométrica.

No mundo, existem vários fabricantes de equipamentos capazes de realizar os ensaios de penetração instrumentada. Adicionalmente, existem outros tantos equipamentos desenvolvidos e fabricados internamente por vários centros de pesquisa e universidades para gerarem resultados que validem seus experimentos. Ou seja, o número de instrumentos está em constante ascensão e a quantidade de dados gerados tem sido cada vez maior.

Este trabalho pretende determinar as diretrizes necessárias para a obtenção de materiais de referência a serem certificados para medidas de penetração instrumentada nas faixas micro e nanométricas de maneira a se determinar: os desvios geométricos dos penetradores, a deflexão elástica da estrutura de equipamentos e o desempenho de equipamentos na obtenção dos valores de dureza e módulo elástico, a partir do estudo de diversos materiais isotrópicos e homogêneos capazes de fornecerem valores de dureza e de módulo de elasticidade em profundidades de penetração normalmente não alcançada pelos métodos e máquinas convencionais, com qualidade e rapidez.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

É objetivo, desta tese, o mapeamento e a seleção de possíveis matérias a serem utilizados como padrão de referência para medidas de penetração instrumentada nas faixas micro e nanométrica a serem utilizados na calibração da área de penetradores e da deflexão elástica da estrutura dos equipamentos, bem como na verificação do desempenho dos equipamentos para determinação da dureza e do módulo elástico por penetração. Objetiva-se também a elaboração de procedimentos e o desenvolvimento de técnicas adequadas para a correta realização dessas medidas e suas respectivas aplicações.

Pretende-se, portanto, obter dados e informações com o objetivo de prover a rastreabilidade às medidas de penetração instrumentada nas faixas micro e nanométricas no País, disseminando-a a partir de sua realização pelo Laboratório de Força, Torque e Dureza (Lafor) do Inmetro com a conseqüente disseminação de seus valores aos laboratórios secundários, com vistas a atender a demanda industrial e a pesquisa científica e tecnológica para caracterização mecânica de camadas finas e de pequenas regiões de materiais.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

“Pode ser uma surpresa que ainda hoje existem aqueles que se aventuram na descrição da mecânica do contato, visto que o primeiro artigo nessa área foi publicado por Heinrich Hertz em 1881” (Fischer-Cripps, 2000).

3.1 Dureza Convencional por Penetração

3.1.1 Histórico e Definições

Bem antes dos resultados quantitativos e reprodutíveis de dureza estarem disponíveis, filósofos e cientistas do século XVII já discutiam esse assunto, mas as investigações contemplavam apenas especulações sobre a natureza de seu significado (Wilde *et al.*, 2000).

Os primeiros métodos de medição de dureza, tal como o método de risco, era conveniente e simples, entretanto envolviam muitas variáveis para fornecer um significado à definição científica de dureza. (Fischer-Cripps, 2000).

Dureza teve indicação como resistência à penetração ou deformação permanente a partir do início do século XVIII.

Em 1722, Reaumur, estudou e desenvolveu uma escala para ensaios de metais que consistia na realização de um risco com o uso de uma talhadeira como ferramenta de penetração em uma barra, cuja dureza aumentava de uma ponta a outra. A grande importância deste método foi o fato dele ter sido o primeiro a investigar medidas por penetração. Mais tarde esse trabalho foi complementado por Haigh, em 1920, que utilizou lados de ângulos retos de uma amostra de mesmo material, onde eles eram pressionados um contra o outro e a largura da penetração era então medida (Wilde *et al.*, 2000).

Em 1859, Calvert e Johnson relataram os primeiros resultados obtidos por uma máquina de dureza considerando a força solicitada para produzir uma profundidade de penetração de 3,5mm. Esta profundidade era medida por uma escala equipada com um vernier e a força requerida para penetrar os 3,5mm foi chamada de dureza. O penetrador utilizado foi um tronco de cone de 7mm de comprimento, 5mm de diâmetro na base e 1,25mm de diâmetro na ponta. Àquela época os materiais estudados eram, em sua maioria, materiais metálicos mais macios (Wilde *et al.*, 2000).

O critério para análise da medição de dureza mais conhecido foi o estabelecido por Heinrich Hertz em 1881. Ele postulou sobre a natureza do campo de tensão devido o contato entre dois corpos elásticos. Ele descreveu que o valor absoluto de dureza era o menor valor da pressão aplicada por um penetrador esférico necessário para produzir uma deformação permanente dada pela área de contato. Ainda hoje cientistas tratam esse postulado no sentido de remover algumas dificuldades práticas da proposta original (Fischer-Cripps, 2000).

Como descrito, o interesse de Hertz na área da mecânica do contato e conseqüentemente em medição de dureza é ainda uma fonte contínua de inspiração e pesquisa nos dias atuais. Avanços na tecnologia matemática e computacional permitiram descrever detalhes completos dos campos de tensões devido à penetração para ambos contatos elástico e elasto-plástico. Apesar dessas tecnologias, a ciência da dureza ainda continua vaga.

É dureza propriedade de um material? Hertz pensou que sim, e muitos ainda pensam. Entretanto, muitos reconhecem que dureza é uma medida que freqüentemente depende de como ela é medida.

Como se pode perceber, passados mais de 100 anos, uma definição absoluta de dureza ainda está aberta às investigações científicas (Fischer-Cripps, 2000).

Atualmente, o conceito físico de dureza tem diferentes significados para os diferentes profissionais que tratam dessa propriedade. A conceituação divergente depende da

experiência de cada um ao estudar o assunto. Em geral, para um metalurgista, dureza significa a resistência à deformação plástica permanente. Para um engenheiro mecânico, dureza é definida como a resistência à penetração de um material duro no outro. Para um projetista, é considerada uma base de medida para o conhecimento da resistência mecânica obtida no tratamento térmico ou mecânico de um metal e de sua resistência mecânica ao desgaste. Para um técnico de usinagem de metais, ela fornece uma medida da resistência ao corte e, para o mineralogista, significa a medida da resistência ao risco que um material pode fazer em outro (Dieter, 1988 e METALS HANDBOOK, 1995).

Há diversos métodos que podem auxiliar a compreensão da dureza, dentre eles, três são os mais utilizados e citados na literatura:

- resistência à penetração (escalas Brinell/Suécia, 1900; Rockwell/EUA, 1920; Vickers/Reino Unido, 1925 e Knoop/EUA, 1939).
- resistência ao choque ou à absorção de energia sob forças de aplicação dinâmicas (escala Shore/EUA, 1895).
- resistência ao risco (escala Mohs/Alemanha, 1822).

A resistência à penetração é a que apresenta maior aplicabilidade nas pesquisas em engenharia, bem como nos processos produtivos industriais, dessa forma ela é fundamental para a realização das escalas de dureza.

A primeira escala de dureza por penetração efetivamente estabelecida foi a escala Brinell, em 1900, e permaneceu como a única escala de ensaio industrial para avaliar a dureza por 20 anos. Face às outras necessidades, por exemplo, a de medir a dureza num tempo menor e sem a necessidade de usar microscópios para tais medições, surgiu, em 1920, a escala Rockwell. Porém, a demanda por ensaios de materiais após tratamento térmico, levou os pesquisadores da época a desenvolverem a escala Vickers, em 1925 (Souza, 1982).

Na época do surgimento dessas escalas, as máquinas de ensaio eram produzidas por poucos fabricantes, que cuidadosamente mantinham seus acessórios para evitar danos

pelos usuários. Anos se passaram e mais fabricantes foram surgindo. O primeiro passo tomado foi a especificação dessas escalas. Isso ocorreu no período compreendido entre a primeira e a segunda guerra mundial (Wherstedt, 1999).

A primeira máquina de padronização de dureza por penetração foi construída por E. Meyer e entrou em operação em 1943. No período pós II guerra mundial, esforços foram realizados para a unificação da medição de dureza, e muitos países e instituições metrológicas começaram a trabalhar nessa área (Wherstedt, 1999).

Hormuth foi quem criou o primeiro grupo de penetradores padrão para realizar a dureza como escala de referência. A primeira comparação interlaboratorial de dureza foi feita entre os anos de 1954 e 1957, comparando máquinas de padronização da Áustria, Estados Unidos da América (EUA), França, Japão, República Federativa da Alemanha (RFA), Reino Unido (RU), Suécia e União das Repúblicas Socialistas Soviética (URSS). Diferenças foram detectadas por esta comparação e elas foram motivadoras para os membros deste grupo proporem uma convenção internacional para a unificação dos valores de dureza. Essa unificação foi estabelecida no final dos anos 50 e sua filosofia principal permanece até os dias atuais (Wherstedt, 1999).

Na tabela III.1, vê-se o histórico das primeiras publicações oficiais das normas de dureza por diversos países/instituições.

Tabela III.1 - Primeiras publicações das normas de dureza (Wherstedt, 1999).

Escalas	RFA	RU	EUA	França	Europa	ISO	Brasil
Brinell (1900)	1942	1937	1927	1946	1955	1981	1979
Vickers (1925)	1940	1931	1950	1946	1955	1982	1979
Rockwell (1920)	1942	1940	1942/43	1946	1955	1986	1991
Knoop (1939)	---	---	1946	---	---	1993	---

3.1.2 Padronização da Grandeza

Dureza é considerada uma grandeza convencional, não diretamente relacionada com uma lei física. Ela é baseada no estabelecimento da relação entre suas escalas e as unidades de força, comprimento e tempo (Dieter, 1988).

Quando uma grandeza é medida, deve ser estabelecida uma escala de medição. Como é bem conhecida, a maioria das medições realizadas em ciência, tecnologia e na indústria são expressas por meio do Sistema Internacional de Unidades (SI). Elas são sempre baseadas na materialização de uma definição operacional ou na comparação entre padrões materiais perante um acordo internacional (Inmetro, 2000).

Do ponto de vista operacional, a definição da grandeza dureza, tem sido materializada com a utilização de máquinas primárias de padronização (peso-morto) para obter, tão correto quanto possível, o procedimento ideal de padronização (Inmetro/Lafor, 1999).

A padronização da medição de dureza é realizada por três caminhos:

- Pela definição do método a partir da Normalização dos processos de medição.
- Pela definição das escalas a partir de Máquinas de Padronização de Dureza (método direto de padronização).
- Pela definição das escalas a partir da Certificação de Materiais de Referência (método indireto de padronização).

3.1.3 Escalas de Medição

Segundo o Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (VIM), podemos definir a escala de dureza como sendo uma Escala de Referência Convencional, que incluem grandezas especificadas de uma dada natureza, sendo um conjunto de valores ordenados, contínuos ou discretos, definidos por convenção e,

também, como uma referência para classificar em ordem crescente ou decrescente grandezas de mesma natureza (Inmetro/VIM, 2000).

É conhecido, que as escalas de dureza por penetração são aplicadas à tecnologia de produção industrial desde o início do século XX, visando substituir, no controle da produção, outros métodos mais morosos e caros, pois as características dos materiais podem determinar o bom funcionamento mecânico de um produto complexo.

A medição tecnológica de dureza nasceu como uma alternativa simples e econômica relacionada ao ensaio de tração, como uma maneira de determinar por outra via o valor da resistência mecânica dos materiais. A escala de dureza Brinell, criada em 1900 por Johan August Brinell (Suécia), surgiu para atender essa necessidade (Dieter, 1988).

Essa escala foi empiricamente associada ao ensaio uniaxial de tração por meio de um rápido ensaio de compressão no material em análise, aplicado por um penetrador esférico de diâmetro pré-determinado, conforme figura 3.1 e equação 3.1 (NBR NM 187-1).

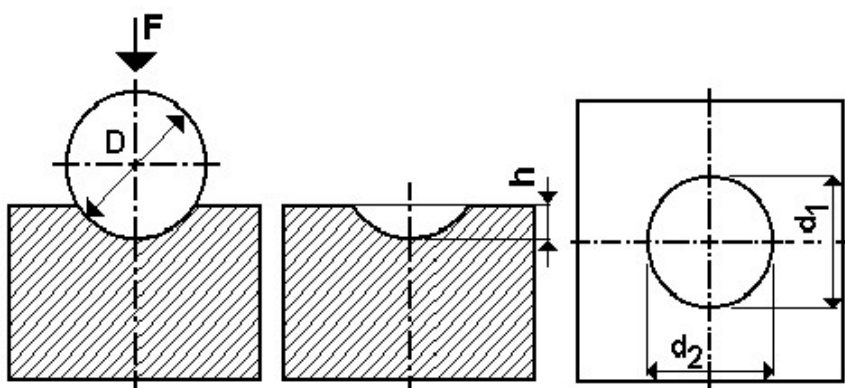


FIGURA 3.1 - Desenho esquemático da realização da escala de dureza Brinell (NBR NM 187-1).

$$HB = \frac{2 \times F}{\pi \times D \times (D - \sqrt{D^2 - d_B^2})} \quad (3.1)$$

Onde:

HB - Dureza Brinell.

F - força de medição (N).

D - diâmetro nominal do penetrador (mm).

d_B - diâmetro médio da impressão Brinell $(d_1+d_2)/2$ (mm).

Já a escala de dureza Rockwell, foi introduzida em 1920 pela empresa Wilson Co. (EUA). Ela objetivava otimizar alguns limites da escala Brinell e, sobretudo, diminuir o tempo de ensaio, a fim de obter vantagens de ordem prática, tornando-a, até hoje, a escala mais utilizada pela indústria (Low, 2001). Ela tem como base a medição da profundidade de penetração, feita diretamente por um penetrador acoplado à máquina de medir dureza, conforme esquema da figura 3.2. Após a realização e formação da impressão, o resultado desta medida é dado diretamente no visor da máquina, de acordo com a equação 3.2 (NBR NM 146-1), tendo como base a profundidade de penetração sob efeito da força inicial após a remoção da força adicional, ao invés de se medir o diâmetro ou a diagonal da impressão, que necessitariam de maior experiência e atenção por parte do operador.

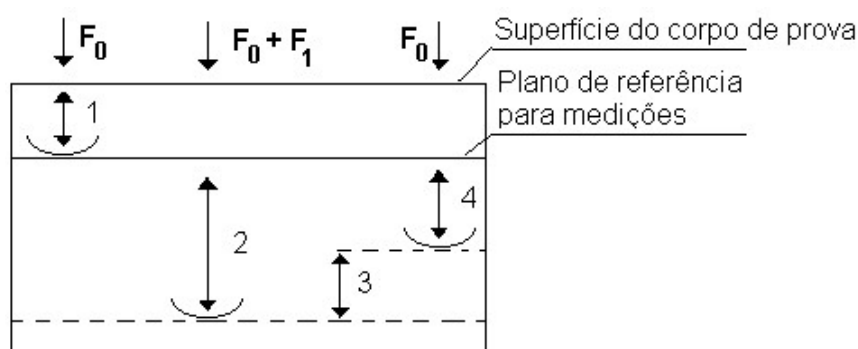


FIGURA 3.2 - Desenho esquemático da realização da escala de dureza Rockwell (NBR NM 146-1).

Onde:

F_0 - força inicial de medição (N).


F_1 - força adicional de medição (N).

1 - profundidade de penetração produzida por F_0 .

2 - profundidade de penetração produzida por F_1 .

3 - recuperação elástica após a remoção de F_1 .

4 - profundidade de penetração permanente h (mm).

 posição do penetrador.

$$HR = N_R - \left(\frac{h}{S_R} \right) \quad (3.2)$$

Onde:

HR - Dureza Rockwell.

N_R - número específico da escala Rockwell, 100 ou 130.

h - profundidade de penetração (mm).

S_R - unidade específica da escala Rockwell, 0,001 mm ou 0,002 mm.

A escala Vickers, introduzida em 1925 pelas Industrias Vickers Ltda (Inglaterra) é estreitamente relacionada ao método Brinell. Ela utiliza a mesma metodologia para medir dureza, que é a análise da impressão deixada por um penetrador, neste caso, uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo nominal entre as faces, $\alpha_v=136^\circ$, sob aplicação de uma força pré-determinada na superfície de um material, equação 3.3 e figura 3.3 (NBR NM 188-1). O método Vickers é geralmente usado para medir durezas elevadas, quando o método Brinell não for aplicável (Dieter, 1988).

$$HV = 0,1891 \times \left(\frac{F}{d_v^2} \right) \quad (3.3)$$

Onde:

HV - Dureza Vickers.

F - força de medição (N).

d_v - diagonal média da impressão Vickers (mm).

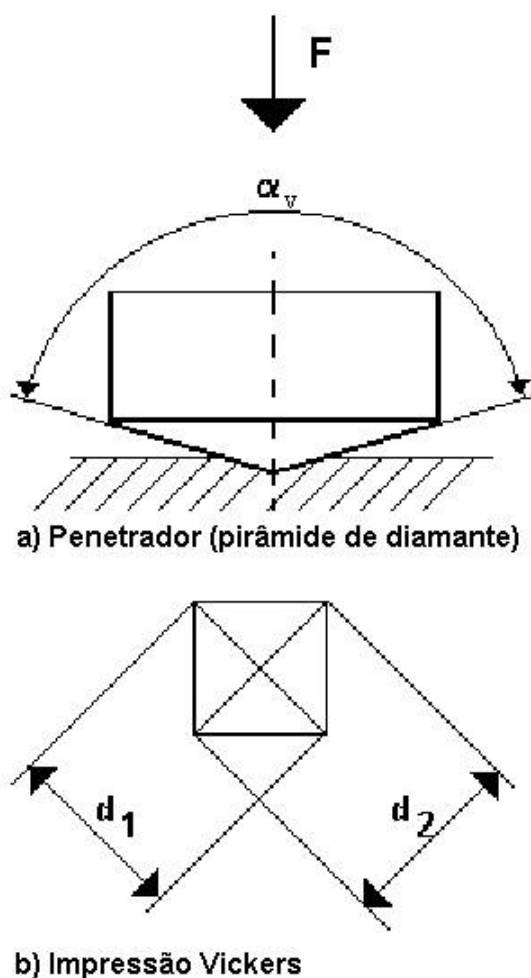


FIGURA 3.3 - Desenho esquemático da realização da escala de dureza Vickers (NBR NM 188-1).

Todavia, a dureza não é só associada à resistência mecânica, mas a outras características dos materiais que são também consideradas formas de controle da produção, garantindo que um material esteja conforme especificações técnicas ou que ele foi processado corretamente.

Podemos dizer que a aceitação de materiais se dá frequentemente associando a análise de composições químicas e metalográficas ao controle final da dureza, sendo suficientes para garantir de modo global características aos constituintes presentes na microestrutura de um material.

Portanto, a importância das escalas de dureza por penetração pode ser bem exemplificada por sua versatilidade e utilidade na determinação de diversas propriedades mecânicas.

Pode-se facilmente verificar essa importância ao observar-se as diversas citações à dureza em numerosas especificações de projetos de componentes e estruturas, além de fazerem parte de investigações para explicar falhas em serviço. Os resultados de dureza também são utilizados na compras de elementos de máquinas e nas transações comerciais nacionais e internacionais (Inmetro/Lafor, 1999).

Embora dureza não pertença ao campo das grandezas físicas, que são atributos de um fenômeno, corpo ou substância que pode ser qualitativamente distinguido e quantitativamente determinado (Inmetro/VIM, 2000), os valores das escalas são obtidos durante um experimento realizado por meio de medições padronizadas, tomando-se como referência grandezas e unidades de base e derivadas do SI, tais como:

- força (N).
- comprimento (m).
- ângulo (°).
- tempo (s).
- velocidade (m/s).

3.1.4 Disseminação da Grandeza

Uma necessidade prática, uma demanda da indústria ou de outros ramos da economia, ou as exigências de desenvolvimento científico-tecnológicos em médio e longo prazo justificam o estabelecimento das escalas de dureza e a padronização e disseminação dessa grandeza.

As diferentes condições das unidades de uma escala de medição, quando esta tem como base um padrão material ou uma definição operacional, transparece fortemente no campo da medição de dureza. As unidades são baseadas em um padrão material que

necessita de precauções especiais e deve ser bem definido por uma convenção internacional para a disseminação de todas as escalas (Inmetro/Lafor, 1999).

Essa disseminação está baseada principalmente em três aspectos:

- Na definição das escalas, a partir da descrição do método de medição de dureza dado pelas especificações de normas nacionais e internacionais.
- Na realização da grandeza, a partir das máquinas de medição de dureza que são os equipamentos requeridos pelas normas.
- Na materialização da grandeza, a partir de padrões de referência de dureza.

A disseminação das escalas de dureza é baseada na ligação da cadeia metrológica dos elementos citados, de acordo com a figura 3.4, onde são demonstrados os níveis da estrutura metrológica necessários a rastreabilidade das escalas de dureza. Esta cadeia vai desde as medições providas pelo *Bureau International des Poids et Mesures* (BIPM), que é o organismo máximo desta estrutura, passando pelos Institutos Nacionais de Metrologia, tais como Inmetro, *National Institute of Standards and Technology* (NIST/EUA), *Physikalisch-Technische Bundesanstalt* (PTB/Alemanha) e *Istituto di Metrologia Gustavo Colonnetti* (IMGC/Itália), e pelos laboratórios secundários, no Brasil, acreditados pelo Inmetro por meio da Rede Brasileira de Calibração (RBC) ou da Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio (RBLE), a fim de que os produtos e serviços nacionais cheguem ao consumidor com a devida qualidade.

O principal propósito desta cadeia é, portanto, garantir que o usuário desta medição obtenha os resultados com menor incerteza e maior reprodutibilidade dos valores de dureza.

As linhas cheias na figura 3.4 representam as unidades realizadas no País. As linhas tracejadas significam que está em desenvolvimento ou que ainda não há condições de estabelecer-las nacionalmente.

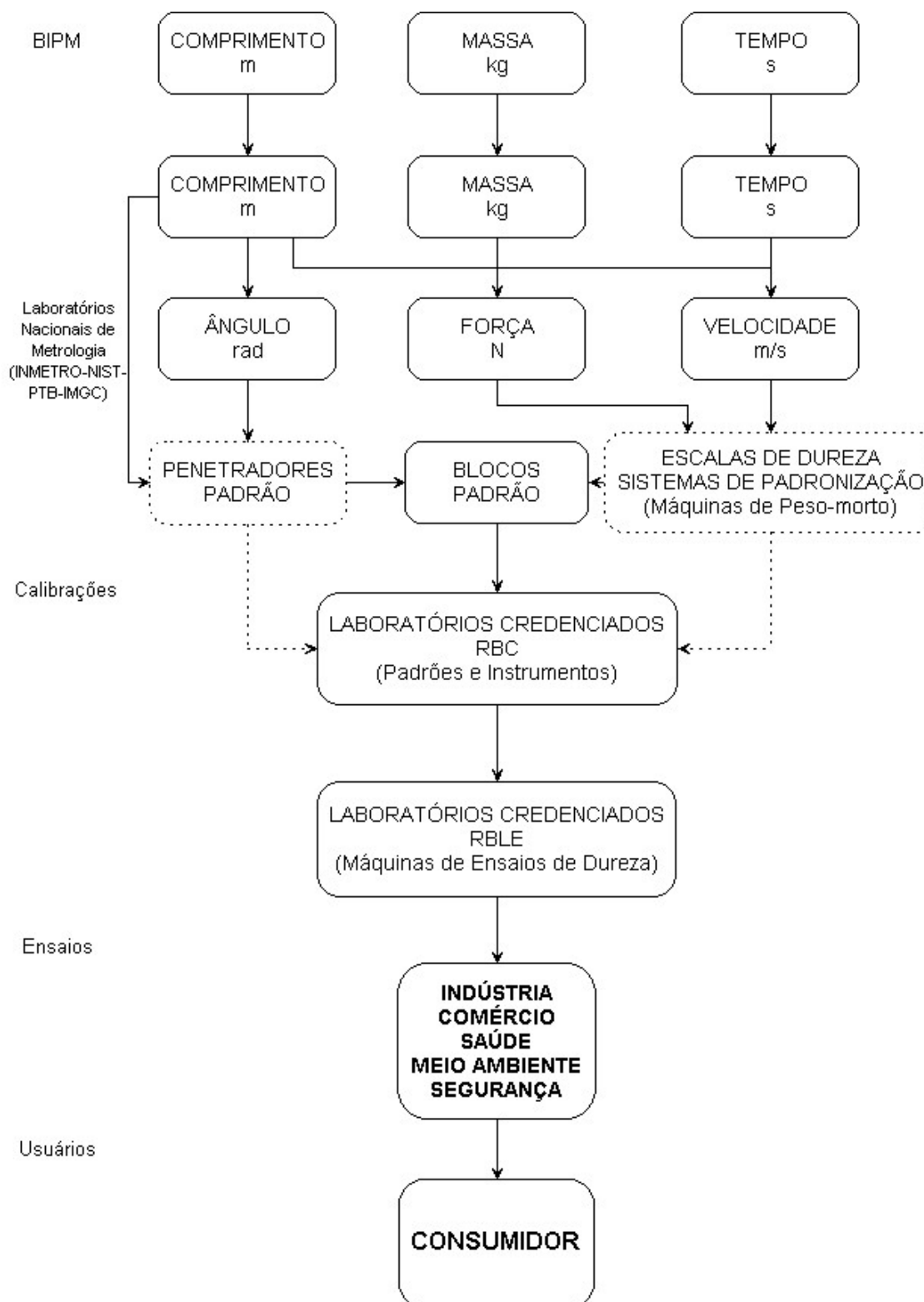


FIGURA 3.4 - Estrutura da cadeia de rastreabilidade metrológica de dureza por penetração no país.

3.2 Novo Método de Medição de Dureza e Parâmetros de Materiais por Penetração Instrumentada

3.2.1 Histórico e Definições

A proposição de um novo método para medição de dureza e outras propriedades de materiais deve oferecer avanços em relação àqueles existentes. Na comparação com os métodos convencionais de dureza, ele deve (Polzin, 1997):

- ser mais barato, automático e/ou mais rápido.
- ter menores incertezas.
- trazer conhecimentos adicionais.
- ter procedimento único para vários propósitos.
- fornecer valores que possam caracterizar materiais especiais.
- ter norma ou procedimento de medição estabelecido.

Uma das definições de dureza de um material, conforme relatada anteriormente, pode ser dada como a resistência de um material à penetração de um outro material mais duro e de forma bem definida. Para materiais metálicos, os métodos Brinell, Rockwell e Vickers são os mais utilizados. Para Brinell e Vickers, o valor relevante de dureza é determinado após a remoção total da força de medição. Para dureza Rockwell, o valor é determinado após a remoção da força adicional.

No método Rockwell o ciclo de medição considerado inclui apenas a medida da profundidade de penetração e pode ser totalmente automática, sendo o método mais demandado na indústria. A escala *C* que usa um penetrador de diamante esferocônico, é a mais utilizada. Entretanto, a produção e certificação desses penetradores são muito complexas e trazem muitos problemas nas comparações de medidas e na normalização. Além disso, é um método limitado no que diz respeito à faixa de aplicação.

Para medidas de dureza de filmes finos ou materiais cerâmicos, o método Rockwell não pode ser usado, pois suas forças iniciais e adicionais influenciariam nos resultados da

medição e a dureza não poderia ser determinada, devido à formação de trincas nesses materiais, induzidas durante a medição.

Para os métodos Vickers (pirâmide de diamante) e Brinell (esfera de metal) a fabricação e certificação dos penetradores não são tão complexas. Entretanto, o penetrador Brinell poderia comprometer o resultado de dureza por sofrer deformação durante o ensaio.

Para Vickers, todas as faixas de dureza são mensuráveis, sendo esta uma escala de medição contínua e, pequenas forças de aplicação são avaliáveis e disponíveis em normas, possibilitando realizar medidas de penetrações em camadas finas. A desvantagem desse método é que ele está sujeito à influência do operador, e esta influência afeta o poder de resolução e análise da impressão, aumentando em muito as incertezas de medição (Polzin, 1997).

A incerteza da medição de uma diagonal de $5\mu\text{m}$ de uma impressão residual dada por um penetrador Vickers, por exemplo, é da ordem de 20% quando utilizado um microscópio ótico para a leitura. Essa incerteza cresce à medida que o tamanho da penetração diminui e pode chegar tão alta quanto 100% para impressões com diagonais de $1\mu\text{m}$ (Fischer-Cripps, 2002).

Melhor seria ter um método que utilizasse um penetrador do tipo Vickers, em uma ampla faixa de força, em consonância com a medição da profundidade de penetração tal como o método Rockwell (Polzin, 1997).

3.2.2 Estabelecimento de Novo Método

Em 1993 o instituto de normalização alemã, *Deutsches Institut für Normung* (DIN), apresentou ao subcomitê técnico ISO/TC 164 SC3, o relatório técnico TR 14577 no qual propunha o estabelecimento de um novo método de medição, a Dureza Universal (HU).

Em 1994 o comitê alemão de normalização de ensaios de materiais, NMP 141 decidiu, após forte demanda industrial daquele país, que o conjunto de normas enviado a ISO

por meio do relatório TR 14577 deveria ser estabelecido e publicado imediatamente na Alemanha. Essas normas obtiveram os seguintes números e títulos: DIN 50359: Ensaio de materiais metálicos – Medição de dureza universal: “parte 1 – Método de ensaio”, “parte 2 – Calibração de máquinas de ensaio” e “parte 3 – Calibração de blocos de referência” (Pintaúde e Machado, 2003).

Esse método foi baseado na utilização de penetradores de diamante do tipo Vickers (pirâmide de base quadrada) ou Berkovich (pirâmide de base triangular) para penetrarem na superfície de uma amostra, com forças de medição e profundidades de penetração medidas e apresentadas simultaneamente, por meio de uma curva Fxh , figura 3.5, na tela de um computador, em tempo real (DIN 50359-1). Com ele, foi possível caracterizar o comportamento plástico e elástico de um material com influência mínima do operador.

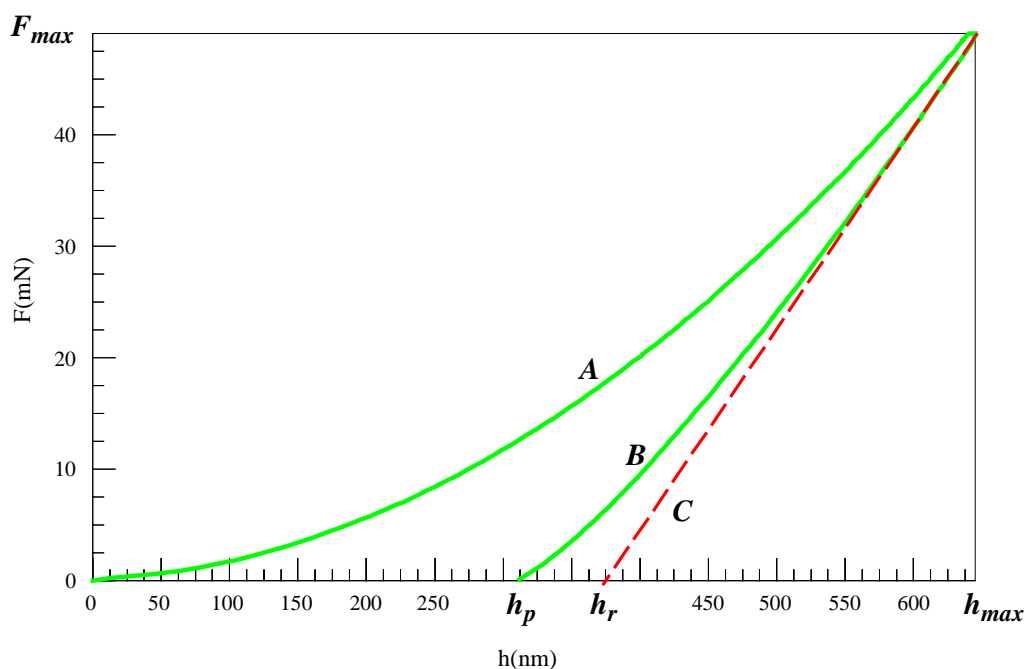


FIGURA 3.5 - Representação gráfica do ciclo de medição considerando o comportamento força-profundidade de penetração (ISO 14577-1).

Onde:

A – aplicação da força de medição.

B – remoção da força de medição.

C – tangente à curva B em F_{max} .

F – força de medição (mN).

F_{max} – força de medição máxima (mN).

h – profundidade de penetração sob força de medição aplicada (nm).

h_{max} – profundidade de penetração máxima em F_{max} (nm).

h_r – ponto de interseção da tangente da curva b em F_{max} com a profundidade de penetração (nm).

h_p – profundidade de penetração permanente após remoção da força de medição (nm).

A figura 3.6 (ISO 14577-1), mostra a seção transversal de uma penetração onde são identificadas as profundidades monitoradas durante a medição. A partir da curva de remoção, pode-se determinar h_c a partir da equação 3.4 (ISO 14577-1).

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \times (h_{max} - h_r) \quad (3.4)$$

Onde ε é um fator de correção e é dependente da geometria do penetrador, tabela III.2 (ISO 14577-1), e h_c é a profundidade de contato derivada da tangente da curva de remoção da força e da profundidade de penetração máxima. Esta profundidade é primordial na determinação dos valores de dureza e módulo de elasticidade por penetração.

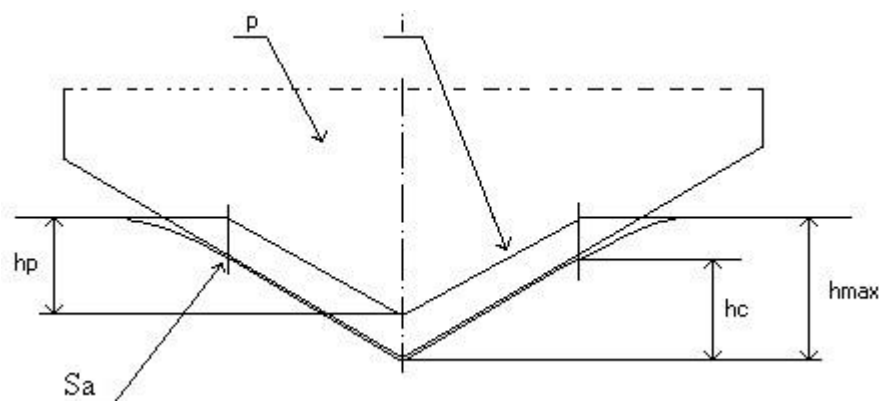


FIGURA 3.6 - Esquema da seção transversal de uma impressão Vickers, considerando o ciclo de medição com comportamento força-profundidade de penetração (ISO 14577-1).

Onde:

p – ponta do penetrador.

i – superfície da impressão residual na amostra.

S_a – superfície da amostra à profundidade de penetração máxima e em força de medição máxima.

h_{max} – profundidade de penetração máxima em F_{max} (mm).

h_p – profundidade de penetração permanente após remoção da força (mm).

Tabela III.2 - Fator de correção ϵ para diferentes geometrias de penetradores (ISO 14577-1).

Geometria do penetrador	Fator de correção ϵ
Cilíndrico plano	1
Cônico	$2(\pi-2)\pi=0,73$
Esférico e parabolóide de revolução	$\frac{3}{4}$
Berkovich e Vickers	$\frac{3}{4}$

Comparando esse método às medições clássicas de dureza Brinell, Rockwell e Vickers, onde o tamanho da penetração é medido somente após a remoção da força de medição

total ou adicional, percebeu-se o quanto ele era mais poderoso quando se desejava analisar propriedades dos materiais, principalmente as medições localizadas e diminutas e, materiais de pequenas espessuras, notadamente nas escalas micro e nanométricas.

Apenas em 1997 o subcomitê técnico ISO/TC 164 SC3 decidiu efetivamente trabalhar nesse item, adotando o documento “ISO/TR 14577 – Medição de penetração instrumentada para dureza e parâmetros de materiais”.

Em 1998, um grupo técnico foi criado e os primeiros trabalhos preliminares foram discutidos. O desenvolvimento destes documentos se deu no sentido de desenvolver um conjunto de normas internacionais para medidas em materiais metálicos, nas faixas macro ($2N \leq F \leq 30\,000N$), micro ($2N > F$ e $h > 200nm$) e nanométricas ($h \leq 200nm$), a partir do aprimoramento da norma de Dureza Universal (esse método foi inserido como um anexo normativo), e de informações e resultados experimentais apresentados pelos países membros da ISO, as chamadas pesquisas pré-normativas. Em 2001, a ISO/TC 164 SC3, decidiu criar mais um método de medição para se juntar ao conjunto de normas ISO 14577, que foi a “parte 4 – Método de medição para recobrimentos”.

Do início efetivo do estabelecimento desse novo método, chamado de Ensaio de Penetração Instrumentada (EPI), aos dias atuais, as possibilidades técnicas da aplicação de força, da medida de profundidade de penetração, do registro e armazenamento de dados e as representações gráficas dos resultados foram otimizadas para melhor entendimento dos equipamentos, principalmente no sentido do controle automatizado de suas funções, via computador.

Alguns dos meios de controle e realização do EPI existentes são (Fischer-Cripps, 2002):

- Ensaio por penetração com controle de força: calcula e indica a dureza de uma amostra a partir da força aplicada e da profundidade de penetração obtida.
- Ensaio com aplicação e remoção de força: avalia as deformações elásticas e plásticas de uma amostra a partir da aplicação e remoção de uma força pré-determinada.

Este ensaio é também utilizado quando se necessita determinar o módulo elástico por penetração do material.

- Ensaio cíclico da aplicação e remoção de força: aplicação e remoção de forças pré-determinadas em ciclos repetitivos.
- Ensaio com controle de deslocamento: avalia as durezas em profundidades específicas a partir da penetração na superfície de uma amostra com um valor de profundidade de penetração pré-determinado.
- Ensaio com passos de aplicação de força: a força é incrementada em passos sucessivos, pré-determinados até um valor máximo.
- Ensaio dinâmico ou de medição contínua da rigidez: a rigidez é medida continuamente durante a aplicação da força de medição.

As especificações e definições das principais funções atualmente disponíveis e monitoradas nos equipamentos de penetração instrumentada são (Fischer-Cripps, 2002):

- Força máxima de contato: é tipicamente limitada pela vibração do piso e ruído do equipamento e do ambiente de ensaio. Seu valor deve ser baixo o suficiente para minimizar o erro associado à penetração de contato inicial.
- Resolução da força de ensaio: determina a mudança mínima em força que pode ser detectada pelo equipamento. Pode chegar a nanonewtons.
- Ruído da força: é o fator mais importante para a determinação da força mínima de contato obtida pelo sistema. O ruído é normalmente limitado pelo ruído eletrônico ou pelo ambiente na qual o equipamento está localizado.

- Resolução do deslocamento: é tipicamente determinado pela divisão da leitura da voltagem máxima de deslocamento e pelo número de bits do sistema de aquisição de dados.
- Ruído do deslocamento: é uma das medidas mais importantes no desempenho de um equipamento. É o sistema de medição de deslocamento que irá determinar qual a profundidade de penetração mínima utilizada.
- Número máximo de pontos: é número máximo que pode ser coletado durante um único ensaio. Quanto maior o número de dados, maior a resolução de eventos característicos ocorridos na curva força-deslocamento.
- Taxa de aquisição de dados: é quão rápido o equipamento é capaz de coletar dados de força e profundidade de penetração.
- Taxa de aplicação de força variável: é a habilidade de variar a taxa de aplicação da força, permitindo estudos dedicados a diversos tipos de materiais.
- Operação desacompanhada: possibilidade de programar a coleta de dados em um simples local, ou em vários locais ordenados, sem intervenção do operador durante o ensaio.
- Posicionamento da amostra: determina a posição do penetrador sobre a amostra.
- Região de ensaio: é a dimensão da área de ensaio disponível ao penetrador, baseado no movimento máximo dos estágios de posicionamento.
- Variação térmica: é a mudança no equipamento e/ou na amostra devido à temperatura do ambiente próxima ao equipamento durante um ensaio.
- Tempo de penetração: é o tempo de um ciclo de penetração típico para aplicação e remoção da força.

- Taxa constante de deformação: envolve a aplicação da força tal que a profundidade de penetração siga uma relação pré-definida.
- Ensaio de emissão acústica: permite o uso de um microfone acústico ao penetrador ou à amostra para a gravação de eventos não-lineares tais como trinca ou delaminação de filmes.

Com a automatização da medida, essa técnica pode fornecer o cálculo de várias características relevantes dos materiais, tais como (ISO 14577-1):

- Dureza Martens (HM): definida como a força dividida pela área superficial em função da profundidade de penetração durante a aplicação da força de medição (até 2001 era chamada de Dureza Universal (HU)), equação 3.5. Inclui as deformações plástica e elástica (N/mm^2). F é a força de medição e $A_s(h)$ é a área superficial de contato do penetrador.

$$HM = \frac{F}{A_s(h)} \quad (3.5)$$

- Dureza por penetração (H_{IT}): definida como a força de medição máxima dividida pela área projetada de contato (seção transversal) entre o penetrador e a amostra, equação 3.6. Inclui a deformação plástica (N/mm^2). F_{max} é a força de medição máxima e $A_p(h_c)$ é a área projetada de contato do penetrador.

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p(h_c)} \quad (3.6)$$

- Módulo elástico por penetração (E_{IT}): definido a partir da inclinação da tangente da curva de remoção da força (N/mm^2). Inclui características do penetrador e da amostra. Na equação 3.7 ν_a é coeficiente de Poisson da amostra, E_r é o módulo de elasticidade reduzido, ν_p é coeficiente de Poisson do penetrador e E_p é módulo de elasticidade do

penetrador. Nas equações 3.8 e 3.9, C_s é a deflexão elástica associada à penetração na amostra, que é o inverso da rigidez de contato, S .

$$E_{IT} = \frac{(1 - \nu_a^2)}{\frac{1}{E_r} - \frac{(1 - \nu_p^2)}{E_p}}; E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \times C_s \times \sqrt{A_p(h_c)}}; C_s = \frac{1}{S} = \frac{dh}{dF} \quad (3.7; 3.8; 3.9)$$

- Fluência por penetração (C_{IT}): definida como o registro da profundidade de penetração em função do tempo mantendo-se constante a força (%), equação 3.10. h_1 é a profundidade de penetração inicial e h_2 a final.

$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_2} \times 100 \quad (3.10)$$

- Relaxação por penetração (R_{IT}): definido como o registro da força em função do tempo mantendo-se constante a profundidade de penetração (%), equação 3.11. F_i é a força inicial e F_f a final.

$$R_{IT} = \frac{F_i - F_f}{F_i} \times 100 \quad (3.11)$$

- Trabalho mecânico plástico (W_{plast}) e elástico (W_{elast}) por penetração: definidos a partir das áreas sob a curva da força em função da profundidade de penetração (N.m), equação 3.12. η_{IT} é o trabalho mecânico total por penetração.

$$\eta_{IT} = \frac{W_{elast}}{W_{total}} \times 100 \quad (3.12)$$

Duas propriedades são as mais freqüentemente medidas usando força e profundidade de penetração, que são a dureza, H (ou dureza por penetração, H_{IT}) e o módulo de elasticidade, E (ou módulo elástico por penetração, E_{IT}).

3.2.3 Desenvolvimento de Pesquisas Pré-normativas

Uma das maiores contribuições para análise de H e de E por penetração instrumentada foi dada por Sneddon em 1965. Ele derivou analiticamente uma relação geral para força, profundidade de penetração e área de contato para qualquer ponta de penetrador que pudesse ser descrita como um sólido de revolução dada por uma função (Oliver e Pharr, 1992).

O primeiro a demonstrar a técnica de medição contínua do deslocamento com a força aplicada foi Pethica em 1981. Essa técnica foi aplicada para medir a propriedade mecânica da superfície de um metal implantada por íons (Fischer-Cripps, 2002).

A noção de fazer uso da recuperação elástica da impressão de dureza para determinar propriedades mecânicas não é nova. Os primeiros experimentos considerando força e profundidades sensíveis à penetração foram realizados por Tabor em 1948. Ele estudou a deformação de vários metais provocada pela impressão de penetradores esféricos de metal duro e penetradores cônicos. A principal contribuição de seu estudo foi a análise da forma da impressão deixada pelo penetrador após a remoção da força de medição devido a recuperação elástica dos materiais, relacionando-a com o módulo de elasticidade e com o tamanho da impressão de contato para ambos penetradores esféricos e cônicos (Oliver e Pharr, 1992).

Além dessa, outras considerações importantes feitas nesse estudo foram relatadas: - o diâmetro da impressão de contato na superfície formada pelo penetrador cônico não recuperava durante a remoção da força, somente a profundidade; - os efeitos dos penetradores não-rígidos no comportamento força-profundidade de penetração podiam ser efetivamente considerados pela definição do módulo elástico reduzido, E_r , equação 3.13 (Tabor, 1951):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_a^2)}{E_a} + \frac{(1-\nu_p^2)}{E_p} \quad (3.13)$$

Onde:

E_a - módulo de elasticidade da amostra (N/mm²).

ν_a - coeficiente de Poisson da amostra.

E_p - módulo de elasticidade do penetrador (N/mm²).

ν_p - coeficiente de Poisson do penetrador.

O tratamento moderno provavelmente começou com Bulychev, Alekhin, Shorshorov e Ternovskii nos anos 70. Eles mostraram que a área de contato poderia ser medida usando uma porção da curva de remoção da força. Os estudos foram feitos utilizando-se máquinas de medir dureza Vickers instrumentada, para realizarem impressões considerando a força de medição e a profundidade de penetração (Oliver e Pharr, 1992).

O comportamento força-profundidade de penetração também foi analisado, considerando a equação 3.14, onde S é a medida de rigidez de contato, associada ao módulo reduzido, E_r , e à área projetada de contato do penetrador, $A_p(h_c)$ (Oliver e Pharr, 1992).

$$S = \frac{dF}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times E_r \times \sqrt{A_p(h_c)} \quad (3.14)$$

A equação 3.14 teve sua origem, a partir da análise teórica do contato elástico, originalmente derivada de um penetrador cônico. Bulychev *et al.*, em 1973, mostraram que ela mantinha a mesma relação também para penetradores esféricos e cilíndricos e, também especularam a aplicação para outras geometrias. Eles notaram ainda que a concordância entre os valores calculados pela equação 3.14, usando os dados obtidos para um penetrador Vickers, também eram geralmente bem aceitos (Oliver e Pharr, 1992).

Apenas nos anos 80, essas possibilidades de análises se tornaram de uso prático. Naquela época cresceu bastante o interesse em medições de propriedades mecânicas de filmes muito finos e camadas superficiais e, instrumentos para realizarem penetrações submicrométricas foram desenvolvidos (Oliver e Pharr, 1992).

Loubet, Georges, Marchesini e Meille, em 1984 usaram o método de Bulychev *et al.*(1973), para um ensaio com forças na faixa em newton. Doerner e Nix (1986) estenderam as análises de Loubet *et al.*(1984) para a faixa em milinewton. Em 1986 eles apresentaram um método empírico mais compreensível para determinação da dureza e do módulo elástico por penetração utilizando os dados do comportamento força-profundidade de penetração. A aproximação deles foi baseada na observação do estágio inicial durante a remoção da força, na qual o comportamento elástico da penetração de contato era semelhante àquele onde a área de contato permanecia constante quando o penetrador era retirado. Isso foi justificado por observações experimentais, sugerindo que para alguns materiais, este estágio inicial de remoção da força era linear (Fischer-Cripps,2002).

Para avaliar suas considerações, Doerner e Nix (1986) propuseram um método empírico simples baseado na extrapolação do estágio inicial linear da curva de remoção da força até zero. Essa proposição foi confirmada pela simulação, via elementos finitos, da penetração em silício e níquel por um penetrador cônico. Com a dureza sendo calculada a partir da equação 3.6 e o módulo a partir da equação 3.7.

O método de análise do ensaio de penetração instrumentada (EPI) mais comumente utilizado nos dias atuais é o refinamento do trabalho de Doerner e Nix (1986), apresentado por Oliver e Pharr em 1992. Oliver e Pharr (1992) conduziram vários experimentos de EPI em diversos tipos de materiais e concluíram que as curvas de remoção da força se são lineares, as são com muita raridade, mesmo no estágio inicial.

A partir da análise de Sneddon e dos estudos descritos, Oliver e Pharr (1992) mostraram também que a relação força-profundidade de penetração para a maioria das pontas geométricas podia ser descrita convenientemente por meio de um ajuste potencial conforme a equação 3.15, conhecida como “*Power-Law*”. Essa equação explicita o fato de que a estágio inicial da curva de remoção da força é frequentemente não-linear, e que pode ser descrita como uma relação de potência para descrever características elásticas de um dado material.

$$F = K \times h^m \quad (3.15)$$

Onde:

F - força de medição (N).

h - profundidade de penetração sob aplicação de F (nm).

K e m - são constantes empíricas da equação que descrevem o ajuste potencial da curva de remoção da força de medição no EPI

3.2.4 Ensaio por Penetração Instrumentada

Como foi dito anteriormente, as medidas de dureza convencionais são importantes ferramentas para previsão e caracterização do comportamento mecânico de metais e outros materiais e são bastante utilizados para uma rápida avaliação do material após tratamentos termomecânicos.

A importância desse tipo de medição para o setor produtivo tem sido frequentemente enfatizada, pois é versátil para a definição das propriedades mecânicas dos materiais, sendo este o método menos oneroso e mais rápido no controle de qualidade, daqueles hoje estabelecidos. Essas medidas, realizadas da forma convencional, permitem estimar o comportamento plástico do material, mas não permitem a obtenção de informações sobre a região elástica da deformação.

O método de Ensaio por Penetração Instrumentada (EPI), “*Instrumented Indentation Test (IIT)*”, também conhecido como método sensível à profundidade de penetração, “*Depth Sensing Indentation (DSI)*”, surgiu como uma ferramenta para determinação e caracterização mecânica de materiais e, tem se tornado importante técnica no desenvolvimento de materiais nanoestruturados, filmes finos e materiais cerâmicos, pela sua rapidez e capacidade em se determinar propriedades mecânicas e caracterizar novos materiais, independente da dureza, sendo que este método é frequentemente o único que possibilita a pesquisa de propriedades em regiões diminutas de materiais (< 200nm), constituintes individuais, partículas em sistemas multifase, etc (Göeken e Kempf, 2001).

Os instrumentos de medição, hoje desenvolvidos, notadamente nas faixas micro e nanométricas, possibilitam vários meios de controle, tanto pelo monitoramento contínuo da força aplicada, F , quanto pela profundidade de penetração, h , permitindo que as medições sejam realizadas de forma a se extrair importantes propriedades dos materiais.

Muitos equipamentos de EPI, no entanto, são inerentemente controlados por dispositivos de força. Mesmo quando operados no modo de controle de deslocamento, eles tipicamente aplicam pequenos incrementos de força até que a profundidade de penetração requerida seja alcançada (Fischer-Cripps, 2002).

3.2.5 Padronização do Ensaio por Penetração Instrumentada

Como se pode perceber nas seções anteriores, o EPI é uma poderosa ferramenta para a determinação tanto de dureza quanto de outras propriedades mecânicas com largas possibilidades de uso no estudo de materiais micro e nanoestruturados, filmes finos, materiais cerâmicos, etc.

Entretanto, até o momento, nenhum processo nem mesmo materiais de referência certificados estão bem estabelecidos para garantir a cadeia de rastreabilidade metrológicas das medições de penetração instrumentada.

3.2.5.1 Material de Referência Certificado

Um dos principais itens necessários ao estabelecimento da padronização do EPI é a determinação de Materiais de Referência Certificados (MRC) usados na calibração de equipamentos de EPI, a partir da verificação do desempenho dos equipamentos em diferentes faixas de força e profundidade de penetração, e da calibração da rigidez do equipamento e da função de área do penetrador.

Os MRCs têm que possuir propriedades mecânicas conhecidas e, devem ter rastreabilidade a Padrão Nacional a fim de que a cadeia metrológica seja garantida e

consiga disseminar dados confiáveis aos usuários tal como estabelecido na estrutura da figura 3.4.

Tais características só são possíveis de serem determinadas a partir da definição do método que é o documento de normalização, da realização da grandeza por meio de uma máquina de padronização e por fim com a materialização da grandeza que é a certificação do material de referência.

Para a adoção de bom material de referência a ser certificado, vários critérios deverão ser seguidos, dentre os principais pode-se destacar a necessidade do material ter propriedades homogêneas em toda superfície, ser isotrópico, possuir superfície estável com baixíssima rugosidade e sem oxidação, não deverá ser dependente do tempo de ensaio e, suas propriedades superficiais e de volume deverão ser similares.

3.2.5.2 Procedimento de Ensaio

Outro item importante no estabelecimento da padronização de EPI é a caracterização do método de ensaio, por meio de um procedimento. Para tal é necessário que o método consiga prover uniformidade de informação e aplicação, que possua definição clara dos parâmetros de ensaio e dos métodos para verificação e monitoramento do desempenho do equipamento, além disso, deve fornecer dados suficientes para que o ensaio tenha um nível de exatidão consistente com a tecnologia corrente disponível (Smith, 2004).

“Sem um procedimento comum, é possível gerar resultados diferentes que podem parecer ser o mesmo ensaio”.

3.2.6 Disseminação da Grandeza

A técnica de medição de micro e nanodureza e parâmetros de materiais por penetração instrumentada encontra obstáculos na ausência de procedimentos e equipamentos de referência para realização da perfeita caracterização e determinação de suas propriedades mecânicas (Herrmann, *et al.*, 2000). A medição de propriedades mecânicas

de materiais superduros, por exemplo, implica em técnicas para determinação dessas propriedades ainda não totalmente comprovadas, uma vez que até o momento poucas publicações são encontradas sobre a padronização dessa medida. Conseqüentemente, não existem ainda padrões de referência qualificados e estabelecidos para tal.

No campo da pesquisa científica e tecnológica, medições de micro e nanodureza e parâmetros de materiais por penetração instrumentada com rastreabilidade a padrões nacionais e com confiabilidade metrológica são vitais ao processo de obtenção e análise desses valores e, conseqüentemente, da caracterização e aplicação dos materiais estudados, fortemente ligados à nanotecnologia. Essa confiabilidade só é garantida quando os valores medidos têm rastreabilidade a padrões nacionais e internacionais.

Um dos temas atualmente em destaque em nanotecnologia são materiais com características especiais, tais como filmes finos, filmes autoconstituídos, cerâmicas avançadas e ligas metálicas de grãos ou constituintes extremamente pequenos, as chamadas ligas nanoestruturadas.

O presente estudo objetivou dar início ao processo de garantia da rastreabilidade metrológica dessas medidas, promovendo a sua harmonização em nível das escalas internacionais por meio do mapeamento e levantamento das características necessárias aos potenciais materiais que poderão ser utilizados como padrões de referência para as medições de penetração instrumentada nas faixas micro e nanométrica e de comparações interlaboratoriais preliminares entre equipamentos dos EUA e do Brasil.

3.2.7 Aplicações Correntes do Novo Método

As áreas de aplicação do EPI são grandes e bastante diversificadas, além de fornecerem informações sobre a dureza e o módulo elástico, fornecem também importantes informações sobre outras propriedades dos materiais. Dentre elas, algumas de importância geral e atual no meio científico podem ser destacadas, tais como (Hysitron Inc., Minneapolis, MN, USA):

- Caracterização nanomecânica de componentes em escalas nanométricas.
- Avaliação da adesão microbiológica.
- Determinação da resistência ao desgaste de camadas de proteção.
- Avaliação da tenacidade de interfaces de compósitos e propriedades mecânicas monofásicas.
- Medição de propriedades viscoelásticas de polímeros.
- Determinação de propriedades mecânicas de sistemas micro e nanoeletromecânicos.
- Determinação da tenacidade a fratura e adesão de interfaces de semicondutores.
- Resistência ao desgaste e adesão de multicamadas de cabos óticos.
- Caracterização da compatibilidade de materiais bio-substituídos.

3.2.8 Demandas Nacionais

A indústria de alta tecnologia exige medidas cada vez mais aprimoradas de magnitudes cada vez menores. Entretanto, percebe-se que a situação brasileira sob o ponto de vista metrológico não permite ainda que a sociedade conte com as ferramentas requeridas para satisfazer as demandas da indústria em nanotecnologia. Pode-se afirmar que todo o campo da nanotecnologia industrial depende de forma crítica de medidas de elevada exatidão como ferramenta para o controle da qualidade.

O Brasil está começando a se empenhar no desenvolvimento de projetos no campo da nanociência, pois essa área está claramente se mostrando como um elemento estratégico e importante para o futuro tecnológico de todas as nações, e seu domínio representa uma demanda clara para toda sociedade (Inmetro/Diopt, 2003).

Algumas das demandas quanto ao estabelecimento da grandeza micro e nanodureza por penetração instrumentada e das técnicas de medição nos centros de pesquisa e universidades, são citadas a seguir.

3.2.8.1 Materiais Nanoestruturados

O Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) apresenta um alto nível de atividade na área de propriedades mecânicas e de conformação mecânica de materiais metálicos. Nesse último caso, há ênfase nas propriedades finais após processamento, que são bastante heterogêneas, tanto macroscópica quanto microscopicamente. Medidas locais de dureza, em nível nanométrico, são de especial valia para a avaliação da heterogeneidade de deformação, permitindo estudos sobre as conseqüências desse fenômeno. Modernamente, é de especial relevância o desenvolvimento de materiais ditos nanoestruturados, com tamanhos de grão muito pequenos, na faixa nanométrica. A medida de penetração instrumentada é aparentemente, a única técnica disponível no estudo dessa evolução estrutural para a avaliação das propriedades mecânicas locais em materiais nanoestruturados.

Portanto, um dos grandes desafios tecnológicos da indústria metalúrgica é a obtenção de ligas metálicas de grande volume com tamanho de grão de ordem nanométrica (< 200nm). Isso confere ao material resistência mecânica muito maior do que as ligas com microestrutura convencional (Costa *et al.*, 2004).

Os métodos de processamento mais adequados para aplicações industriais são baseados na Severa Deformação Plástica (SDP) “*Severe Plastic Deformation (SPD)*” do material. Dentre as técnicas de SPD, as mais promissoras são Laminação Acumulativa (LA) “*Accumulative Roll Bonding (ARB)*” e Extrusão Angular de Igual Seção (EAIS) “*Equal Channel Angular Pressing (ECAP)*”. O processo ARB consiste na produção de chapas através da laminação sucessiva do material onde cada passo de laminação pode reduzir pela metade a espessura da chapa, e o passo subsequente é realizado sobre duas chapas superpostas obtidas na laminação anterior. O processo ECAP consiste na extrusão do material por meio de dois canais com igual seção transversal que são conectados com um ângulo entre 90° e 180°. Quando o material passa pela junção entre os canais, ele é abruptamente cisalhado mantendo, no entanto, sua geometria inicial.

Dessa forma, taxas de deformação plástica muito elevadas podem ser obtidas através do acúmulo de deformação após um número conveniente de passes.

Na figura 3.7 e na figura 3.8 são dados exemplos de deformações pelo processo ARB em aços livres de interstícios “*Interstitials Free (IF)*”. O entendimento dos processos de refinamento estrutural que levam à formação de grãos de tamanho nanométrico requer detalhada caracterização da nanoestrutura do material, o que pode ser realizado apenas com técnicas avançadas de microscopia, tal como a Microscopia de Força Atômica (MFA), e de medições de propriedades nanomecânicas por meio do ensaio de penetração instrumentada, a qual permite avaliar dureza e módulo de elasticidade em regiões nanométricas do material (Costa *et al.*, 2005).

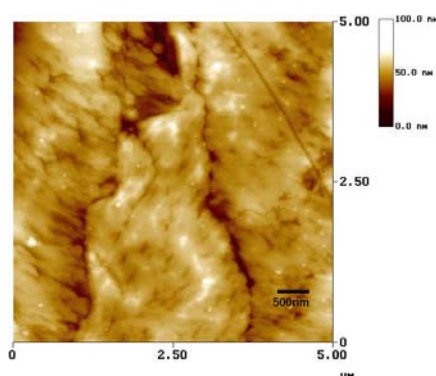


FIGURA 3.7 - Amostra de aço IF com realização de 2 passes ARB.

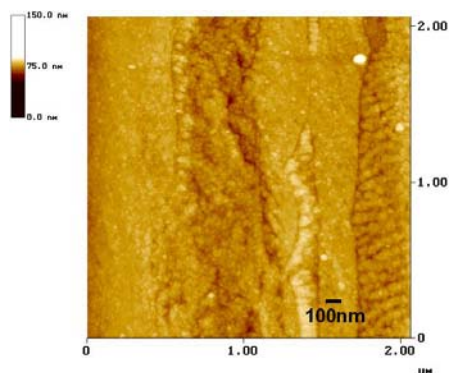


FIGURA 3.8 - Amostra de aço IF com realização de 32 passes ARB.

3.2.8.2 Filmes Tribológicos

Nos últimos anos, o DEMET/UFMG tem investido também na pesquisa de engenharia de superfície e, em especial, do estudo de recobrimentos tribológicos, pois a demanda

por medidas em filmes com espessuras cada vez mais finas em meios mecanicamente e quimicamente agressivos tem aumentado consideravelmente.

A avaliação do desempenho de conjugados fabricados a partir de recobrimentos depende da medição de propriedades mecânicas dos filmes depositados tais como dureza, módulo de elasticidade e tenacidade. A realização do ensaio de dureza convencional na faixa micrométrica permite determinar algumas propriedades dos filmes, mas devido à pequena espessura dos mesmos, forças de aplicação muito baixas são necessárias para que essas propriedades sejam medidas sem ou com o mínimo de influência do substrato.

Estudos de penetração instrumentada, em filmes finos desenvolvidos para aplicações tribológicas, foram realizados em laboratório (Batista, 2001), no entanto, os resultados obtidos sofreram a restrição de comparações com resultados de outros investigadores relatados na literatura, devido à falta de padronização existente nessa área. O desenvolvimento de uma metodologia de medição padronizada poderá garantir a confiabilidade na medição dessas propriedades permitindo uma análise conclusiva e verdadeiramente comparativa.

3.2.8.3 Filmes Decorativos

A deposição de filmes por interferência é uma alternativa para a formação de camadas de proteção coloridas em superfícies de aços inoxidáveis para aplicações decorativas. O processo envolve o crescimento de filmes de óxido de cromo pelo método da corrente alternada eletroquimicamente na superfície do aço inoxidável, nas quais mudam de marrom, azul, ouro, violeta e verde à medida que a espessura do filme cresce de 80nm a 400nm nesta seqüência. A espessura do filme na cor ouro, por exemplo, é da ordem de 300nm. A porosidade desses filmes depende da duração dos pulsos de corrente. Pulsos pequenos produzem baixa porosidade e os pulsos grandes produzem alta porosidade, que podem afetar a propriedade mecânica deles.

O sucesso do desempenho e da confiabilidade de filmes finos é freqüentemente limitado pelas propriedades mecânicas, dentre elas a dureza e o módulo de elasticidade.

Resultados de pesquisas em andamento na Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (Cetec/MG), para avaliação da durabilidade desses aços inoxidáveis coloridos tem indicado que a morfologia dos filmes pode aumentar a resistência mecânica desses materiais. A combinação do EPI com um MFA permite realizar impressões em superfícies com profundidades muito baixas e em seguida capturar a imagem da impressão. Além disso, essa combinação permite posicionar a ponta do penetrador em locais extremamente diminutos e localizados com alto nível de exatidão.

Filmes de interferência na cor ouro foram eletroquimicamente depositados em uma chapa de aço inoxidável AISI 304 com alta e baixa porosidade. EPI-MFA foram realizados em ambos filmes usando uma cabeça Hysitron/Triboscope anexa ao MFA. Foram utilizadas forças de medição máxima, $F_{\max}=100\mu\text{N}$, aplicadas sobre um penetrador de diamante de base triangular.

A figura 3.9 mostra as imagens topográficas dos filmes de baixa e alta porosidade antes e após os EPI. As propriedades mecânicas são apresentadas na tabela III.3.

Tabela III.3 - Propriedades mecânicas de filmes de interferência de ouro com baixa e alta porosidade, crescidos em um aço inoxidável AISI 304.

Propriedade mecânica	<i>Filme de alta porosidade</i>	<i>Filme de baixa porosidade</i>
Dureza (GPa)	2.4	6.9
Módulo elástico (GPa)	75.2	101.5
Deslocamento máximo (nm)	71.6	36.2
Área de contato (nm ²)	37276.1	14233.0

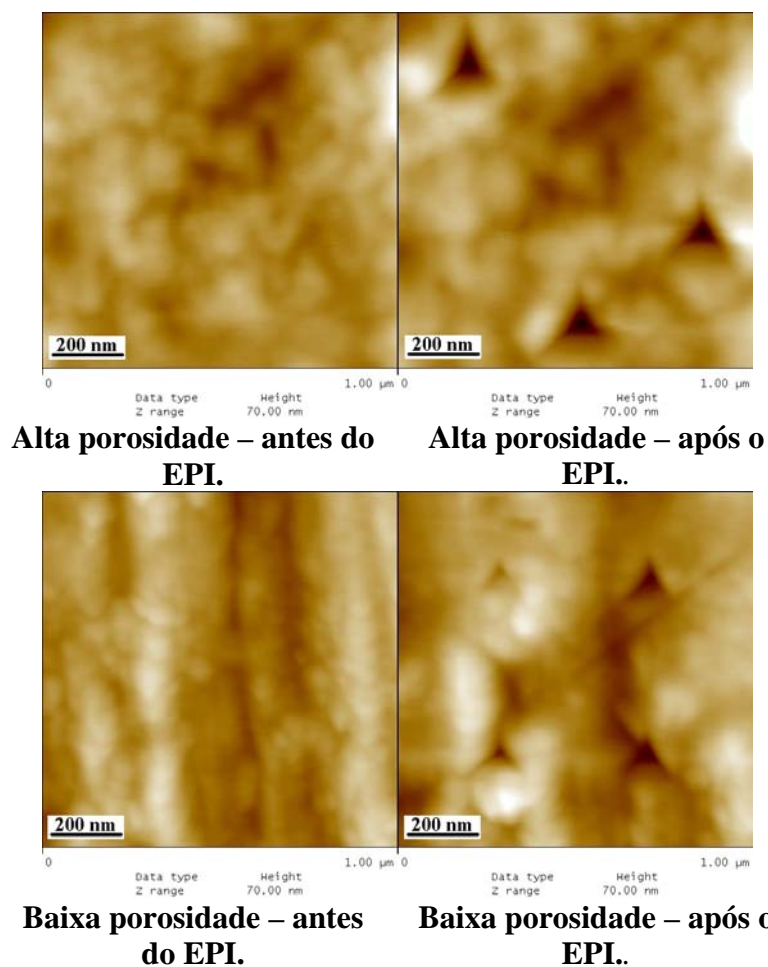


FIGURA 3.9 - Imagens de MFA antes e após a aplicação de $F_{\max} = 100\mu\text{N}$, em filmes de ouro com baixa e alta porosidade em um aço AISI 304.

É possível observar na figura 3.9 que as impressões residuais do filme com alta porosidade são maiores que os de baixa porosidade. Essa evidência sugere uma resistência mecânica maior para o filme de baixa porosidade. Os resultados da tabela III.3 e da figura 3.10 confirmam essa evidência, pois, o maior valor de dureza que é dado pelo menor deslocamento do penetrador no filme é registrado para o filme menos poroso usando a mesma força máxima de ensaio.

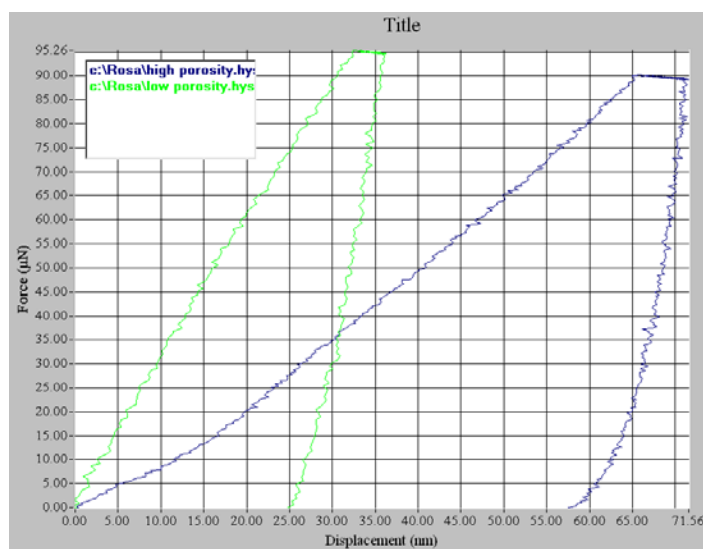


FIGURA 3.10- Curvas F_xh para filmes de interferência de ouro com baixa e alta porosidade, crescidos em um aço inoxidável AISI 304, $F_{\max} = 100\mu\text{N}$.

A combinação de EPI na escala nanométrica com o MFA é frequentemente o único método possível para caracterizar propriedades nanomecânicas em espessuras extremamente pequenas ($< 200\text{nm}$). A possibilidade de se ter penetrações em pequenas frações da espessura do recobrimento pode permitir o isolamento e análise apenas do filme (Rosa, *et al.*, 2005).

3.2.9 Outras Demandas

3.2.9.1 Avaliações de Pequenas Profundidades de Penetração

O método de penetração instrumentada também tem atraído muito interesse onde as avaliações óticas de penetrações extremamente pequenas em materiais porosos são complexas. Alguns autores propuseram realizar essas penetrações com forças $F > 1\text{N}$, para suprir a pequena exatidão dos valores de dureza pelo método Vickers e, possivelmente, do efeito do tamanho da impressão. Mesmo para materiais cerâmicos homogêneos como a alumina, poucos dados confiáveis de penetração foram publicados e esses dados sofrem com a falta de dados fundamentais, tais como um procedimento único para aplicação desse método bem como de materiais de referência para

confirmação da qualidade das medidas. A maioria dos dados alcançados forneceu resultados de profundidade de penetração diferentes para as mesmas forças máximas aplicadas. Considerando superfícies nominalmente idênticas de safira, um grupo de autores relatou que para a mesma força de medição, $F = 120\text{mN}$, os resultados diferiram em até 160% (Krell e Schädlich, 2001). Uma possível razão seria a utilização de procedimentos diferentes entre eles, que determinassem taxas de forças de medição diferentes. Tais utilizações poderiam implicar em diferentes razões de deformação, conseqüentemente em diferentes profundidades de penetração.

3.2.9.2 Medições Localizadas com Resolução Nanométrica

A aplicação desse novo método também pode ser verificada no trabalho de Kempf *et al.* (1998). Eles realizaram estudos a fim de determinar propriedades mecânicas localizadas com resolução nanométrica de ligas metálicas e defeitos, para permitir o melhor entendimento de materiais com vistas à melhoria de projetos de suas estruturas. Foi utilizado equipamento de medição por penetração instrumentada, acoplado a um MFA com forças variando de nanonewtons a micronewtons e imagens pontuais em ampliações com 300.000 vezes foram capturadas para estudar a matriz e os precipitados γ' de uma superliga do tipo CMSX-6, figura 3.11. Eles estudaram também a dureza da zona plástica e dos campos de tensões da ponta de uma trinca iniciada em um plano de clivagem $\{110\}$ de um monocristal de NiAl, figura 3.12 (Machado, 2003).

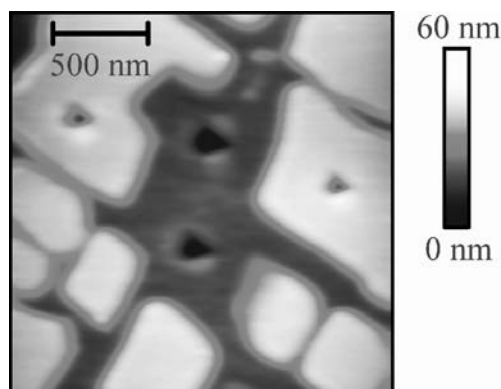


FIGURA 3.11 - Impressões realizadas na liga CMSX-6, utilizando $F_{\text{max}} = 500\mu\text{N}$. A matriz corresponde às áreas escuras e a fase γ' as áreas claras.

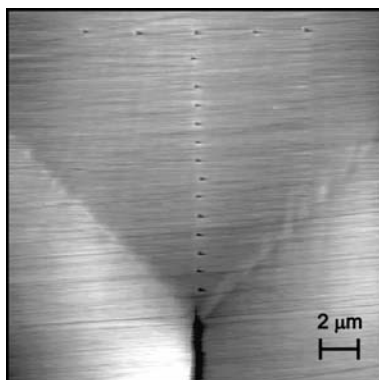


FIGURA 3.12 - Imagem da trinca em um monocristal de NiAl, por MFA, sob flexão pura. A escala em cinza corresponde a uma altura máxima de 30nm.

3.2.9.3 Descrição de Discordâncias Residuais e Respostas Elasto-plásticas

O comportamento em nível das escalas nanométricas de vários materiais a baixíssimas forças também foram aplicadas para investigar a imediata determinação do estágio inicial da resposta de materiais aos contatos elasto-plásticos. Resultados relacionados ao comportamento de impressões nanométricas em Si {111} e MgO {001} aplicando-se forças de 0,1mN a 5mN utilizando um penetrador Berkovich foram estudados. Observações de seções planas via Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram usadas para descrever discordâncias residuais produzidas na estrutura do material MgO em forças tão baixas quanto $F = 0,1\text{mN}$ e descrever a resposta elasto-plástica (discordância, transformação de fase e fratura) do silício em forças tão baixas quanto $F = 0,25\text{mN}$. Os resultados de MET, figuras 3.13 e 3.14, associadas a imagens capturadas via Microscopia de Força Atômica (MFA) das impressões e da ponta do penetrador, foram diretamente relacionadas ao início da deformação plástica destes materiais e as respostas elasto-plásticas das curvas força-deslocamento, figura 3.15 (Hockey, Machado e Guin, 2005 – em publicação).

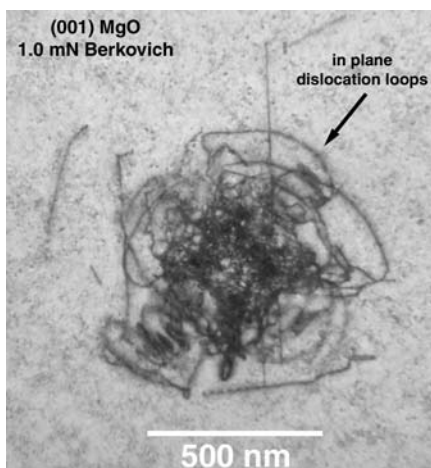


FIGURA 3.13 – Imagem de MET do MgO {001}, $F_{\max} = 1\text{mN}$.

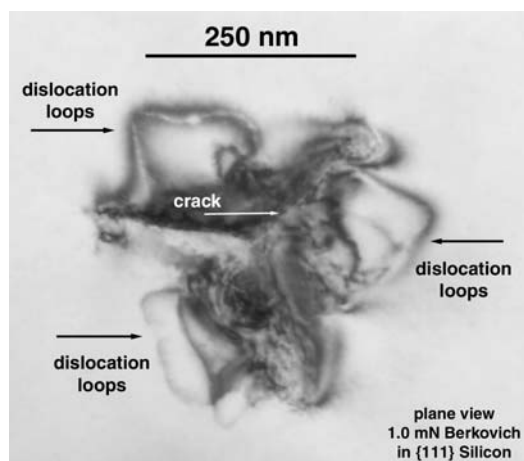


FIGURA 3.14 – Imagem de MET do Si {111}, $F_{\max} = 1\text{mN}$.

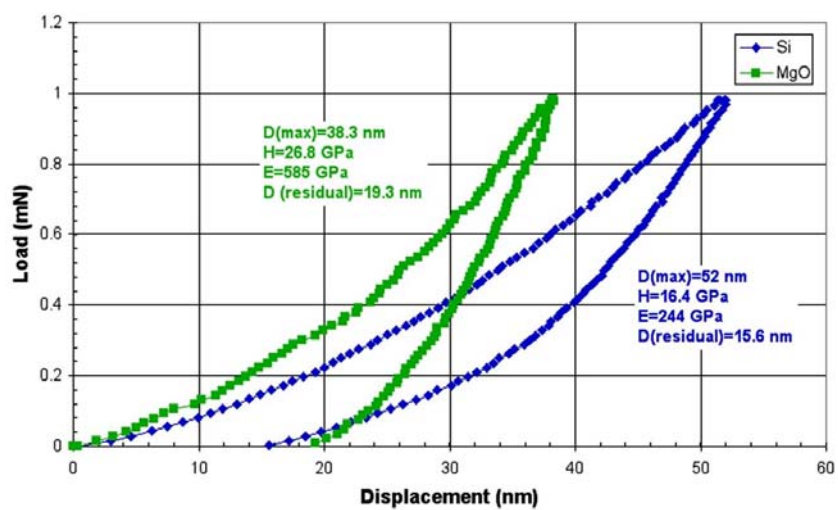


FIGURA 3.15 – Curvas F_xh realizadas no MgO {001} e no Si {111}, $F_{\max} = 1\text{mN}$.

CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Um conjunto de seis amostras de materiais cerâmicos (vidros óxidos) com valores de dureza e de módulo elástico conhecidos, situados nas faixas baixa, média e alta, foi estudado objetivando correlacionar suas propriedades mecânicas com os critérios estabelecidos para um bom material de referência a ser certificado para medidas de penetração instrumentada (ISO 14577-3), tabela IV.

Os materiais relacionados na tabela IV.1 foram escolhidos não apenas por suas propriedades mecânicas mas também por causa de suas propriedades físicas. Eles possuem baixos coeficientes de expansão térmica, alta homogeneidade superficial e baixo percentual de bolhas e inclusões, sendo sólidos amorfos, isotrópicos (com exceção da Safira) e com baixa sensibilidade ao risco.

Tabela IV.1 - Materiais escolhidos e seus respectivos valores nominais de ν , H e E .

Amostra	Coef. de Poisson, ν	Dureza, H (GPa)	Módulo Elástico, E (GPa)
SiO ₂	0,17	9,2	72
BK7	0,21	6,9	82
Safira	0,25	25	425
Corning 8363	0,27	3,5	51
SF66	0,26	3,5	51
N-LAK33	0,29	9,8	124

O valor nominal da dureza da amostra Safira apresentada na tabela IV.1, foi fornecido pelo fabricante do material (EscoProducts Inc., Oak Ridge, NJ, USA). Valor semelhante foi também encontrado na literatura, Swadener e Pharr (1999). O valor nominal do módulo elástico, 425GPa, foi considerado neste estudo a partir da média da faixa de 412GPa a 438GPa determinada por Swadener e Pharr (1999), por meio do ensaio de

penetração instrumentada com penetrador Berkovich, com qualquer orientação cristalográfica deste material.

As três primeiras amostras da tabela IV.1 (SiO_2 , BK7 e Safira) tiveram seus acabamentos superficiais realizados e fornecidos pela empresa EscoProducts Inc., Oak Ridge, NJ, USA. Os valores de nominais das propriedades mecânicas dos materiais SiO_2 e BK7 foram fornecidos também pelo fabricante Esco Products Inc. Entretanto, não foi informado qual o método utilizado para obtenção destes valores.

A amostra Corning 8363 é um silicato de vidro. Suas propriedades mecânicas, apresentadas na tabela IV.1, foram fornecidos por Haller (2004). A empresa alemã Schott Glaswerke, Mainz, Germany, forneceu as amostras SF66 e N-LAK33, bem como seus valores nominais dados na tabela IV.1. Também neste caso, não foi informado qual o método utilizado para obtenção dos valores nominais de suas propriedades mecânicas. O acabamento superficial das amostras N-LAK33, Corning 8363 e SF66 foi realizado no NIST conforme procedimento apresentado no Anexo A.

Objetivou-se neste trabalho, a seleção de um material para cada faixa de dureza e de módulo de elasticidade a ser utilizado na calibração da função de área dos penetradores e da rigidez dos equipamentos de penetração instrumentada, bem como na verificação do desempenho dos equipamentos para determinação de H e de E . Os materiais, após seleção, deveriam ser utilizados em comparações interlaboratoriais preliminares entre equipamentos alocados no NIST/EUA e no Cetec/MG visando sua pré-qualificação como materiais de referência certificados (MRC). Entretanto, apenas os materiais SiO_2 , N-LAK33 e SF66 estavam disponíveis para serem utilizados no Cetec/MG.

4.2 Equipamentos

A seguir são descritos as características e os princípios de funcionamento dos equipamentos de ensaios de penetração instrumentada utilizados na determinação das propriedades mecânicas dos materiais e do microscópio de força atômica empregado na análise morfológicas das impressões e das superfícies dos materiais estudados.

4.2.1 Equipamentos de Penetração Instrumentada

Os equipamentos de penetração instrumentada atualmente desenvolvidos, nas faixas micro e nanométricas, possuem normalmente dois meios de controle, o monitoramento contínuo da força e o monitoramento contínuo da profundidade de penetração.

O princípio de funcionamento básico dos equipamentos de penetração instrumentada utilizados neste estudo é descrito no esquema da figura 4.1 (ISO/FDIS 14577-4).

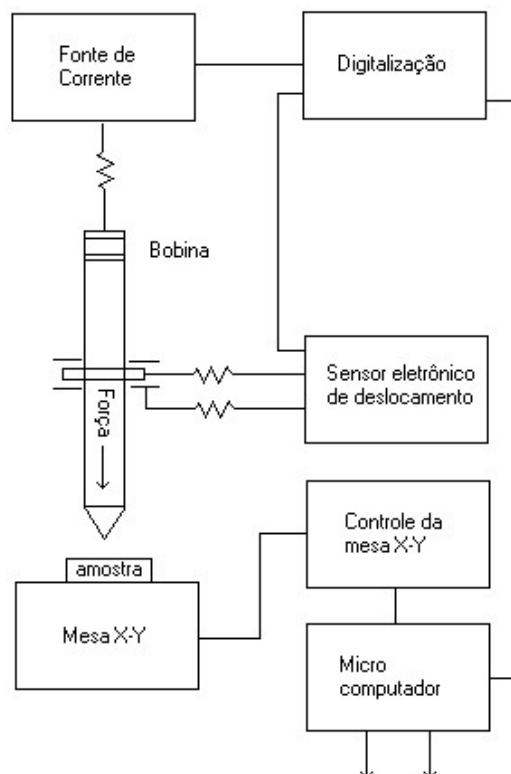


FIGURA 4.1 - Princípio de funcionamento dos equipamentos de ensaio por profundidade de penetração (ISO/FDIS 14577-4).

Os equipamentos utilizados foram:

- Ultra-microdurômetro Shimadzu DUH-W201S (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japan) instalado no Setor de Tecnologia Metalúrgica do Cetec/MG.
- Nanoindenter XP (MTS Systems Corporation, Oak Ridge, TN, USA) instalado no Laboratório do *Nanomechanical Properties Group* do *Material Science and Engineering Laboratory* (MSEL)/NIST.
- Hysitron/Triboscope (Hysitron Inc., Minneapolis, MN, USA) instalado no Laboratório do *Microforce Group* do *Manufacturing Engineering Laboratory* (MEL)/NIST.

O equipamento XP/MTS foi aquele mais amplamente utilizado por possuir uma quantidade maior de parâmetros interessantes ao estudo e mapeamento dos materiais de referência a serem certificados, provendo informações extras importantes que os outros dois equipamentos não fornecem.

4.2.1.1 Ultra-micro durômetro DUH-W201S/Shimadzu

O equipamento Shimadzu DUH-W201S é composto por unidade de geração de força, alavanca, ponto de apoio, balança e penetrador, conforme esquema mostrado na figura 4.2 (Shimadzu Dynamic Ultra-micro Hardness Tester DUH-W201S, Instruction Manual). A unidade de geração de força utiliza o método de carregamento eletromagnético que inclui um ímã permanente e uma bobina. O ímã é fixo, e a bobina móvel. Quando uma corrente passa através da bobina, cargas eletromagnéticas são geradas na proporção da corrente na bobina. A carga eletromagnética é transmitida para o penetrador através da alavanca e da barra de apoio gerando a força de medição. Um microcomputador armazena o valor da força e da profundidade de penetração pré-estabelecida, tomando-se como referência o momento da detecção da superfície da amostra. O próximo passo é a aplicação da força de medição (F) crescente até a força máxima (F_{max}) a uma velocidade constante. Após o alcance de F_{max} , ocorre a manutenção de F por um tempo especificado, seguido da remoção da força.

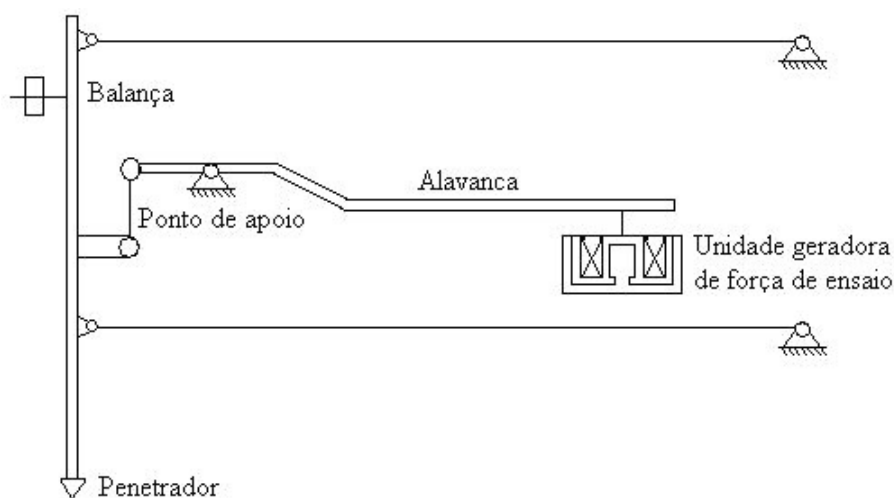


FIGURA 4.2 - Princípio de funcionamento do equipamento de penetração instrumentada de ultra-micro dureza DUH-W201S/Shimadzu (Shimadzu DUH-W201S Instruction Manual).

4.2.1.2 Nanoindenter XP/MTS

O equipamento XP da MTS possui um sistema instrumentado para movimentar a amostra, outro para aplicar as forças de ensaio ao penetrador, e um outro para realizar a medição da resultante do deslocamento.

As regiões para a realização dos ensaios são selecionadas a partir da observação da superfície da amostra por meio de microscópio ótico (MO) ou por meio de um sistema analisador de imagens, via câmera CCD. A amostra é então automaticamente transladada para o penetrador, e o ensaio é realizado nos locais previamente selecionados.

A força é imposta ao porta-penetrador pela passagem de corrente através de uma bobina situada dentro de um imã circular conforme figura 4.3 (MTS Nano Instruments - Nanoindentation User Guide). A força aplicada desse modo ao porta-penetrador é diretamente proporcional à corrente que passa através da bobina.

O sistema de deslocamento consiste de um arranjo de três discos capacitivos, figura 4.3. Os dois discos externos são fixos e possuem furos no centro com diâmetros exatamente suficientes para acomodar o porta-penetrador. O disco central é fixado ao porta-penetrador e é livre para mover-se verticalmente entre os dois discos externos. A posição da coluna do penetrador dentro deste espaço é determinada pela diferença de voltagem entre o disco central e os dois discos externos. A montagem desse sistema é apoiada por duas molas do tipo lâmina, projetadas para ter uma rigidez muito baixa na direção vertical e muito alta na direção horizontal. O sensor de deslocamento desse sistema tem uma resolução teórica $< 0,001\text{nm}$ e é, normalmente, calibrado utilizando um laser interferométrico.

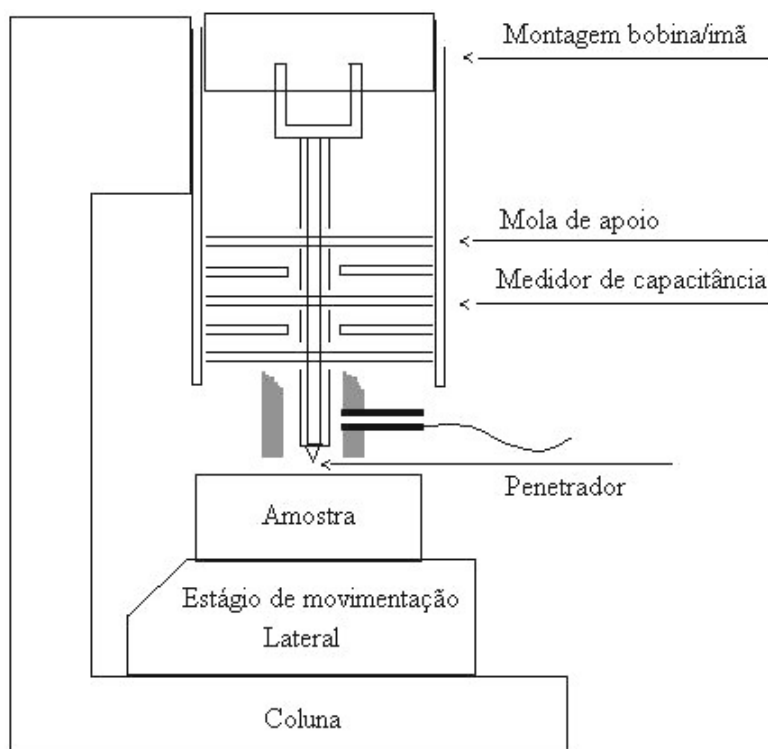


FIGURA 4.3 - Princípio de funcionamento do equipamento de penetração instrumentada Nanoindenter XP/MTS (MTS Nano Instruments - Nanoindentation User Guide).

4.2.1.3 Nanoindenter Hysitron/Triboscope

O coração do equipamento Hysitron/Triboscope é similar ao anterior. Um transdutor capacitivo de três discos de força/deslocamento é projetado para fornecer um sinal de saída de alta sensibilidade de força ou deslocamento linear, conforme mostrado na figura 4.4 (Hysitron/Triboscope User Manual). A baixa massa (200mg) do disco central do transdutor minimiza a sensibilidade do instrumento às vibrações externas, e permite que baixas forças (menores que $25\mu\text{N}$) sejam aplicadas.

O sensor consiste de dois discos externos, nas quais são direcionados por sinais de corrente alternada (AC) com defasagem de 180° . Como os discos são paralelos e muito próximos entre si com respeito às dimensões laterais, o potencial de campo elétrico entre os discos varia linearmente.

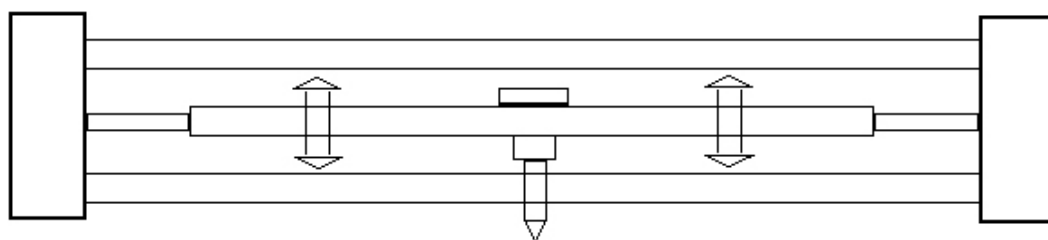


FIGURA 4.4 - Princípio de funcionamento do transdutor capacitivo do equipamento de penetração instrumentada Nanoindenter Hysitron/Triboscope (Hysitron/Triboscope User Manual).

4.2.2 Microscópio de Força Atômica

A técnica de microscopia de força atômica foi utilizada nesse estudo para medidas de rugosidade superficial das amostras candidatas a material de referência a ser certificado, bem como para análises morfológicas das impressões e eventuais fenômenos ocorridos devido aos ensaios de penetração instrumentada realizados, tais como trincas, empilhamentos ou afundamentos superficiais.

As análises foram feitas tanto em nível da escala micrométrica, em impressões realizadas nos equipamentos de penetração instrumentada DUH-W201S/Shimadzu e XP/MTS, e nanométrica por meio do equipamento XP/MTS e do equipamento Hysitron/Triboscope acoplado a um microscópio de força atômica. Este último possui capacidade de capturar imagens *in situ*, imediatamente após a realização dos ensaios.

Foram utilizados tanto o Microscópio de Força Atômica (MFA) “*Atomic Force Microscope (AFM)*” do (MSEL)/NIST quanto do Setor de Tecnologia Metalúrgica do Cetec/MG, ambos modelo Nanoscope Dimension 3000 (Digital Instruments Inc., Santa Barbara, CA).

O MFA trabalha seguindo os mesmos princípios de operação da técnica de Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica (MVSM) “*Scanning Probe Microscopy (SPM)*”, figura 4.5 (Howland e Benatar, 1996), que tem como base:

- sonda mecânica (A).
- posicionador piezelétrico (*scanner*) (B).
- mecanismo de monitoramento da interação sonda-amostra (C).
- sistema de posicionamento preliminar da sonda sobre a amostra (D).
- computador que controla todo o sistema (E).

Conforme mostra a figura 4.5, o princípio de funcionamento pode ser resumido da seguinte maneira: a sonda mecânica (A) é colocada em contato, ou muito próxima, da superfície da amostra (F) que se quer investigar, o que dá origem a uma interação altamente localizada entre a sonda e a amostra. O *scanner* piezelétrico (B) provê a movimentação lateral da amostra em relação à sonda, descrevendo um padrão de varredura. Por meio do mecanismo de monitoramento (C), detecta-se a variação da interação sonda-amostra durante a varredura e essa informação é transmitida a um sistema de retroalimentação que controla a separação entre sonda e amostra. Todo esse processo é controlado por computador (E), que movimenta o *scanner*, recebe os dados e os converte, formando a imagem da amostra. Com o objetivo de se posicionar a sonda

sobre uma determinada região da amostra, o sistema possui um mecanismo de aproximação (D) que coloca a sonda nas proximidades do local desejado.

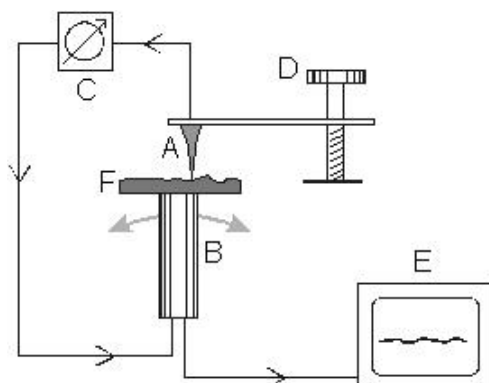


FIGURA 4.5 - Esquema básico de um microscópio de varredura por sonda (Howland e Benatar, 1996).

Na microscopia de força atômica, uma sonda extremamente fina ($\sim 100\text{\AA}$ de diâmetro na extremidade de sonda) varre a superfície da amostra em análise. A sonda é montada sobre a extremidade livre de uma alavanca que mede cerca de 100 a $200\mu\text{m}$ de comprimento. Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra surgem e fazem a alavanca defletir. Essa deflexão é monitorada por um detector à medida que a sonda varre a superfície, conforme ilustra a figura 4.6(a) (Howland e Benatar, 1996).

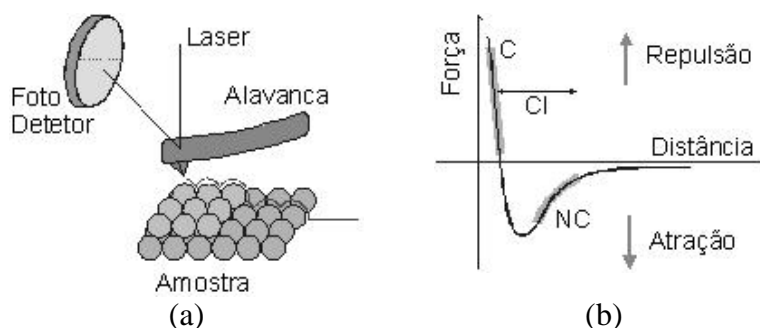


FIGURA 4.6 - (a) Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de MFA; (b) Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas (Howland e Benatar, 1996).

O método mais utilizado na geração de imagens topográficas é o seguinte: determina-se um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo detector. O computador, durante a varredura, ajusta a posição vertical da amostra, através do *scanner* piezelétrico, de maneira a manter a força, ou o sinal escolhido, no valor previamente determinado. A variação de altura no *scanner* corresponde exatamente à variação topográfica na amostra e, assim, a morfologia é revelada diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detector.

As forças de interação sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a figura 4.6(b). Para longas distâncias ($d > 1\mu\text{m}$), praticamente não há qualquer interação. À medida que a sonda se aproxima da amostra ($d < 50\text{nm}$), forças atrativas passam a atuar entre a sonda e a amostra, tipicamente forças de Van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, conforme mostra a figura 4.6(b), até que a separação seja da ordem da separação interatômica ($d \cong 0,5\text{nm}$). A partir deste ponto, fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar, e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nessa região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra.

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode ser definido alguns modos de operação na técnica de MFA:

- Não-Contato, quando a interação sonda-amostra é atrativa.
- Contato, com interação repulsiva.
- Contato Intermitente (*tapping*), onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo.

No Contato Intermitente, a sonda oscila sobre a superfície da amostra, tocando-a periodicamente. O modo Contato permite obter imagens com altíssima resolução, em nível atômico, mas o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida. O modo Não-Contato apresenta a vantagem de não danificar a amostra, pois a princípio não há contato físico com a

sonda, porém a resolução vertical normalmente fica limitada a algumas dezenas de nanômetros, que a é distância sonda-amostra.

O modo de Contato Intermitente reúne vantagens dos dois modos anteriores: como há contato físico entre a sonda e a amostra, consegue-se altas resoluções (~ 1nm). Além disso, como a movimentação é feita com a sonda no ar, as forças de atrito entre a sonda e a amostra são grandemente reduzidas, eliminando os problemas de deformação da amostra presentes no modo Contato.

4.3 Parâmetros de Ensaio

Os parâmetros selecionados foram realizados após uma série de experimentos em diversas situações de ensaio. Os valores para cada parâmetro que forneceram melhores resultados para os ensaios propostos em cada equipamento estão listados a seguir. Em geral, no controle de força, foram utilizados neste trabalho: 15 segundos na aplicação da força e 5 segundos na manutenção da força máxima e na remoção da força de medição.

4.3.1 Parâmetros de ensaio – XP/MTS

Os ensaios com o equipamento XP/MTS foram realizados, em geral, por meio do controle de deslocamento a partir da técnica da medição contínua da rigidez (MCR). Desta forma a rigidez é medida continuamente durante a aplicação da força de medição pela imposição de pequenas oscilações dinâmicas no sinal do deslocamento ou da força a partir da medição da amplitude e da fase correspondente a um sinal de deslocamento ou de força por meio de um amplificador de frequência (Oliver e Pharr, 2004).

Na MCR, a taxa de velocidade de aproximação do penetrador até a superfície da amostra pode ser facilmente controlada. Isto permite identificar com rigor o ponto do primeiro contato do penetrador na superfície da amostra de acordo com a medição da força, do deslocamento e da rigidez (MTS Nano Instruments - Nanoindentation User Guide).

A velocidade de aproximação da superfície utilizada foi de 10nm/s com uma oscilação harmônica do deslocamento de 3nm a uma frequência de 80Hz. A oscilação de 3nm foi encontrada como sendo um valor ideal para medição em vidros.

Com o objetivo de se obter uma quantidade de dados suficientes para as análises em toda a extensão das profundidades de penetração alcançadas neste estudo, utilizou-se taxa de deslocamento, dividida pelo deslocamento de medição $(dh/dt)h = 0,05s^{-1}$.

O tempo de manutenção da força de remoção foi em 90% de F_{max} com 60s para estabilizar a taxa de variação térmica para correção dos dados de deslocamento.

Durante os experimentos, a força de medição, o deslocamento na superfície da amostra, a força harmônica, o deslocamento harmônico e o ângulo de fase, todos foram medidos com a taxa de aquisição de dados com 5Hz.

Nos ensaios com controle de força realizados no XP/MTS utilizou-se uma taxa de força dividida pela força de medição $(dF/dt)/F = 0,3s^{-1}$. Este valor teve como objetivo a obtenção de uma quantidade de dados suficientes para as análises em toda a extensão das forças de medição aplicadas (MTS Nano Instruments - Nanoindentation User Guide). Também no controle de força a velocidade de aproximação da superfície utilizada foi de 10nm/s. O ciclo de ensaio foi o mesmo descrito acima, ou seja, 15 segundos na aplicação da força e 5 segundos na manutenção da força máxima e na remoção da força de medição.

4.3.2 Parâmetros de ensaio – DUH-W201S

No equipamento da Shimadzu DUH-W201S, o único controle permitido foi o da taxa de força. Para que os ensaios deste trabalho fossem realizados seguindo a metodologia do ciclo de ensaio: 15s/5s/5s, as taxas de força variaram de 0,057mN/s a 2,82mN/s, dependendo da força de medição pré-selecionada, com ruído relativo ao

equipamento/ambiente de 5nm/s. Não foi possível um controle externo do ruído, via software, diferentemente do equipamento Hysitron/Triboscope.

4.3.3 Parâmetros de ensaio – Hysitron/Triboscope

No equipamento Hysitron/Triboscope a taxa que variou foi também a de força entre 33 μ N/s e 667,67 μ N/s, dependendo também da força de medição pré-selecionada. A taxa de correção da mudança do deslocamento dividido pelo deslocamento de medição $(dh/dt)h$ utilizado neste trabalho foi de 0,05nm/s, com aquisição de 8000 pontos para cada ciclo de ensaio (15s/5s/5s).

4.4 Fatores que Afetam o Ensaio de Penetração Instrumentada

As principais fontes de erro normalmente encontradas no EPI são: Rigidez do Equipamento, Geometria do Penetrador, Variação Térmica, Ponto Inicial de Contato, Empilhamento e Afundamento Superficiais, Efeito do Tamanho da Impressão, Rugosidade Superficial, Arredondamento e Limpeza da Ponta do Penetrador, Tensões Residuais, Trincas e Preparação da Amostra (Fischer-Cripps, 2002).

4.4.1 Rigidez do Equipamento e Geometria do Penetrador

Antes de iniciar os ensaios de penetração instrumentada, algumas análises e considerações foram feitas neste trabalho, para garantir que os resultados fossem quantitativos e obtidos com exatidão.

Isso incluiu principalmente a calibração da geometria do penetrador e da deflexão elástica da estrutura do equipamento, que é o inverso de sua rigidez. O termo “deflexão elástica da estrutura do equipamento” foi denominado neste estudo para o termo “*load-frame machine compliance*”.

A medida dessa deflexão e a conseqüente correção e sua respectiva correção, normalmente são realizadas antes da medição da geometria da ponta do penetrador.

4.4.1.1 Rigidez do Equipamento de Penetração Instrumentada

Os equipamentos de penetração instrumentada não são perfeitamente rígidos. Na micro e nanofaixa é necessário determinar a deflexão elástica da estrutura de cada equipamento. Os equipamentos registram não só a profundidade de penetração do penetrador na amostra, mas também registram qualquer deflexão surgida a partir das forças de reação durante a aplicação da força de medição. Essas deflexões são diretamente proporcionais à força aplicada. Portanto, a rigidez de contato total ($S_T = dF/dh$), medida experimentalmente na remoção da força em um EPI, tem a contribuição de respostas tanto da amostra quanto do equipamento.

Experiências têm mostrado que erros devido à consideração de valores baixos da profundidade de penetração afetam significativamente a inclinação do ajuste da curva de remoção da força, introduzindo grandes erros na estimativa da deflexão elástica da estrutura do equipamento. Por isso, é usual fazer o descarte dos dados iniciais para se obter uma melhor estimativa do ajuste linear dos dados remanescentes (Fischer-Cripps, 2002).

A deflexão elástica da estrutura do equipamento leva a um acréscimo da profundidade de penetração medida que pode causar a subestimação da dureza e do módulo elástico por penetração.

Essa deflexão elástica se faz também importante quando existem grandes profundidades de penetração em amostras com altos módulos de elasticidade. Nesse caso, a deflexão elástica da estrutura do equipamento pode acarretar em frações significativas na deflexão elástica total (Fischer-Cripps, 2002).

O conjunto amostra/penetrador e estrutura de força do equipamento pode ser considerado como molas em série, figura 4.7. Neste caso, a deflexão elástica de cada

item pode ser adicionada diretamente para dar a deflexão elástica total, medida pelo equipamento (Oliver e Pharr, 1992).

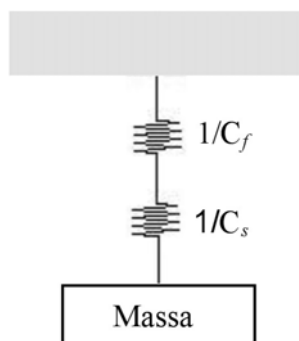


FIGURA 4.7 - Esquema de um sistema massa/mola em série, representativo da combinação amostra/penetrador e estrutura de força do equipamento.

A deflexão elástica total da estrutura de força dos equipamentos medida neste trabalho, C_T , equação 4.1 (Oliver e Pharr, 1992), portanto, foi considerada como a soma da deflexão elástica da estrutura do equipamento, conhecido como “*load-frame machine compliance* (C_f)”, e da deflexão elástica associada à penetração na amostra, C_s , que é o inverso da rigidez de contato, equação 4.2 (Oliver e Pharr, 1992).

$$C_T = C_f + C_s \quad (4.1)$$

$$C_s = \frac{1}{S} \quad (4.2)$$

Onde S é a rigidez de contato e é dada pela variação da força de medição e a profundidade de penetração conforme equação 4.3 (Hay *et al.*, 1999).

$$S = \frac{dF}{dh} = \beta \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times E_r \times \sqrt{A_p(h_c)} \quad (4.3)$$

Onde E_r é o módulo reduzido, $A_p(h_c)$ é a área projetada de contato e β é o fator de correção geométrico relativo ao penetrador. Neste trabalho, foi utilizado o penetrador Berkovich. O valor exato deste fator para este penetrador ainda é objeto de pesquisas. A literatura atual diz que ele pode variar de 1,027 a 1,085 (Oliver e Pharr, 2004). O valor mais comumente utilizado na literatura e que foi o mesmo deste trabalho para todas as análises foi igual a 1,034.

A partir das equações 4.2 e 4.3 tem-se que, C_s pode ser dado pela equação 4.4 (Hay *et al.*, 1999).

$$C_s = \frac{dh}{dF} = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \times \beta \times E_r \times \sqrt{A_p(h_c)}} \quad (4.4)$$

E, portanto, a equação 4.5 (Hay *et al.*, 1999) obtida a partir das equações 3.6 e 4.1.

$$C_T = C_f + \frac{\sqrt{\pi} \times \sqrt{H_{IT}}}{2 \times \beta \times \sqrt{E_r} \times \sqrt{F_{\max}}} \quad (4.5)$$

Para um material homogêneo e isotrópico é razoável assumir que H_{IT} e E_r são constantes em grandes profundidades de penetração ($h_c > 1/3$ do raio da ponta do penetrador) quando se utilizar um penetrador Berkovich, desde que não sejam formadas trincas. Se essa consideração for feita, o gráfico C_T versus $1/\sqrt{A_p(h_c)}$, para uma série de penetrações realizadas em um material de referência, será uma linha reta que interceptará o eixo y em C_f (MTS Nano Instruments - Nanoindentation User Guide).

A deflexão elástica do equipamento deve ser verificada para cada penetrador utilizado e pode ser determinada em conjunto com a determinação de sua geometria.

Para determinação de C_f , são necessárias várias penetrações em um material de referência a grandes profundidades de penetração. Desta forma, o montante das deflexões elásticas medidas são maximizadas e o erro é reduzido. Entretanto, as

profundidades não podem ser profundas a ponto de provocarem trincas ou outro evento no material capazes de invalidar o ensaio (MTS Nano Instruments - Nanoindentation User Guide).

A metodologia utilizada neste estudo para determinação de C_f , portanto, seguiu-se os preceitos citados acima.

4.4.1.2 Geometria do Penetrador

Penetradores não são perfeitamente pontiagudos, e a forma teórica de sua ponta não representa a realidade na faixa micro e nanométrica. Essa forma pode ser afetada principalmente pelos processos de fabricação e lapidação e pela anisotropia cristalina do diamante, notadamente para o penetrador utilizado neste estudo, o Berkovich, que é uma pirâmide de diamante de base triangular (Fischer-Cripps, 2002).

A geometria do penetrador pode ser medida direta ou indiretamente. A medida direta, via Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ou Microscópio de Força Atômica (MFA), é uma medida trabalhosa e exige experiência do operador. Já a medida indireta é o meio mais prático e usual. Ela é realizada a partir de ensaios empíricos em materiais homogêneos com a dureza e o módulo de elasticidade conhecidos, em várias faixas de força ou deslocamento para determinar uma função que descreva a geometria do penetrador.

Essa função é relacionada com a área projetada de contato, $A_p(h_c)$, e a profundidade de contato, h_c , do penetrador a partir de sua ponta e é determinada pelo coeficiente de melhor ajuste. O processo envolve, portanto, a realização de várias penetrações em um material e o cálculo considerando os dados de força, do deslocamento e da rigidez.

Para determinar a função de área do penetrador é necessário ainda, assumir que o módulo de elasticidade seja independente da profundidade (MTS Nano Instruments - Nanoindentation User Guide).

A função que descreve uma ponta ideal de um penetrador piramidal de três lados (Berkovich) é dada pela equação 4.6 (ISO 14577-1):

$$A_p(h_c) = 24,5 \times h_c^2 \quad (4.6)$$

A função geral da área é normalmente expressa como uma função matemática, equação 4.7 (Oliver e Pharr, 1992), e também pode ser descrita graficamente. Ela relaciona a área projetada de contato à distância da ponta do penetrador e é determinada a partir de um procedimento de ajuste polinomial.

$$A_p(h_c) = C_0 \times h_c^2 + C_1 \times h_c + C_2 \times h_c^{1/2} + C_3 \times h_c^{1/4} + C_4 \times h_c^{1/8} + \dots + C_n \times h_c^{1/n} \quad (4.7)$$

O termo inicial, C_0 , conhecido como termo líder, pode ser descrito como uma constante igual a 24,5, determinada por relações trigonométricas de uma pirâmide de base triangular (forma ideal do penetrador Berkovich). Os outros termos $C_1 .. C_n$ descrevem os desvios abruptos da geometria da ponta do penetrador (Oliver e Pharr, 1992).

A partir dessa definição, as constantes dessa equação podem então ser consideradas para a determinação da função de área do penetrador.

O uso de um método iterativo e de múltiplos materiais de referência permite correções em medições simultâneas da função de área do penetrador e da deflexão elástica do equipamento. Para isso, uma larga faixa de força deve ser selecionada para englobar todas as prováveis profundidades de penetração a serem utilizadas pelo equipamento de penetração instrumentada (Oliver e Pharr, 1992).

Para medições com controle de força, uma série de diferentes forças deve ser escolhida para cobrir toda a faixa de interesse e, para cada força, pelo menos dez penetrações devem ser feitas e o valor médio usado para determinar $A_p(h_c)$.

Um material com módulo elástico (E) conhecido deve ser utilizado. Com isso, $A_p(h_c)$ pode ser derivada para cada profundidade de contato, h_c específica.

Uma vantagem do uso de E como propriedade de referência é que a resposta do material de referência não é sensível ao trabalho de endurecimento ou ao tratamento térmico ou, ainda, ao valor exato da fluência ocorrida. O que deve ser feito é desconsiderar a taxa de fluência em relação à taxa de remoção da força do ensaio. Uma outra vantagem é que o módulo de elasticidade pode ser determinado e conhecido por meio de diversas técnicas, tal como o ensaio uniaxial ou mesmo, via penetração instrumentada. Isso elimina a circularidade na rastreabilidade da calibração do E (ISO 14577-2).

Conforme mencionado, o método iterativo é fundamentado na consideração de que o módulo elástico é independente da profundidade e que a estrutura do equipamento e o material de referência podem ser consideradas como duas molas em série, equação 4.4.

A equação 4.5, utilizada neste estudo, diz que se o módulo elástico for constante, uma curva C_T versus $1/\sqrt{A_p(h_c)}$ é linear para um dado material, e a interceptação da curva é uma medida direta da deflexão elástica do equipamento.

A partir da equação 4.6, pode-se fazer uma primeira estimativa da área de contato utilizando a função de área ideal para um penetrador Berkovich. Assim, estimativas iniciais de C_f e E_r podem ser obtidas pelo gráfico C_T versus $1/\sqrt{A_p(h_c)}$. Com esses valores, a área de contato é então calculada a partir da equação 4.18 (Oliver e Pharr, 1992), a qual uma suposição inicial da função desta área pode ser obtida pelo ajuste dos dados de $A_p(h_c)$ x h_c devido a relação polinomial conforme equação 4.7.

$$A_p(h_c) = \frac{\pi}{4 \times E_r^2 \times (C_T - C_f)^2} \quad (4.8)$$

No entanto, esse procedimento não está completo. Nesse estágio a forma exata da função de área influencia os valores de C_f e E_r . A partir da nova função, deve ser aplicado novamente de modo iterativo até que uma convergência seja alcançada (Oliver e Pharr, 1992).

O processo iterativo, utilizado neste trabalho, é mostrado no fluxograma da figura 4.8.

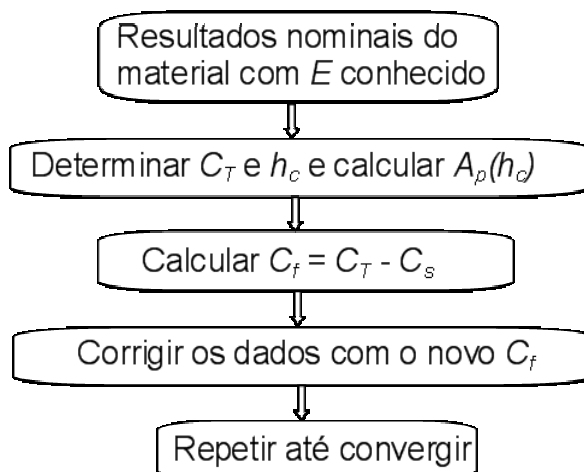


FIGURA 4.8 - Processo iterativo para determinação da deflexão elástica do equipamento.

4.4.2 Variação Térmica

No EPI é necessário garantir que o equipamento esteja em equilíbrio térmico com o ambiente, e que a amostra e o penetrador também estejam termicamente estabilizados com o equipamento. (Fischer-Cripps, 2002).

As variações térmicas podem ocorrer devido à expansão ou contração dentro de um material como resultado do fluxo plástico. A mudança de temperatura altera a dimensão do equipamento afetando a profundidade de penetração, impondo erros na leitura do deslocamento real da penetração.

Neste trabalho, foram realizadas medições visando a determinação de possíveis expansões ou contrações no comportamento das deformações alcançadas, devido às variações térmicas. Para isso, em todos os ensaios realizados, após a remoção da força ou do deslocamento máximo em 90%, permaneceu-se com a força ou com o deslocamento constante por 60 segundos objetivando-se detectar tal evento. Salienta-se

que a temperatura ambiente dos ensaios realizados com todos equipamentos se situou na faixa recomendada pela norma ISO 14577-3, ou seja, $(23\pm 5)^{\circ}\text{C}$.

4.4.3 Ponto Inicial de Contato

Independente de quão pequena seja a força de contato inicial, há sempre um correspondente deslocamento do penetrador sobre a superfície da amostra. Assim, todas as medições de profundidade subsequentes terão, a partir desse fato, um erro devido a esse pequeno deslocamento inicial, h_i . O h_i tem que ser adicionado a todas as profundidades de penetração para corrigir este deslocamento inicial. (Fischer-Cripps, 2000). Em muitos aspectos, a especificação da força de contato mínima é um parâmetro que pode diferenciar um equipamento de penetração instrumentada na escala nanométrica da escala micrométrica. Este dado também foi considerado neste trabalho.

4.4.4 Empilhamento Superficial e Afundamento Superficial

Neste estudo foram adotados os termos: “Empilhamento Superficial” para “*pile-up*” e “Afundamento Superficial” para “*sink-in*”, figura 4.9. Estes fenômenos dependem da razão E/H e de características de endurecimento por deformação do material (Hay e Pharr, 2002).

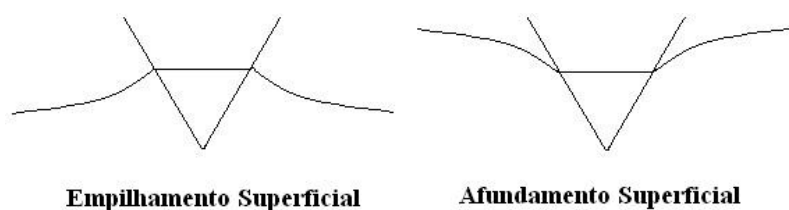


FIGURA 4.9 – Esquema representativo dos fenômenos de Empilhamento “*pile-up*” e Afundamento “*sink-in*” Superficiais.

O empilhamento superficial pode ser quantificado pela razão da profundidade de penetração plástica, h_p , sobre a profundidade de penetração máxima, h_{max} (Bolshakov e Pharr, 1998). Este fenômeno é menos pronunciado em vidros e mais pronunciado em

filmes macios depositados em substratos duros, figura 4.10 (Hay e Pharr, 2002), e em materiais endurecidos sem deformação com alto E/H . O afundamento superficial é mais pronunciado em filmes duros depositados em substratos macios, figura 4.11 (Hay e Pharr, 2002), e para materiais endurecidos por deformação ou materiais endurecidos sem deformação com baixo E/H .

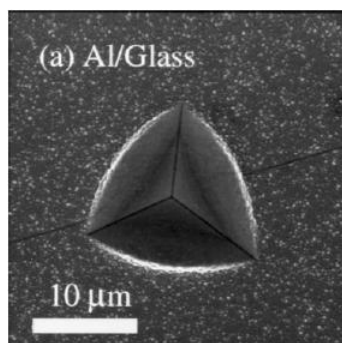


FIGURA 4.10 - Filme macio de Al em substrato duro de vidro (Hay e Pharr, 2002).

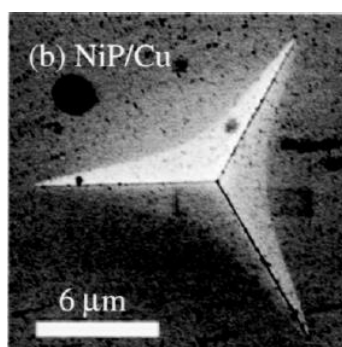


FIGURA 4.11 - Filme duro de NiP em substrato macio de Cu (Hay e Pharr, 2002).

A ocorrência desses fenômenos, independente do material, acarreta em erros na determinação da área de contato que podem chegar a 50% (Fischer-Cripps, 2002), por este motivo também foram realizadas medições e foram feitas considerações neste trabalho a respeito dos fenômenos do empilhamento e do afundamento superficial.

4.4.5 Efeito do Tamanho da Impressão

Os efeitos do tamanho da impressão (ETI) “*Indentation Size Effect (ISE)*” são mais comuns devido ao comportamento do material às tensões e deformações residuais, ao

atrito entre o penetrador e a amostra, e aos erros associados à função de área (Fischer-Cripps, 2002).

Além desses, um gradiente de deformação pode também existir no campo de tensão por deformação, figura 4.12. Pode ser observado que ele cresce com o decréscimo do tamanho da impressão devido ao mecanismo de nucleação de discordâncias dentro da zona plástica. A presença de discordâncias serve para aumentar a resistência efetiva de escoamento do material e isso o torna um meio de crescimento da dureza. Isso pode ser explicado em termos da existência do gradiente de deformação na vizinhança da penetração (Nix e Gao, 1998).

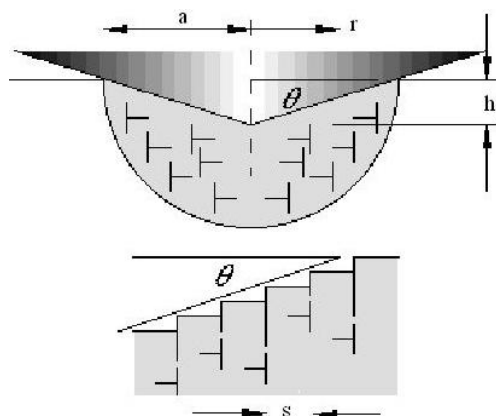


FIGURA 4.12 - Discordâncias criadas por um penetrador cônico. A estrutura das discordâncias é descrita como um “loop” circular de discordâncias (Nix e Gao, 1998).

Onde:

θ - ângulo entre a superfície do penetrador e a superfície da amostra.

a - raio de contato.

h - profundidade de penetração.

s - espaço individual entre os passos de escorregamentos na superfície penetrada.

4.4.6 Rugosidade Superficial

A rugosidade superficial reduz a pressão de contato média à medida que o raio de contato cresce. Assim a profundidade de penetração é reduzida com o conseqüente aumento da dureza e redução do módulo elástico. Para baixas forças aplicadas com penetradores esféricos a rugosidade é ainda mais importante. Já para penetradores pontiagudo, tipo Berkovich, com raio da ponta na ordem de 100nm esse efeito é menos severo (Fischer-Cripps, 2002). Apesar disso, medidas de rugosidades superficiais foram realizadas neste trabalho e consideradas no estudo dos materiais de referência.

4.4.7 Arredondamento da Ponta do Penetrador

O arredondamento inevitável da ponta de um penetrador Berkovich é mais importante no ensaio de filmes finos, notadamente naqueles com espessuras inferiores a 500nm que exigem h_{max} menores que 50nm. Nesse caso o penetrador real pode ser considerado como um penetrador esferocônico. Entretanto, em muitos casos, o efeito do arredondamento da ponta é acomodado pela correção da função de área do penetrador (Fischer-Cripps, 2002).

4.4.8 Limpeza da Ponta do Penetrador

Penetradores de diamante são limpos com maior eficácia pela sua pressão em um bloco denso de polietileno. A química do polietileno age como um solvente para qualquer contaminação e ainda oferece uma ação de limpeza mecânica (Fischer-Cripps, 2002).

4.4.9 Tensões Residuais

Um caminho para determinar as tensões residuais em um material é o exame da forma do empilhamento ocorrido na borda da impressão de contato. Um outro meio para determinar a magnitude e direção das tensões residuais na superfície é o exame da força crítica necessária para iniciar uma trinca em materiais frágeis (Fischer-Cripps, 2002).

4.4.10. Trincas

Penetradores de diamante podem ser usados para investigar outras propriedades de materiais sólidos tais como resistência, tenacidade à fratura e iniciação de trincas. Em materiais frágeis, tais como os pesquisados neste trabalho, a iniciação de trincas normalmente ocorre dentro da amostra tanto durante a aplicação quanto durante a remoção da força sobre o penetrador (Fischer-Cripps, 2002).

A natureza das trincas depende das condições de ensaio, da forma do penetrador, da taxa de aplicação de força e das condições ambientais. Os tipos de trinca que ocorrem devido à penetração são:

- a trinca radial “vertical” que ocorre na superfície externa da zona plástica e nos cantos da impressão residual da penetração.
- a trinca lateral “horizontal” que ocorre abaixo da superfície e é simétrica com o eixo da força aplicada.
- a trinca mediana “vertical” circular que se forma abaixo da superfície ao longo do eixo de simetria e tem uma direção alinhada com os cantos da impressão residual.

Dependendo das condições das forças aplicadas, trincas medianas podem se estender e se juntar às trincas radiais formando trincas do tipo *half-penny*, que intercepta a superfície conforme figura 4.13.

Em vidro, as trincas observadas nos cantos da impressão residual na superfície da amostra são usualmente formadas por trincas radiais/medianas, figura 4.13. Entretanto, em outros materiais frágeis, com altos valores de E/H , trincas radiais, figura 4.14, são freqüentemente bem diferentes das trincas medianas e se formam durante a aplicação da força (Fischer-Cripps, 2002).

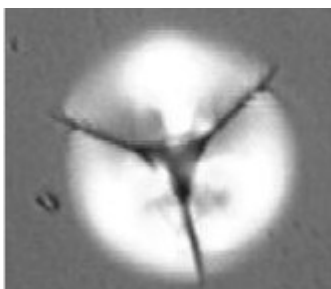


FIGURA 4.13 - Imagem de uma trinca *half-penny* (radial/mediana) provocada pela impressão de um penetrador Berkovich (Volinsky *et al.*, 2004).

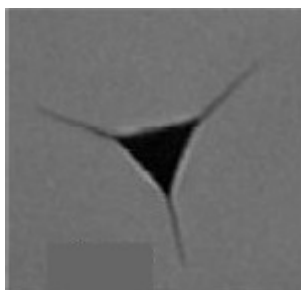


FIGURA 4.14 - Imagem de uma trinca radial provocada pela impressão de um penetrador Berkovich (Volinsky *et al.*, 2004).

4.5 Caracterização de Filmes Finos

A principal dificuldade encontrada pelo EPI para a caracterização de filmes finos é que a influência não-intencional da propriedade do substrato seja evitada. De acordo com Hay e Pharr (1998), a regra dos 10% da espessura não tem significado físico. Para penetrações com penetradores cônicos ou piramidais, a profundidade cresce na mesma taxa de crescimento do raio da impressão de contato. Assim, para um EPI em um filme fino, a escala de penetração é dada pela razão a/t_c que é raio da impressão de contato (a) dividido pela espessura do filme (t_c). A razão da profundidade de penetração com a espessura do filme (h/t_c) também pode ser usada como um parâmetro. A taxa a/t_c é um parâmetro mais útil para filmes duros em substratos macios desde que o raio de contato seja aproximadamente igual ao “núcleo” hidrostático abaixo do penetrador, que é cercado pela zona plástica. Para filmes macios em substratos duros a taxa h/t_c é de maior

interesse desde que essa seja uma medida de quão distante a profundidade de penetração se aproximou do substrato (Fischer-Cripps, 2002).

Como a influência do substrato é praticamente inevitável, existem vários tratamentos empíricos, analíticos e computacionais disponíveis para minimizar este efeito (King), (Gao, Chiu, Lee), (Swain, Weppelmann), (Buckle), (Jonsson, Hogmark), (Bhattacharya, Nix), (Stone, LaFontaine, Alexopolous, Wu, Li) apud Fischer-Cripps (2002).

Apesar dos tratamentos analíticos e às vezes empíricos, não há, por enquanto nenhuma relação que atenda a larga faixa dos comportamentos dos materiais. Na falta de uma relação rigorosa, a regra convencional dos 10% da espessura parece ser ainda a mais conveniente (Fischer-Cripps, 2002).

A quantificação do valor de dureza medido para um conjugado filme/substrato é ainda mais difícil que a determinação do módulo elástico devido à natureza complexa da zona plástica quando esta interage com o material do substrato.

Em muitos casos, as características microestruturais de um filme fino diferem claramente do volume do material devido à presença de tensões residuais, orientações preferenciais de planos cristalográficos, e da morfologia da microestrutura (Fischer-Cripps, 2002).

Altos valores de dureza geralmente correspondem à alta resistência ao desgaste abrasivo e o módulo elástico pode fornecer a medida da rigidez de uma amostra. Materiais mais duros são também geralmente mais frágeis. Uma camada de proteção dura pode frequentemente ser depositada em um material relativamente macio com um alto módulo para fornecer um rígido apoio à prevenção de fraturas frágeis. A taxa E/H também podem fornecer informações valiosas sobre o material, pois é essa razão que determina a extensão da deformação elástica que pode ocorrer sob força aplicada antes de ocorrer o escoamento permanente do material (Fischer-Cripps, 2002).

A consideração quanto às características de filmes finos foi feita neste trabalho, pois, já existem estudos (Smith, 2004) onde se pretende utilizar materiais de referência de volume para os ensaios de penetração instrumentada como substratos, em pesquisas de materiais de referência para filmes finos com recobrimentos óticos.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão mostrados, a seguir, os principais resultados dos ensaios realizados em diferentes materiais utilizando parâmetros e meios de correção permitidos pelos equipamentos de penetração instrumentada (EPI), visando selecionar e comparar potenciais candidatos a materiais de referência para medidas de penetração instrumentada nas faixas micro e nanométrica,

Foram realizadas calibrações das forças de medição, das áreas dos penetradores e do comportamento da deflexão elástica da estrutura dos equipamentos utilizando-se os materiais citados na tabela IV.1.

Os resultados apresentados vão desde medidas da dureza e do módulo elástico por penetração, do acabamento superficial das amostras, da avaliação de trincas nucleadas durante os ensaios, até o estudo da morfologia geral das penetrações via microscopia de força atômica (MFA). Todos os cálculos estatísticos apresentados neste trabalho foram realizados com um intervalo de confiança de 95%.

As faixas estudadas com controle de força (F) no equipamento XP/MTS foram de 1mN a 500mN. Os ensaios foram realizados utilizando o seguinte ciclo de ensaio: 15 segundos para aplicar as forças de ensaio, 05 segundos para manutenção e outros 05 segundos para remoção de 90% da força máxima, com manutenção desta força por 60 segundos objetivando determinar as possíveis variações térmicas na superfície analisada, capaz de afetar o resultados dos ensaios.

A faixa do ensaio utilizada com o equipamento XP/MTS, com controle de profundidade de penetração (h) foi de 2000nm. No caso do controle da profundidade de penetração (deslocamento), foi utilizado o método de Medição Contínua da Rigidez (MCR) “*Continuous Stiffness Measurements (CSM)*”. Este método permite a medição contínua da rigidez de contato do penetrador na amostra durante toda a extensão da profundidade de penetração alcançada.

5.1 Calibração da Força de Medição do Equipamento de Penetração Instrumentada

Até o momento, não existe nenhum sistema ou transdutor de força rastreável ou bem caracterizado para calibrar as forças de medição de equipamentos de penetração instrumentada em nível nanométrico. No entanto, foram realizadas calibrações preliminares das forças de medição do equipamento XP/MTS no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do NIST/USA utilizando-se um transdutor de força em desenvolvimento nesse Instituto. O instrumento em desenvolvimento visa a disseminação das medições de força de equipamentos de penetração instrumentada e das forças atuantes nas medidas de microscopia de força atômica em níveis micro e nanométrico.

Nos ensaios de penetração instrumentada (EPI), a força é aplicada em uma amostra, e o deslocamento é medido. A rastreabilidade desse deslocamento é bem estabelecida por interferometria. Entretanto, a medição das forças aplicadas é mais complexa. Em parte, devido ao fato da unidade do SI para a força ser ainda baseada no artefato de uma massa de um quilograma, muito acima das forças utilizadas nos ensaios de penetração instrumentada em níveis nanométricos (Smith, 2004).

O transdutor de força em desenvolvimento no NIST/USA, é baseado na realização primária da força com rastreabilidade às unidades eletrônicas e de comprimento do SI para as forças na faixa de 10nN a 1mN, figura 5.1.

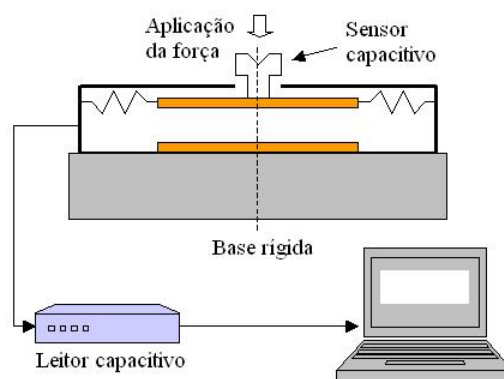


FIGURA 5.1 – Desenho esquemático do transdutor de força capacitivo (Smith, 2004).

Este transdutor de força, em fase experimental, foi calibrado contra uma balança de força eletrostática primária, figura 5.2, com incerteza menor que 0,5% para as forças na faixa de 0,05mN a 5,0mN.

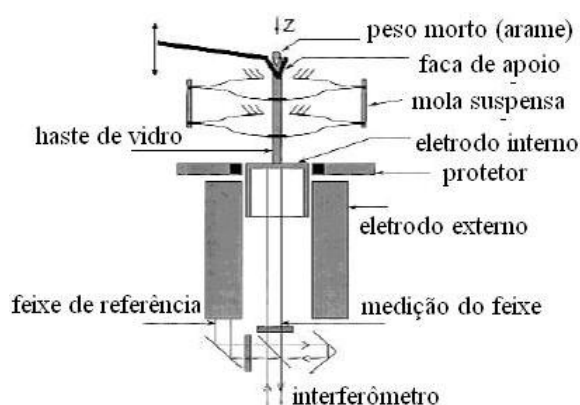


FIGURA 5.2 – Desenho esquemático da balança de força eletrostática (Pratt *et al.*, 2004).

Após a calibração o transdutor de força foi montado na base do equipamento de penetração instrumentada como se fosse uma amostra, figura 5.3. Salienta-se que o equipamento tinha sido previamente calibrado pelo fabricante utilizando métodos próprios.

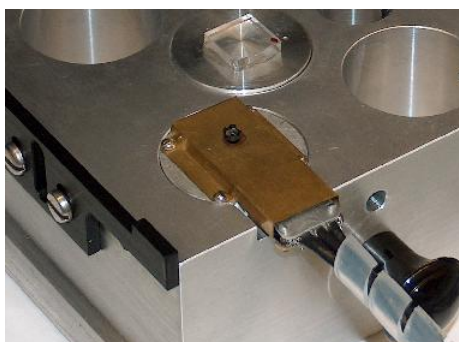


FIGURA 5.3- Transdutor de força instalado na base do equipamento de penetração instrumentada Nanoindenter XP/MTS (Smith, 2004).

A figura 5.4 mostra os erros encontrados na calibração da força do equipamento Nanoindenter XP/MTS, utilizado neste trabalho, por meio do transdutor de força citado nas figuras 5.1 e 5.3. Vê-se que para $F > 2\text{mN}$, as forças medidas situaram-se dentro de 1% da tolerância recomendada nas normas para este tipo de equipamento (ISO 14577-2). Entretanto, para forças aplicadas abaixo deste valor, os erros cresceram drasticamente. Na faixa de $0,05\text{mN}$, o erro encontrado foi quase 18%.

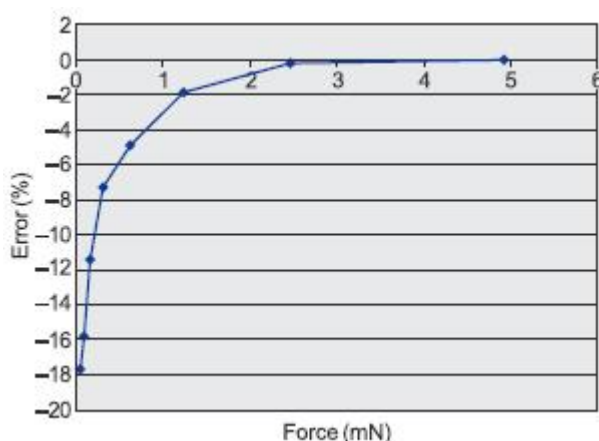


FIGURA 5.4 – Erro da força aplicada pelo equipamento XP/MTS, tendo como referência o transdutor de força rastreado em relação à balança primária do NIST/USA (Smith, 2004).

5.2 Deflexão Elástica da Estrutura do Equipamento e Função de Área do Penetrador

Com o objetivo de se determinar a deflexão elástica da estrutura do equipamento (C_f) e a função de área característica do penetrador ($A_p(h_c)$) a partir de materiais candidatos a referência para o EPI, vários ensaios foram realizados utilizando-se o método da medição contínua da rigidez (MCR) com o equipamento XP/MTS.

Normalmente os fabricantes fornecem os valores tanto da deflexão elástica da estrutura do equipamento, que é o inverso de sua rigidez, quanto da função de área representativa do penetrador a ser utilizado. Entretanto, a prática tem demonstrado diferenças na determinação destes parâmetros após a instalação e depois de algum tempo de uso, fornecendo, conseqüentemente, valores diferentes de H e de E ensaiados para o mesmo material (Smith, 2004). Essas variações podem ser devidas ao uso de diferentes procedimentos de ensaio empregados por fabricantes e usuários, até a considerações diversas quanto aos ajustes matemáticos das curvas na determinação das funções pertinentes aos desvios geométricos da ponta do penetrador.

Em função do exposto, um procedimento único para determinação de C_f e de $A_p(h_c)$ foi realizado, objetivando analisar e validar os materiais candidatos a material de referência, independente dos dados fornecidos pelo fabricante do equipamento XP/MTS. No sistema Hysitron/Triboscope não foi possível avaliar esta função, pois o método de medição dinâmica da rigidez, semelhante ao método de medição contínua da rigidez não estava disponível à época da utilização do equipamento. Assim, neste caso, a função de área do penetrador e o valor da deflexão elástica da estrutura considerada foram as mesmas fornecidas pelo fabricante.

5.2.1 Determinação de C_f

Conforme descrito anteriormente, a determinação de C_f é baseada na relação $C_T = C_f + C_s$, que estabelece que a deflexão elástica total, C_T , é a soma da deflexão devido à estrutura de força do equipamento, C_f , mais a porção devido ao contato entre o penetrador e a amostra, C_s , considerando-as como duas molas em série. Assume-se, portanto, que a deflexão elástica devido à estrutura do equipamento é constante e independente da força aplicada.

Com isso, a interseção da curva de ajuste linear dos pontos obtidos experimentalmente $C_T (dh/dF) \times 1/\sqrt{A_p(h_c)}$, figura 5.5, com o eixo y fornece os valores da quantidade defletida do equipamento (C_f) XP/MTS relativa às forças de reação durante realização do ensaio para cada material estudado.

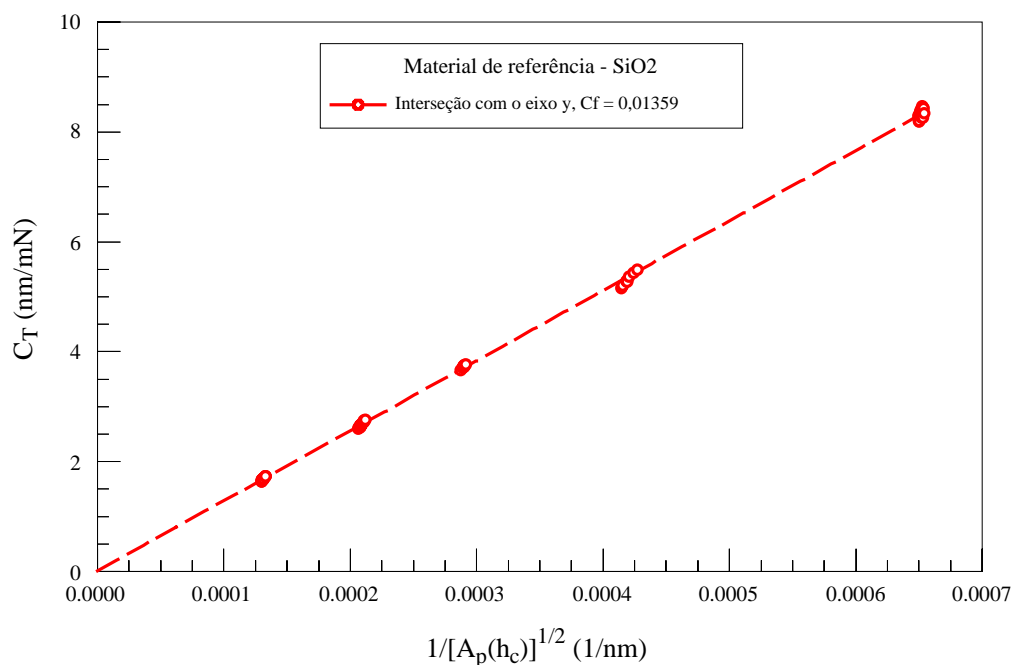


FIGURA 5.5 – Curva $C_T(dh/dF) \times 1/\sqrt{A_p(h_c)}$, onde a interseção com o eixo y, após a extrapolação do ajuste linear, forneceu o valor de C_f igual a 0,01359nm/mN (XP/MTS).

O valor da interseção desta curva, figura 5.5, obtido a partir de ensaios realizados no material candidato a referência SiO_2 , pelo método MCR com $h_{\max}=2000\text{nm}$, foi de $C_f = 0,01359\text{nm/mN}$. Por conveniência, utilizou-se o valor médio $C_f = (0,01350 \pm 0,003985)\text{nm/mN}$, tabela V.1, relativo aos principais candidatos a material de referência (SiO_2 , BK7, N-LAK33 e Safira) para realizar as correções da profundidade de penetração. Portanto, neste caso, não foram considerados os materiais Corning 8363 e SF66. Para o equipamento Hysitron/Triboscope, utilizou-se o valor determinado pelo fabricante, $C_f = 0,07\text{nm/mN}$.

Tabela V.1 – Deflexão elástica do equipamento XP/MTS, determinada por meio de seis materiais candidatos a referência.

Material	Iterações	C_f
SiO ₂	2	0,01359
BK7	2	0,01248
N-LAK33	2	0,01876
Safira	2	0,00915
Corning8363	4	0,19229
SF66	7	0,30660

É importante salientar que em baixas profundidades de penetração, correspondentes a pequenas áreas de contato no início do experimento, a deflexão de contato é maior e normalmente domina a medição da deflexão elástica do sistema equipamento-amostra. Entretanto, à medida que h cresce, a deflexão de contato elástico diminui (a rigidez aumenta) e a partir de certo momento, a deflexão elástica do equipamento passa a ser o fator dominante. A situação é inversa para a função de área (Oliver e Pharr, 2004).

5.2.2 Determinação de $A_p(h_c)$

5.2.2.1 Método de Oliver e Pharr

De acordo com Oliver e Pharr (1992), a lei de ajuste que melhor descreve a curva de remoção da força para a maioria dos materiais existentes é a lei do ajuste de potência, equação 5.1, conhecida como “Método de Oliver e Pharr”. Este é o método de ajuste mais amplamente utilizado pelos pesquisadores e usuários da técnica de medição de dureza e outras propriedades mecânicas de materiais por penetração instrumentada e foi o mesmo utilizado neste trabalho.

$$F = K \times (h - h_c)^m \quad (5.1)$$

Onde K e m são as constantes empíricas da equação que descrevem o ajuste potencial da curva de remoção da força de medição no EPI.

Observa-se na tabela V.2, que os valores dos expoentes “ m ” obtidos experimentalmente neste trabalho para os materiais SiO₂, BK7, N-LAK33 e Safira, se situaram dentro da faixa de 1,2 a 1,6 citada na literatura (Oliver e Pharr, 2004). Percebe-se também que a média dos expoentes obtida para estes quatro materiais foi igual a $1,53 \pm 0,13$, e que ela aproximou-se do valor $m = 1,5$ que é relativo a um parabolóide de revolução, determinado pela análise teórica de Sneddon, tabela V.3. Os valores obtidos para os materiais Corning 8363 e SF66 não foram considerados na média por terem atingido valores bem acima daqueles apresentados na literatura.

Tabela V.2 – Valores médios experimentais das constantes que descrevem os ajustes potenciais das curvas de remoção de força das amostras utilizadas (XP/MTS).

Material	K (mN/nm^m)	m	Coefficiente de correlação - R
SiO ₂	0,01725	1,38132	0,99968
BK7	0,00891	1,52997	0,99961
N-LAK33	0,01943	1,51245	0,99964
Safira	0,02054	1,69942	0,99965
Corning 8363	0,00502	1,91256	0,99955
SF66	0,00552	1,91965	0,99952

Tabela V.3 – Valores teóricos das constantes dos ajustes potenciais, dados a partir da análise matemática de Sneddon (Oliver e Pharr, 1992).

Geometria da ponta do penetrador	m	ϵ
Plana	1	1
Parabolóide	1,5	0,75
Cônica	2	0,72

O fato dos valores se adequarem melhor à geometria de um parabolóide de revolução deve-se provavelmente ao fato da geometria próxima à ponta do penetrador ser mais semelhante a um parabolóide do que um cone, pois o problema relevante do contato elástico, nesta região, provavelmente não é devido à pressão de um penetrador em uma superfície plana, ele pode ser devido à pressão de um penetrador sobre uma superfície que é distorcida pela formação da impressão da dureza (Oliver e Pharr, 2004).

5.2.2.2 Área Teórica do Penetrador

A partir de dedução matemática, é possível chegar às expressões dadas nas equações 5.2 e 5.3 que determinam a geometria teórica do penetrador Berkovich conforme figura 5.6, considerando-se que os vértices dos três triângulos de um penetrador piramidal de base triangular se encontram em um único ponto.

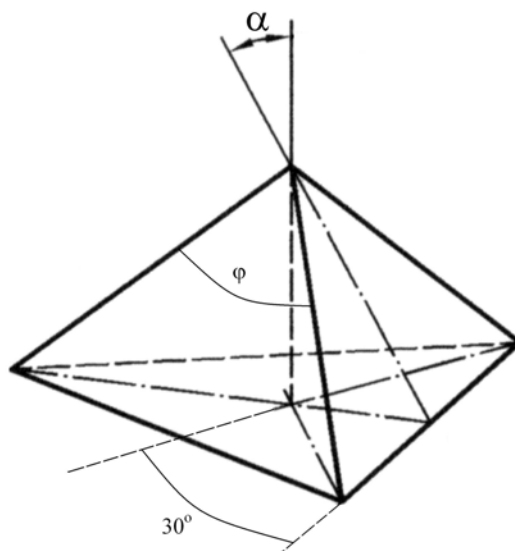


FIGURA 5.6 – Desenho esquemático da geometria ideal de um penetrador Berkovich (ISO 14577-2).

Onde:

α - Ângulo entre os eixos da pirâmide triangular e as três faces.

φ - Ângulo do vértice da face da pirâmide triangular.

$$\varphi = 2 \times \left[90 - \tan^{-1} \left(\frac{\tan 30^\circ}{\sin \alpha} \right) \right] \quad (5.2)$$

$$A_p(h_c) = \frac{\tan 60^\circ}{4} \times \left[\frac{2 \times h_c}{\cos \alpha \times \tan \left(90^\circ - \frac{\varphi}{2} \right)} \right]^2 \quad (5.3)$$

Para um penetrador Berkovich com $\alpha = 65,27^\circ$ (ISO 14577-1), têm-se $\varphi = 115,12^\circ$, equações 5.2. Com isso, a função que descreve a área projetada de contato teórica, equação 5.4, pôde ser determinada a partir da equação 5.3 que é função de α e φ .

$$A_p(h_c) = 24,5 \times h_c^2 \quad (5.4)$$

Na figura 5.7 vê-se imagens de microscopia de força atômica (MFA) em 3D da ponta do penetrador Berkovich (XP/MTS). À esquerda, tem-se uma imagem geral do penetrador com varredura igual a $(15 \times 15) \mu\text{m}$ e à direita, tem-se uma imagem mais ampliada deste penetrador, com varredura igual a $(3 \times 3) \mu\text{m}$. Observa-se também na imagem mais ampliada que a ponta do penetrador medido não foi descrita em um único ponto, como é definida pela equação teórica, equação 5.4, e pelo desenho esquemático do penetrador Berkovich, figura 5.6.

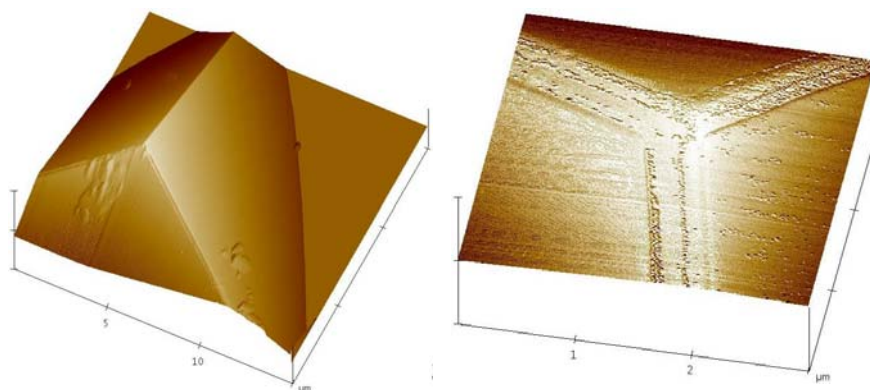


FIGURA 5.7 – Imagens de MFA do penetrador Berkovich em 3D (XP/MTS). Imagem à esquerda: varredura = $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$, escala em $Z = 2500\text{nm}$. Imagem à direita: varredura = $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$, escala em $Z = 8000\text{nm}$.

5.2.2.3 Área Empírica do Penetrador

Como já foi dito, a área empírica do penetrador pode ser determinada por dois meios. A partir da medição indireta, via cálculo experimental de uma função de área, ou a partir da medição direta na ponta do penetrador, via microscopia de força atômica, conforme figura 5.8 obtida neste trabalho. Porém, o método direto possui algumas desvantagens de ordem prática, tais como, inconveniência quanto à preparação e montagem do penetrador na base do microscópio de força atômica, complexidade no alinhamento axial da ponta do penetrador com a ponta da sonda do MFA, além de ser mais caro e dependente da resolução da imagem capturada pelo sistema. Por estes motivos, o método direto foi realizado apenas a título de exemplo e confirmação das colocações acima expostas, figuras 5.8 e 5.9.

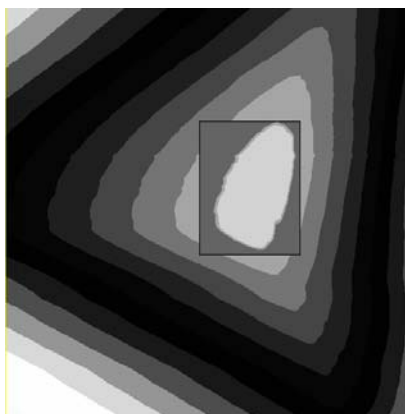


FIGURA 5.8 – Imagem de MFA do penetrador Berkovich utilizado no XP/MTS. Região em destaque, mostra a irregularidade da ponta. Varredura = $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$, escala em Z = 8000nm.

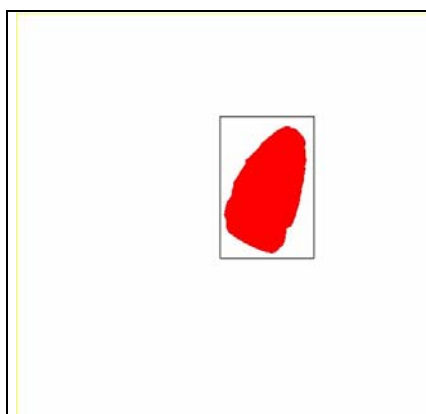


FIGURA 5.9 – Imagem de MFA mostrando a distorção geométrica da ponta do penetrador. A área, $A = 376899\text{nm}^2$, foi determinada partir do software Nanoscope 5.12b49 (Digital Instruments Inc., Santa Bárbara, CA, USA) com a função usada para medir tamanho de grão.

O método adotado neste trabalho foi o indireto, utilizando-se principalmente o equipamento XP/MTS. Atualmente, a adoção desse método é prática comum e regular entre os usuários do EPI na determinação da função de área que descreve a ponta do penetrador. Conforme descrito na seção 4.4.1.2, o procedimento de medição é realizado por meio de uma série de penetrações em várias faixas de força na superfície de um material de referência com módulo de elasticidade e coeficientes de Poisson conhecidos para determinar uma função polinomial característica de um penetrador Berkovich, equação 5.5.

$$A(h_c) = C_0 \times h_c^2 + C_1 \times h_c + C_2 \times h_c^{1/2} + C_3 \times h_c^{1/4} + C_4 \times h_c^{1/8} \quad (5.5)$$

A primeira constante da função polinomial, equação 5.5, representa o termo “líder”. O segundo termo descreve um parabolóide de revolução, que se aproxima de uma esfera em pequenas profundidades de penetração.

Os dois primeiros termos juntos se aproximam de um hiperbolóide de revolução, que é uma forma razoável para um cone com uma ponta arredondada ou uma pirâmide que se aproxima de ângulos fixos a grandes distâncias da ponta do penetrador (Oliver e Pharr, 2004).

Os demais termos são geralmente úteis na descrição dos desvios gerais da geometria próxima à ponta do penetrador e permitem alguma flexibilidade no desenvolvimento da função de área, dependendo no número de termos utilizados. Neste trabalho, foram utilizadas funções com cinco termos, uma vez que funções de área determinadas com mais de cinco termos, de nada ou quase nada acrescentaram nas correções pertinentes.

Um aspecto importante a ser considerado em relação à função de área é quanto à faixa de profundidade a qual ela foi determinada e utilizada. Se a função fosse aplicada a profundidades maiores daquelas consideradas no cálculo, dever-se-ia restringir o ajuste desta função, para que ela fosse razoável em qualquer profundidade. Ou seja, o termo líder deveria ser fixo e as outras constantes restritas a valores positivos, obtendo assim uma função que se aproximaria da descrição de uma pirâmide triangular perfeita (Oliver e Pharr, 2004).

O método utilizado neste trabalho foi o de permitir que todos os parâmetros fossem ajustados sem restrições quanto a valores positivos ou negativos, sem restringir inclusive, o termo líder aplicando-se um peso (02) dois. A liberação dos parâmetros e do termo líder se deveu, principalmente, ao fato de que os ensaios e as respectivas análises realizadas neste trabalho foram focadas em faixas específicas sem extrapolar as faixas de profundidade de penetração ensaiadas. O peso dois objetivou dar maior ênfase às

medidas de profundidades de penetração em níveis mais baixos, permitindo obter-se uma função com melhores aproximações da geometria real da ponta do penetrador.

A tabela V.4 mostra os resultados das cinco constantes descritas na equação 5.5, obtidas experimentalmente em seis materiais candidatos a referência, para a função de área do penetrador Berkovich utilizado no EPI via Nanoindenter XP/MTS. O processo iterativo utilizado na determinação dos termos da função de área dada na tabela V.4, foi calculado pelo programa ANALYST (MTS Systems Inc., Oak Ridge, TN, USA), a partir do método da medição contínua da rigidez, que forneceu dados da rigidez de contato ao longo de toda a extensão da profundidade de penetração com $h_{\max}=2000\text{nm}$.

Nota-se na tabela V.4 que o segundo termo das funções determinadas pelos materiais Corning 8363 e SF66 foi negativo, diferentemente dos demais. Isto pode implicar em distorções na ponta do penetrador descritas por estas funções, inversas às distorções descritas pelas funções obtidas pelos quatro materiais SiO_2 , BK7, N-LAK33 e Safira. De acordo com Oliver e Pharr (2004), este segundo termo descreve um parabolóide de revolução que se aproxima de uma esfera em pequenas profundidades de penetração, permitindo supor que as funções obtidas a partir dos materiais Corning 8363 e SF66 descrevem uma ponta de penetrador com geometria mais próxima de uma esfera invertida em profundidades de penetração muito pequenas.

Tabela V.4 – Resultados das constantes da função que descreve a geometria do penetrador Berkovich utilizado, determinadas por meio de seis materiais candidatos a referência (XP/MTS).

Material	Iterações	C₀	C₁	C₂	C₃	C₄
SiO ₂	2	23,56	959,28	-2008,17	12,73	1128,65
BK7	2	23,86	848,95	-1732,9-	-53,31	947,59
N-LAK33	2	24,00	981,86	-2160,39	-172,21	1193,02
Safira	2	23,35	1133,99	-2675,34	-342,20	1824,92
Corning8363	4	23,53	-710,32	3067,81	-2835,53	425,10
SF66	7	14,29	-1755,57	22226,48	-60610,56	40363,42

A figura 5.10 descreve a comparação entre as curvas, $A_p(h_c) \times h_c$, relativas à área ideal do penetrador Berkovich, equação 5.4, e a função determinada empiricamente, tabela V.4 e equação 5.5, utilizando-se o material SiO_2 . Observa-se no gráfico desta figura que a curva referente à área do penetrador medido foi superior, mas bem próximo à área do penetrador ideal em todos os pontos colhidos.

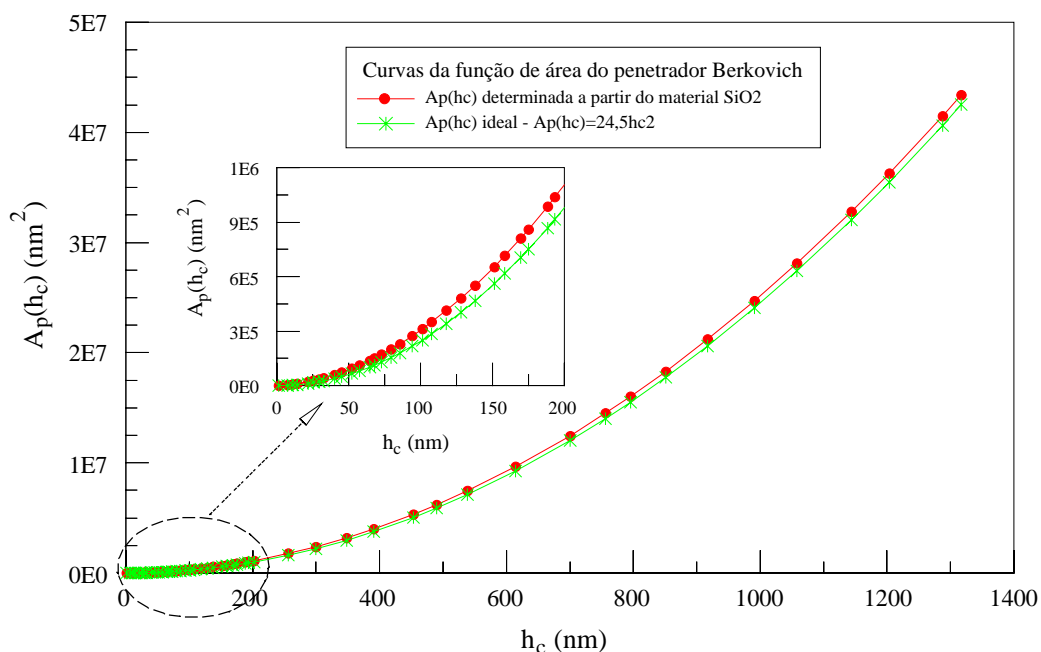


FIGURA 5.10 – Curvas $A_p(h_c) \times h_c$, mostrando as diferenças entre o penetrador Berkovich com ponta ideal e a função determinada pelo material SiO_2 , após o ajuste polinomial de sua curva característica (XP/MTS).

Na figura 5.11 $A_p(h_c)$ representa a função de área medida e calculada por meio do material SiO_2 . $A_p(h_c)_i$ representa a função de área ideal para o penetrador Berkovich. A razão $A_p(h_c)/A_p(h_c)_i$ representa um meio de correção para os resultados de dureza e módulo de elasticidade, conforme equações 5.6 e 5.7 respectivamente, a qual a função de área ($A_p(h_c)$) foi determinada devido à aspereza e às imperfeições da geometria da ponta do penetrador.

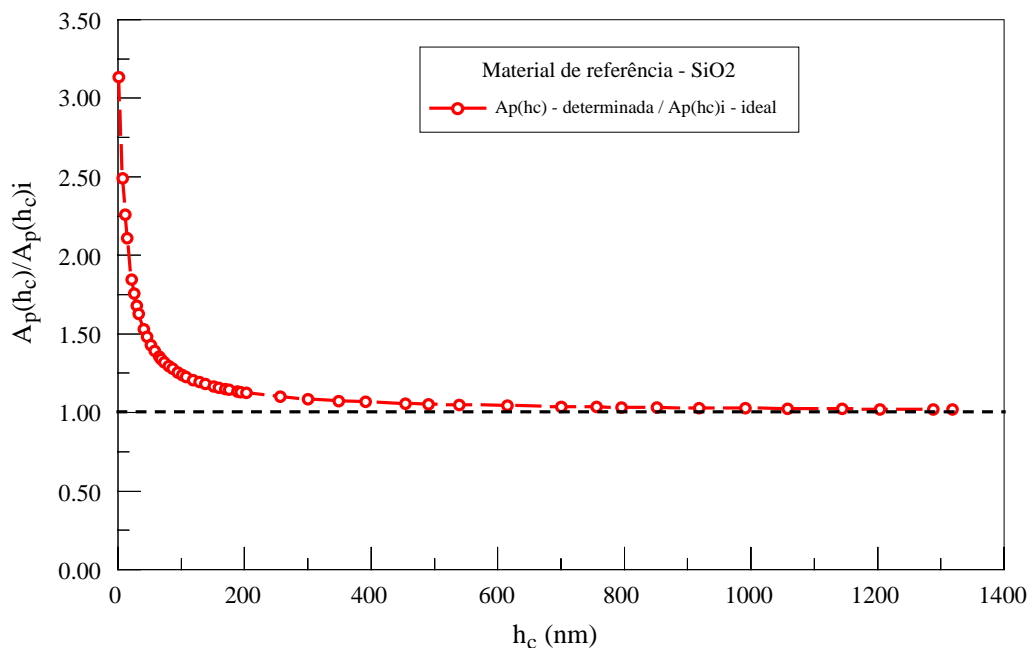


FIGURA 5.11 - Razão $A_p(h_c)/A_p(h_c)i$ em função da profundidade de contato do penetrador Berkovich, utilizando o material de referência SiO_2 , $h_{\text{max}} = 2000\text{nm}$ ($F \sim 500\text{mN}$) (XP/MTS).

Os valores de $A_p(h_c)/A_p(h_c)i$ acima da unidade, indicam um penetrador com a área da ponta maior que a do ideal. Por outro lado os valores inferiores a um, indicam que a área medida do penetrador é menor que a área do penetrador ideal, o que resulta em valores menores para dureza, caso nenhuma correção seja aplicada (Fischer-Cripps, 2002). Os valores desta razão próximos a 01 (um) indicam que a geometria real (medida) do penetrador é próxima à geometria ideal.

$$H_{IT} = \frac{F}{A_p(h_c)} \times \left[\frac{A_p(h_c)i}{A_p(h_c)} \right] \quad (5.6)$$

$$E_r = \frac{dF}{dh} \times \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A_p(h_c)}} \times \left[\sqrt{\frac{A_p(h_c)i}{A_p(h_c)}} \right] \quad (5.7)$$

5.3 Outros Fatores que Afetam os Resultados do EPI

5.3.1 Rugosidade Superficial

A rugosidade superficial é um fator importante nas medidas de dureza é em especial nas medidas de dureza por penetração instrumentada, notadamente nas faixas micro e nanométricas. A regra estabelecida em norma ISO 14577-1 refere-se à rugosidade superficial média (Ra) em função do deslocamento alcançado. Para manter a contribuição da rugosidade da superfície dentro da incerteza em profundidade de penetração abaixo de 5%, a média aritmética da rugosidade, Ra , deve ser pelo menos 20 vezes menor que h , equação 5.8.

$$h \geq 20 \times Ra \quad (5.8)$$

No presente trabalho, foram realizadas medições de rugosidade por MFA no modo de contato intermitente, conforme exemplos apresentados na figura 5.12, sempre em uma área de $(10 \times 10) \mu\text{m}$, que é a varredura estabelecida para medidas em nível micro e nanométrico, utilizando-se o microscópico de força atômica (ISO 14577-3).

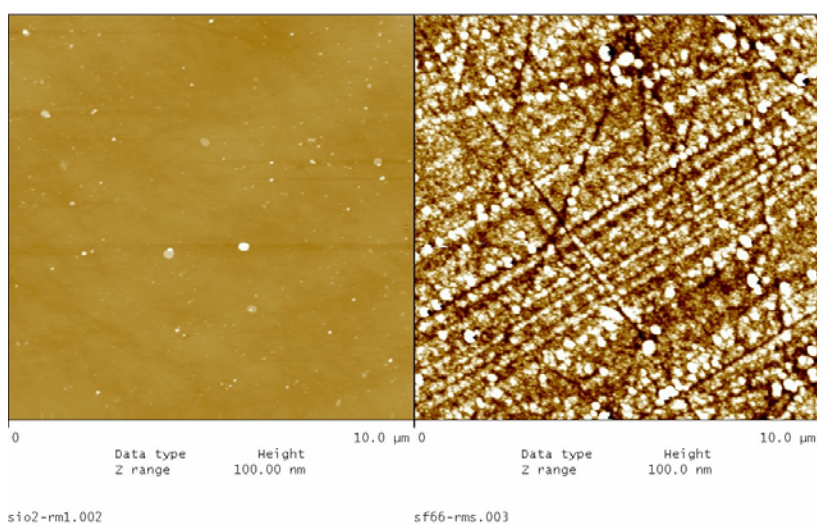


FIGURA 5.12 – Imagens de MFA da superfície de dois candidatos a material de referência. Imagem à esquerda: SiO_2 . Imagem à direita: SF66. Varredura = $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, escala em Z = 100nm.

Os valores das rugosidades médias (Ra) de áreas varridas iguais a $100\mu\text{m}^2$ e dos desvios médios quadráticos (Rq ou RMS) para os materiais que fizeram parte deste estudo, estão listados na tabela V.5 com seus respectivos desvios padrão (DP) da média de cinco imagens capturas via MFA para cada amostra. Nota-se que os valores de Ra para a maioria dos materiais investigados (SiO_2 , BK7, N-LAK33 e Safira) foi menor que 1nm. Isto significa que a rugosidade superficial destes materiais, em profundidade de penetração a partir de 20nm, não influenciou sobremaneira os resultados do EPI. Por outro lado para o material Corning 8363, a profundidade de penetração foi afetada pela rugosidade superficial com incerteza acima de 5% até 50nm, e para o SF66 a profundidade de penetração foi afetada acima de 5% até 215nm.

Tabela V.5 – Valores de Ra e Rq para os materiais candidatos a referência para o EPI.

Material	Ra (nm)	DP(nm)	Rq (nm)	DP(nm)
SiO_2	0,50	0,046	1,02	0,089
BK7	0,84	0,078	2,88	0,35
N-LAK33	0,71	0,083	1,61	0,20
Safira	0,26	0,010	0,32	0,018
Corning 8363	2,49	0,23	3,56	0,41
SF66	10,75	0,78	15,44	1,37

5.3.2 Empilhamento Superficial

Quando o empilhamento superficial “*pile-up*” ocorre, a área de contato é maior que a área determinada empiricamente, e ambos, dureza e módulo elástico, são normalmente sobre-estimados, podendo chegar a valores tão altos quanto 50% acima do valor verdadeiro (Fischer-Cripps, 2002).

A inabilidade da técnica de penetração instrumentada em trabalhar com este fenômeno é uma consequência direta da análise do contato elástico para determinar a profundidade de contato. Isto porque, materiais deformados elasticamente sempre afundam nas bordas

da impressão “*sink-in*”, conseqüentemente o evento do empilhamento superficial “*pile-up*” não pode ser propriamente modelado numericamente (Oliver e Pharr, 2004).

Bolshakov e Pharr (1998) simularam, via elementos finitos diversas condições em vários materiais, e chegaram a conclusão que as propriedades fundamentais dos materiais que afetam os empilhamentos superficiais poderiam ser descritos. Eles ainda chegaram a uma conclusão de que a taxa do módulo de elasticidade reduzido pela tensão de escoamento e o comportamento superficial do material endurecido pelo trabalho mecânico são fatores que podem ditar a existência ou não destes eventos superficiais.

De acordo com os dados da figura 5.13, Bolshakov e Pharr (1998) mostraram que a quantidade do empilhamento ou afundamento superficial depende da razão h_p/h_{max} relativo ao endurecimento pelo trabalho mecânico. Especificamente, grandes empilhamentos superficiais ocorrem quando h_p/h_{max} for próximo a 1 e quando o grau de endurecimento é pequeno. Nota-se que quando $h_p/h_{max} < 0,7$, pequena quantidade de empilhamento superficial é percebido independente do grau de endurecimento do material. Acrescenta-se ainda que mediante a análise da figura 5.13, quando $h_p/h_{max} = 0$, pode-se dizer que o empilhamento superficial é puramente elástico.

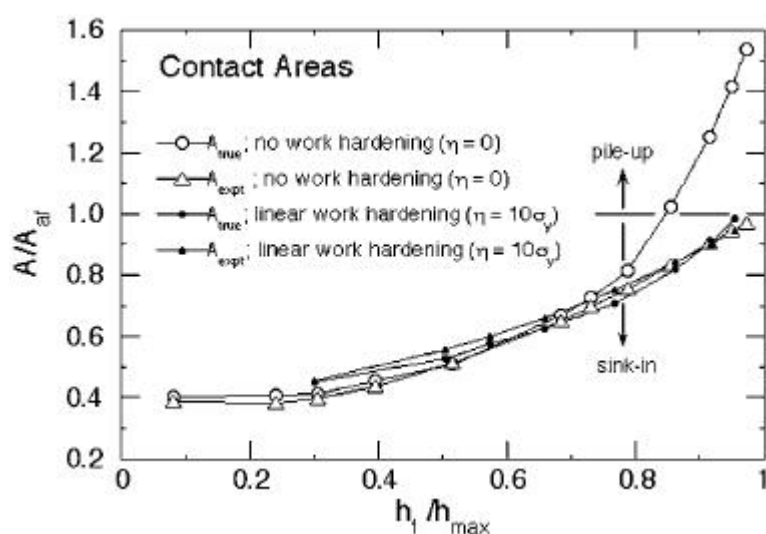


FIGURA 5.13 – Curva $h_p/h_{max} \times A/A_i$ relativa às propriedades fundamentais que influenciam o surgimento do empilhamento e afundamento superficial (Bolshakov e Pharr, 1998).

Nota-se na tabela V.6 que a média da taxa h_p/h_{max} calculada para 25 repetições, para a maioria dos materiais estudados foi menor que 0,7 conforme exemplos apresentados para $F_{max} = 1\text{mN}$ (menor força de medição ensaiada) e para $F_{max} = 500\text{mN}$ (maior força de medição ensaiada). Observa-se ainda que os candidatos a materiais de referência que não foram considerados aptos nas análises anteriores, Corning 8363 e SF66, obtiveram valores de h_p/h_{max} maiores ou próximos a 0,7, tanto em $F_{max} = 1\text{mN}$ quanto em $F_{max} = 500\text{mN}$ o que pode causar a subestimação da área verdadeira de contato destes materiais.

Tabela V.6 – Taxas h_p/h_{max} calculadas para os vidros óxidos pesquisados (XP/MTS).

Material	Média h_p/h_{max}	Desvio Padrão	Média h_p/h_{max}	Desvio Padrão
	$F_{max}=1\text{mN}$	(%)	$F_{max}=500\text{mN}$	(%)
SiO ₂	0,30	6,24	0,49	1,70
BK7	0,40	7,36	0,55	1,77
N-LAK33	0,39	7,11	0,60	1,13
Safira	0,43	6,43	0,59	2,17
Corning 8363	0,69	4,05	0,68	1,02
SF66	0,74	3,40	0,73	1,69

A despeito dos resultados da tabela V.6, imagens de MFA mostraram que o material SiO₂, obteve uma porção superficial empilhada, conforme exemplo da figura 5.14 em $F_{max} = 500\text{mN}$, superior aos materiais BK7 e N-LAK33, figuras 5.15 ($F_{max} = 500\text{mN}$) e 5.16 ($F_{max} = 500\text{mN}$) respectivamente, mesmo tendo h_p/h_{max} menor.

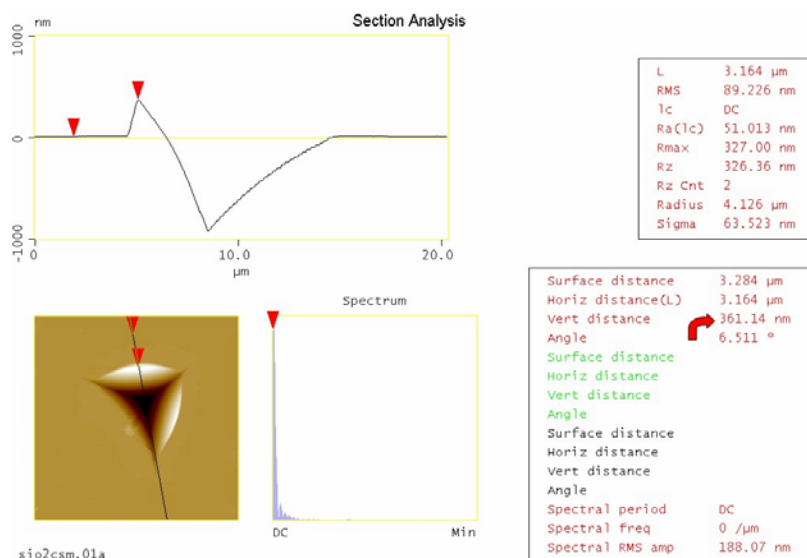


FIGURA 5.14 - Empilhamento (361,14nm) ocorrido na amostra SiO_2 , $F_{\text{max}} = 500\text{mN}$ ($h \sim 2000\text{nm}$). Varredura = $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$, escala em Z = 2000nm.

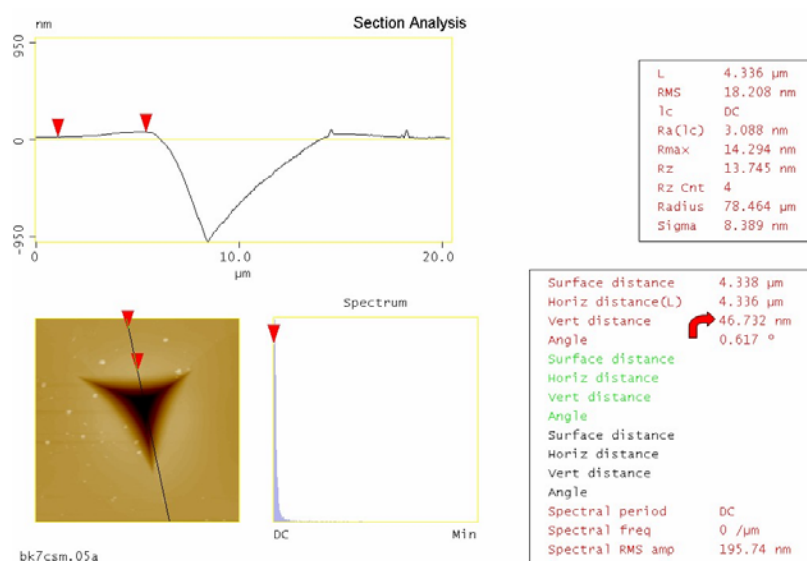


FIGURA 5.15 - Pequeno empilhamento (46,73nm) ocorrido na amostra BK7, $F_{\text{max}} = 500\text{mN}$ ($h \sim 2000\text{nm}$). Varredura = $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$, escala em Z = 2000nm.

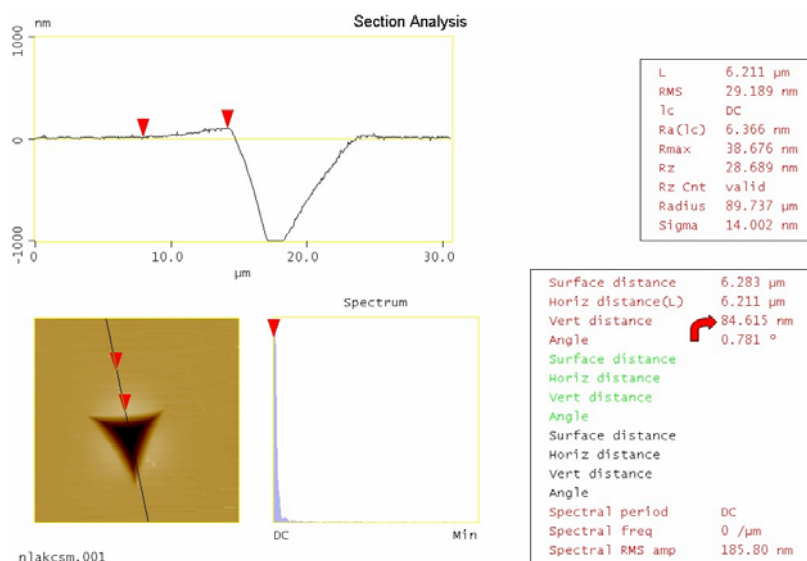


FIGURA 5.16 – Pequeno empilhamento (84,62nm) ocorrido na amostra N-LAK33, $F_{\max} = 500\text{mN}$ ($h \sim 2000\text{nm}$). Varredura = $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$, escala em $Z = 2000\text{nm}$.

Apesar dos vários esforços até então empreendidos na tentativa de modelar numericamente o fenômeno do empilhamento superficial, Oliver e Pharr (2004), disseram que: “Um método desenvolvido que possa ser utilizado para corrigir empilhamentos superficiais de modo a não envolver imagens da impressão ainda tem sido um “Santo Graal” nas pesquisas na área de penetração instrumentada”.

5.3.3 Força Aplicada sobre a Rigidez de Contato ao Quadrado

Um dos mais importantes aprimoramentos do procedimento de calibração na área de penetração instrumentada, segundo Oliver e Pharr (2004), foi devido à observação de Joslin e Oliver. Esta observação foi baseada na taxa de aplicação da força pela rigidez de contato ao quadrado, equação 5.10. Esta equação diz que taxa F/S^2 é um parâmetro mensurável experimentalmente e é independente da profundidade de penetração ou da área de contato desde que a dureza e o módulo elástico não variem com a profundidade.

A partir da equação 5.10, Oliver e Pharr (2004) observaram também que, em profundidades de penetração superiores a algumas centenas de nanômetros, onde a

dureza e o módulo elástico devem ser independentes da profundidade de penetração, F/S^2 deve ser também constante (Oliver e Pharr, 2004).

$$\frac{F}{S^2} = \frac{\pi}{(2\beta)^2} \times \frac{H}{E^2} \quad (5.10)$$

Isto permitiu supor que uma amostra capaz de fornecer valores de F/S^2 constantes, poderia implicar no fornecimento de dados de H e de E também constantes em toda a extensão de uma determinada faixa estudada, desconsiderando-se as profundidade de penetração inferiores a algumas centenas de nanômetros, conforme exemplo da figura 5.17 (Oliver e Pharr, 2004).

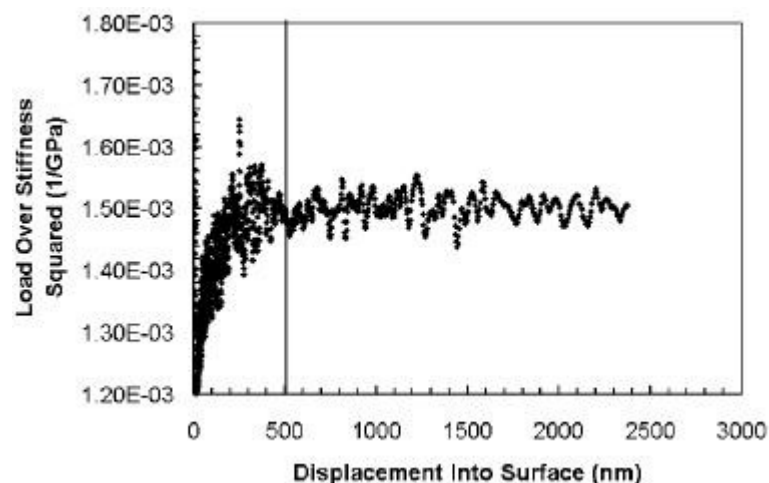


FIGURA 5.17 - Curva $F/S^2 \cdot xh$ para a sílica fundida, onde se percebe valores constantes apenas a partir de 500nm de profundidade (Oliver e Pharr, 2004).

Esta consideração possibilitou que fossem feitas suposições e análises dos dados obtidos experimentalmente neste trabalho, principalmente para a amostra Safira. Na figura 5.18, vê-se que os valores de F/S^2 foram constantes a partir de $h \sim 70\text{nm}$, sugerindo que, este material, apesar do evidente fenômeno ocorrido no início da curva, também pode ser considerado um potencial candidato a material de referência para os ensaios de penetração instrumentada. Devendo, no entanto, descartar completamente a parte inicial até $h \sim 70\text{nm}$.

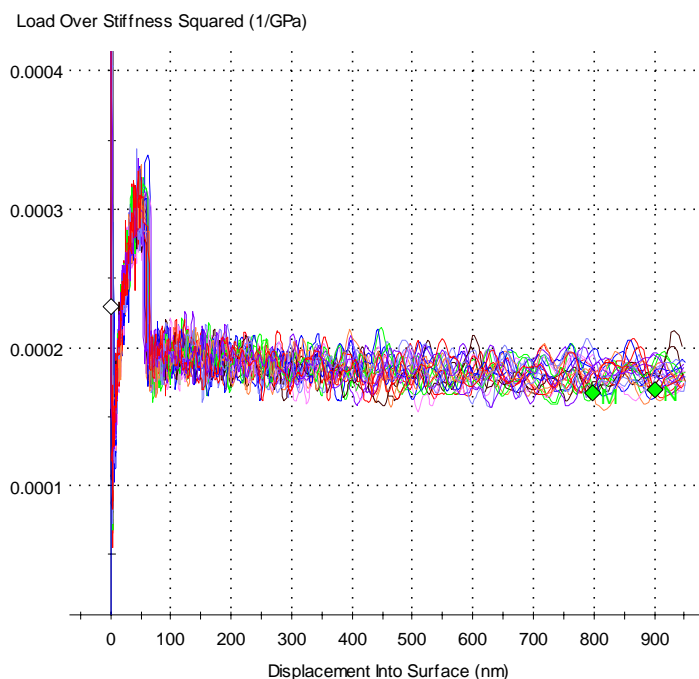


FIGURA 5.18 - Curva experimental $F/S^2 \cdot xh$ para a Safira, onde se percebe valores constantes a partir de 70nm de profundidade, $h_{\max} = 1000\text{nm}$ (XP/MTS).

O acréscimo deste material como candidato a material de referência é interessante, pois, dessa forma, uma relação de três materiais com valores em três faixas de dureza e módulo de elasticidade (pequena, média e alta), pode ser proposta para avaliar o desempenho dos equipamentos de penetração instrumentada, bem como para a determinação da função de área do penetrador e da deflexão elástica da estrutura do equipamento.

5.3.4 Ponto Inicial de Contato

A técnica da medição contínua da rigidez (MCR) provida pelo equipamento XP/MTS é uma poderosa ferramenta para diversas análises. Uma delas é a que permite medir o

efeito da mudança da rigidez conforme se muda a vibração no ponto inicial de contato. Isto facilita identificar com maior exatidão o ponto inicial de contato do penetrador com a amostra, sendo a definição do ponto inicial de contato um valor crítico na análise de quase todos os dados do ensaio de penetração instrumentada. A resolução da força de medição e do deslocamento bem como das taxas de aquisição de dados, claramente afetam a maneira de quão bem o ponto inicial de contato pode ser determinado na superfície de uma amostra (MTS Nano Instruments - Nanoindentation User Guide).

A figura 5.19 mostra um exemplo da detecção do ponto inicial para o material BK7 ensaiado pelo método da medição contínua da rigidez (MCR). A análise das curvas Fxh para todos os materiais estudados mostrou que este fator foi bem determinado pelo método MCR, onde o ponto inicial detectado (0, 0), figura 5.19, representa o que foi obtido também para os demais vidros. Por este motivo não foram realizadas correções relativas a este fator, neste trabalho.

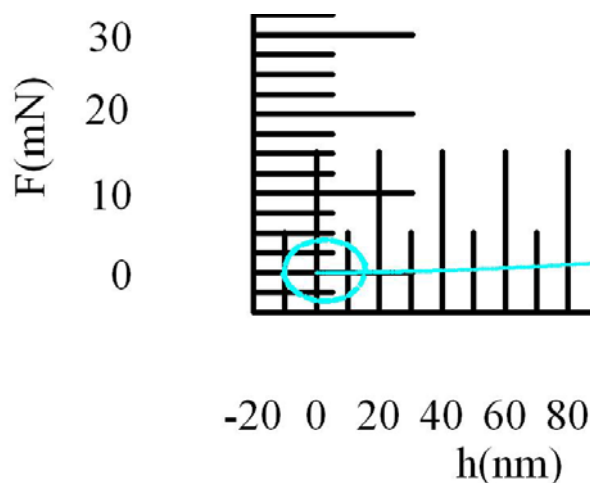


FIGURA 5.19 – Detecção do ponto inicial de contato (toque do penetrador na amostra) em um ensaio pelo método da medição contínua da rigidez. Amostra BK7, $h = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).

5.4 Dureza e Módulo de Elasticidade

A seguir são mostradas análises realizadas quanto aos resultados do EPI, já com valores corrigidos de H e de E para as amostras SiO₂, BK7 e N-LAK33, utilizando-se os candidatos a materiais de referência SiO₂, BK7 e N-LAK33. As análises dos resultados da Safira, do Corning 8363 e do SF66 foram feitas separadamente e corrigidos apenas com os dados fornecidos pelo material SiO₂.

As duas primeiras amostras estudadas foram relacionadas aos dois materiais mais comumente utilizados por fabricantes de equipamentos de penetração instrumentada, a Sílica Fundida (SiO₂) e o Silicato de Boro (BK7). Ambos possuem características similares quanto às propriedades mecânicas de dureza e de módulo de elasticidade e se situam na faixa baixa/média do módulo elástico (SiO₂ – 72GPa e BK7 – 82GPa). Além disso, exibem baixos coeficientes de expansão térmica, alta homogeneidade superficial e baixo percentual de bolhas e inclusões com densidade de 2,20g/cm³ para o SiO₂ e 2,51g/cm³ para o BK7.

O N-LAK33 foi escolhido devido às suas características superficiais quanto à homogeneidade aliada ao valor do módulo de elasticidade, situado na faixa média/alta (124GPa). A safira foi selecionada em função de seu alto valor de dureza (25GPa) e de módulo elástico (425GPa). E por fim, outros dois materiais foram acrescentados, o Corning 8363 e o SF66, ambos com baixos valores de dureza (3,5GPa) e de módulo elástico (51GPa), e alta densidade: 6,22g/cm³ para o Corning 8363 e 6,03g/cm³ para o SF66.

5.4.1 Resultados do SiO₂ – XP/MTS

A figura 5.20 mostra uma curva típica F_xh da amostra do sólido amorfo SiO₂ (EscoProducts Inc., Oak Ridge, NJ, USA), obtida no ensaio de penetração instrumentada com controle de força com $F_{\max} = 100\text{mN}$.

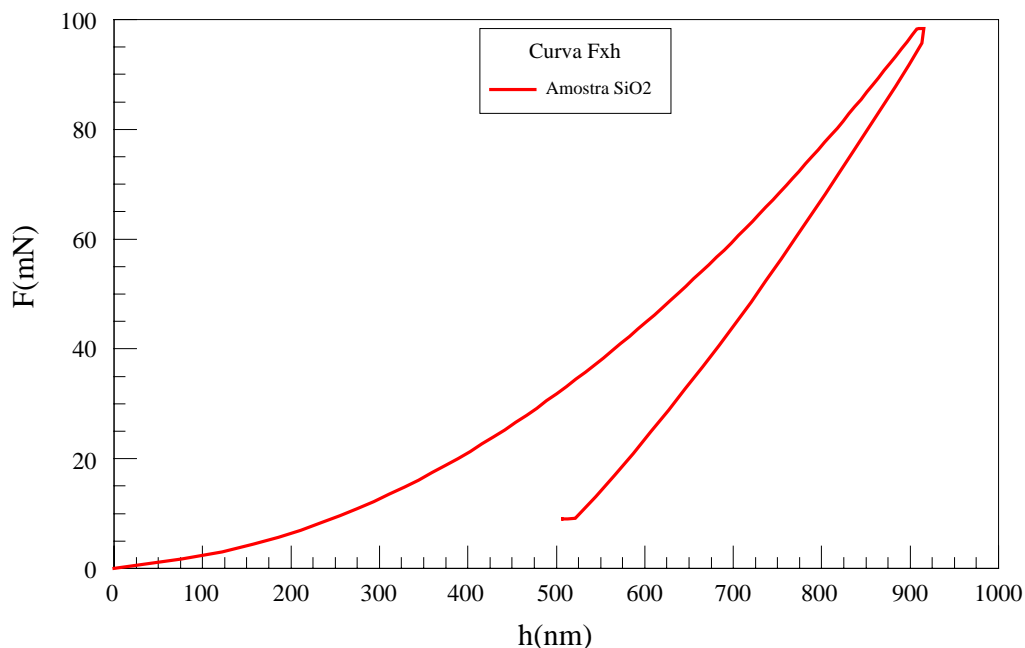


FIGURA 5.20 – Curva Fxh da amostra SiO₂, $F_{\max} = 100\text{mN}$ (XP/MTS).

A tabela V.7 mostra que os valores da dureza e do módulo elástico da amostra SiO₂ fornecidos pelo fabricante deste material (9,2GPa e 72GPa) se situaram dentro ou bem próximos dos resultados obtidos neste trabalho, com seus respectivos desvios padrão (DP), considerando-se a correção da área do penetrador e a deflexão do equipamento por meio de três materiais candidatos a referência para o EPI (SiO₂, BK7 e N-LAK33) e da função de área fornecida pelo fabricante do equipamento XP/MTS (b2041). Foram realizadas 25 repetições para cada ensaio utilizando-se o equipamento XP/MTS pelo método da medição contínua da rigidez com $h_{\max} = 2000\text{nm}$ ($F \sim 500\text{mN}$).

Tabela V.7 – Resultados de H e de E para a amostra SiO_2 considerando-se a correção de área por meio de três materiais candidatos a referência e da função de área fornecida pelo fabricante, $h_{\text{max}} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).

	Amostra SiO_2 $A_p(h_c)$ - <u>SiO2</u>		Amostra SiO_2 $A_p(h_c)$ - <u>BK7</u>		Amostra SiO_2 $A_p(h_c)$ - <u>N-LAK33</u>		Amostra SiO_2 $A_p(h_c)$ - <u>b2041</u>	
	H(GPa)	E(GPa)	H(GPa)	E(GPa)	H(GPa)	E(GPa)	H(GPa)	E(GPa)
Média	9,13	71,51	9,15	71,74	9,10	70,99	9,26	71,99
DP(GPa)	0,038	0,19	0,038	0,19	0,038	0,19	0,038	0,038
CV (%)	0,42	0,29	0,42	0,29	0,42	0,29	0,42	0,42

As figuras 5.21 e 5.22, por outro lado, mostram valores mais altos de dureza e de módulo elástico no início das curvas, Hxh e Exh , respectivamente, em h até aproximadamente igual a 500nm. A explicação para isso pode estar na influência do tamanho da impressão devido aos fatores geométricos das discordâncias em baixas profundidades de penetração (Swadener *et al.*, 2002) e/ou devido a grande faixa de deslocamento considerada na determinação da função de área (0 a 2000)nm aliada à forma geométrica do penetrador em baixas profundidades de penetração considerada durante a determinação da função que descreve sua ponta (Oliver e Pharr, 2004). Seguindo os preceitos de Oliver e Pharr (2004), na calibração da função de área em largas faixas de deslocamento, um procedimento interessante pode ser o de dividir a faixa em duas, focando, em um primeiro estágio na pequena faixa aonde a geometria da ponta é mais complexa, por exemplo, $h \sim 500\text{nm}$ para o material SiO_2 , e em seguida calibrar o restante da faixa, ou seja, de 500nm a 2000nm.

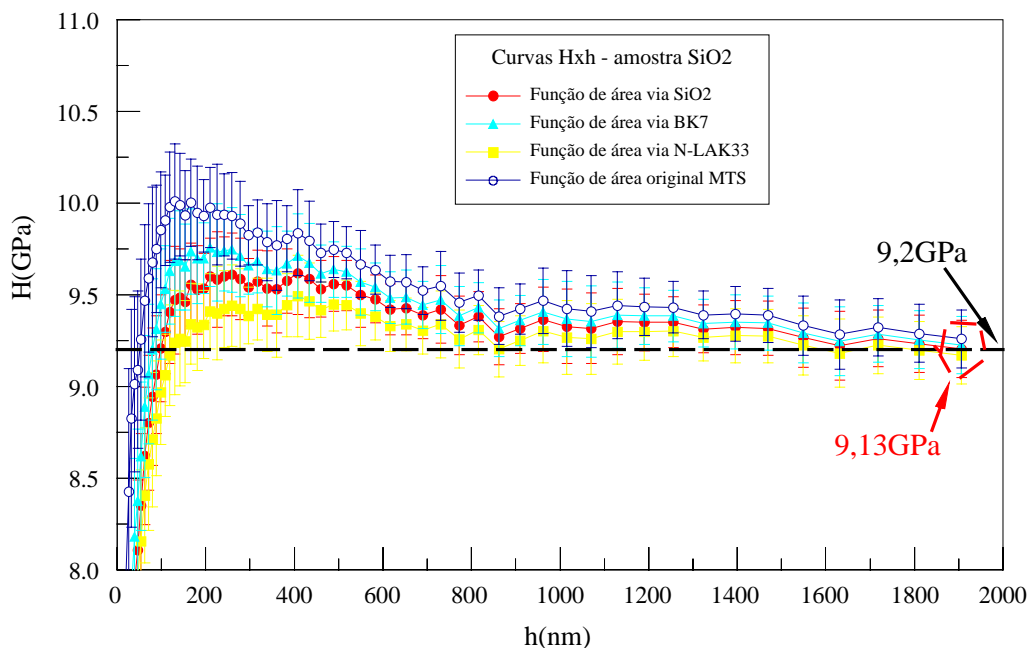


FIGURA 5.21 – Curva Hxh da amostra SiO_2 , considerando-se três candidatos a material de referência (SiO_2 , BK7, N-LAK33) e a função de área original do fabricante, $h_{max} = 2000nm$ (XP/MTS).

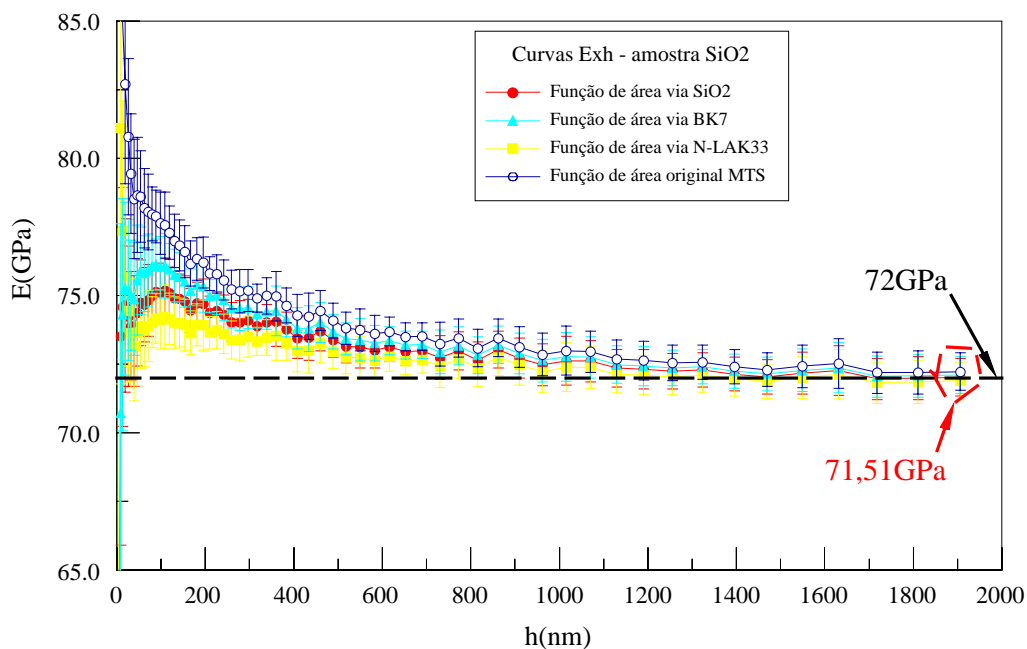


FIGURA 5.22 – Curva Exh da amostra SiO_2 , considerando-se três candidatos a material de referência (SiO_2 , BK7 e N-LAK33) e a função de área original do fabricante, $h_{max} = 2000nm$ (XP/MTS).

Entretanto, as inclinações de H e de E no início das curvas, figuras 5.21 e 5.22, foram pequenas, tabela V.8. Percebe-se nesta tabela que a maior diferença em relação aos valores nominais fornecidos, foi relativa ao cálculo realizado por meio da função de área dada pelo fabricante do equipamento XP/MTS, 7,6% para o H e 9,2% para o E e de apenas 2,2% para o H e 2,8% para o E quando considerado os dados fornecidos a partir da calibração de $A_p(h_c)$ por meio do candidato a material de referência N-LAK33.

Tabela V.8 – Diferença entre os maiores valores de H e de E obtidos no início das curvas das figuras 5.21 e 5.22 e os valores nominais da amostra SiO_2 .

$A_p(h_c)$	H(GPa) nominal	H(GPa) calculado	Diferença de H(%)	E(GPa) nominal	E(GPa) calculado	Diferença de E(%)
MTS	9,2	9,9	7,6	72	78,6	9,2
SiO_2	9,2	9,6	4,3	72	75,0	4,2
BK7	9,2	9,7	5,4	72	75,9	5,4
N-LAK33	9,2	9,4	2,2	72	74,0	2,8

Nota-se, conseqüentemente que, o material N-LAK33 (quadrado amarelo) forneceu valores de H e de E com características mais planas que os demais materiais, considerando-se toda a extensão das curvas Hxh e Exh , figuras 5.21 e 5.22.

Importante salientar também que a metodologia utilizada neste trabalho para determinação da função de área do penetrador para os materiais SiO_2 , BK7 e N-LAK33, no geral, parece ter proporcionado curvas mais planas que as determinadas e fornecidas pelo fabricante MTS (círculo azul), figuras 5.21 e 5.22.

A figura 5.23 mostra a imagem morfológica de uma impressão realizada por controle de força, $F_{\max} = 100\text{mN}$ ($h \sim 900\text{nm}$), em uma amostra SiO_2 , capturada via microscopia de força atômica (Dimension 3000, Digital Instruments, Santa Barbara, CA, USA). Na imagem à esquerda nota-se a partir da curvatura nos três lados da impressão que, durante a remoção da força, os lados da impressão recuperaram-se elasticamente mais que os vértices, conforme também observado na imagem à direita.

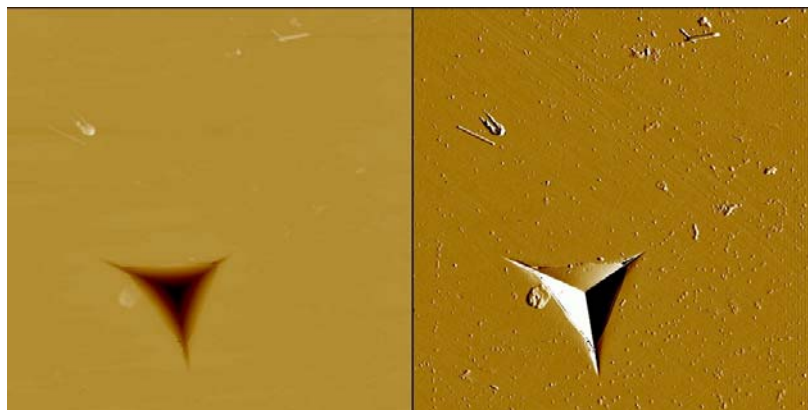


FIGURA 5.23 - Imagem topográfica (à esquerda) e da deflexão da sonda (à direita), via MFA, da impressão realizada na amostra SiO_2 , $F_{\text{max}} = 100\text{mN}$ (XP/MTS). Varredura = $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$, escala em Z = 1000nm .

5.4.2 Resultados do BK7 – XP/MTS

A figura 5.24 mostra uma curva típica $F_x h$ da amostra BK7 (EscoProducts Inc., Oak Ridge, NJ, USA), obtida no ensaio de penetração instrumentada com controle de força com $F_{\text{max}} = 100\text{mN}$.

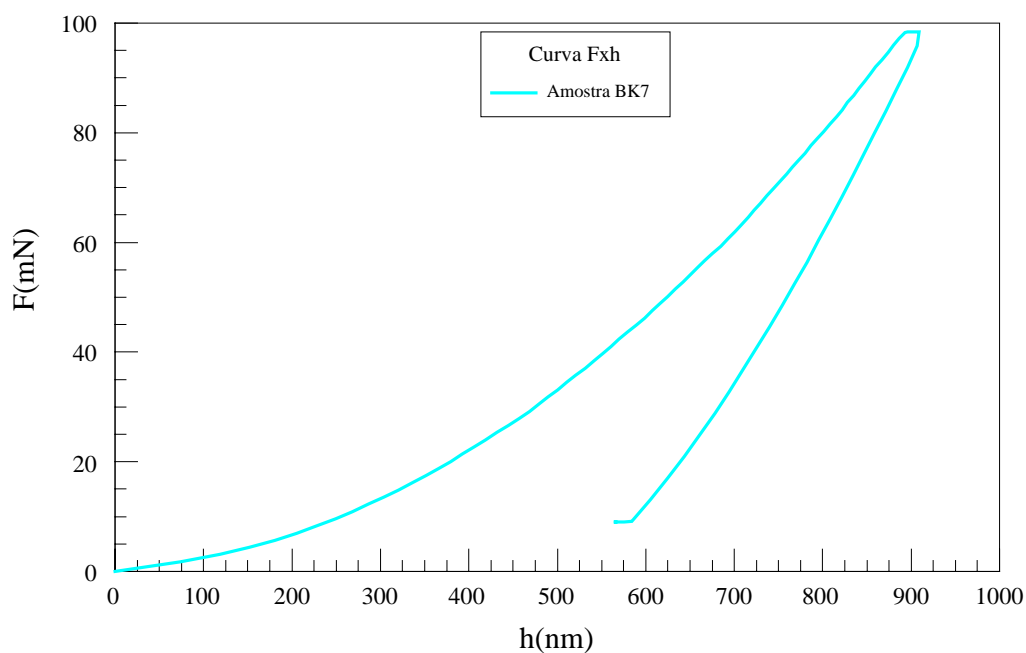


FIGURA 5.24 – Curva $F_x h$ da amostra BK7, $F_{\text{max}} = 100\text{mN}$ (XP/MTS).

O resultado do módulo de elasticidade obtido para a amostra BK7 a partir do EPI, utilizando-se o método da medição contínua da rigidez com $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS), seguiu a mesma tendência do SiO_2 , ou seja, o valor nominal fornecido pelo fabricante do material (82GPa) situou-se dentro ou bem próximo dos resultados obtidos neste estudo, tabela V.9.

Tabela V.9 - Resultados de H e de E para a amostra BK7 considerando-se a correção de área por meio de três materiais candidatos a referência e da função de área fornecida pelo fabricante, $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).

	Amostra BK7 $A_p(h_c) - \text{SiO}_2$		Amostra BK7 $A_p(h_c) - \text{BK7}$		Amostra BK7 $A_p(h_c) - \text{N-LAK33}$		Amostra BK7 $A_p(h_c) - \text{b2041}$	
	H(GPa)	E(GPa)	H(GPa)	E(GPa)	H(GPa)	E(GPa)	H(GPa)	E(GPa)
Média	7,84	81,72	7,86	81,80	7,82	81,59	7,62	81,93
DP(GPa)	0,055	0,45	0,055	0,45	0,055	0,45	0,055	0,45
CV (%)	0,70	0,55	0,70	0,55	0,70	0,55	0,70	0,55

Entretanto, as figuras 5.25 e 5.26 mostram diferenças de comportamento entre as propriedades estudadas, H e E . Enquanto o módulo elástico se comportou de modo linear em quase toda a faixa estudada, $h_{\max} = 2000\text{nm}$, e com resultado próximo ao valor nominal do fabricante com desvio padrão de apenas 0,55%, figura 5.26, o comportamento de dureza, apesar da linearidade, se situou em um patamar distante do fornecido pelo fabricante, com desvio padrão de 13,77%, figura 5.25.

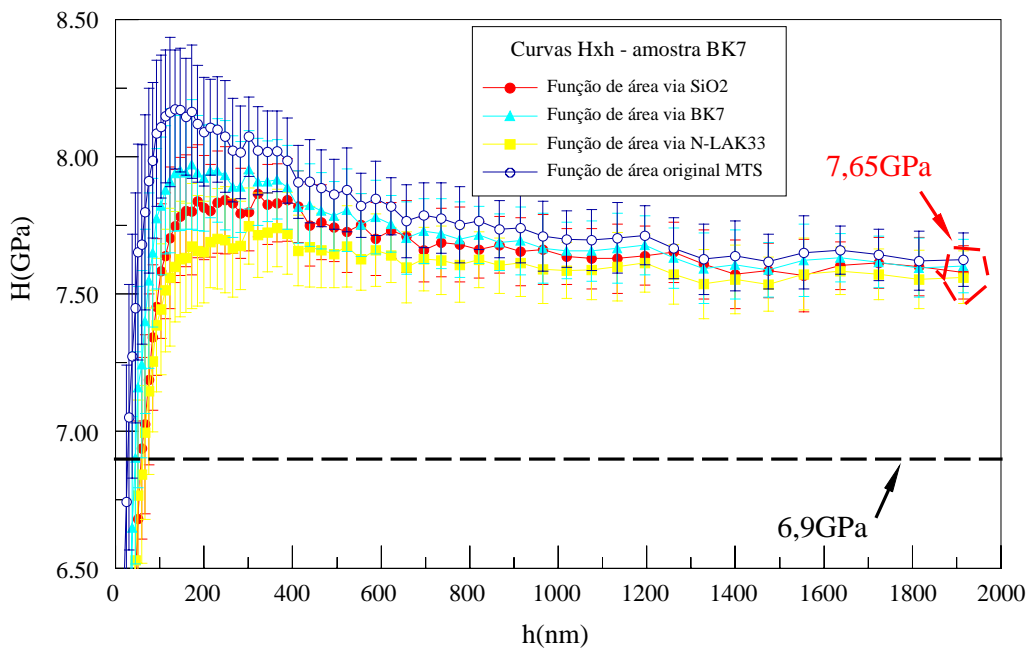


FIGURA 5.25 – Curva Hxh da amostra BK7, considerando-se três candidatos a material de referência (SiO_2 , N-LAK33 e BK7) e a função de área original do fabricante, $h_{\text{max}} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).

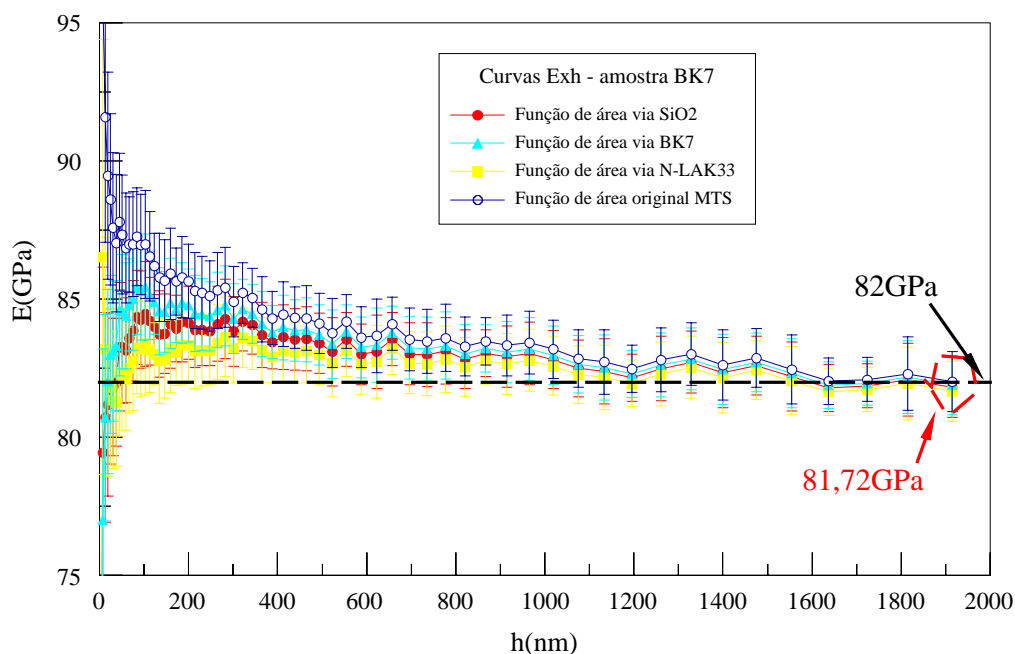


FIGURA 5.26 – Curva Exh da amostra BK7, considerando-se três candidatos a material de referência (SiO_2 , N-LAK33 e BK7) e a função de área original do fabricante, $h_{\text{max}} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).

Importante notar também que os efeitos do tamanho da impressão e/ou da ponta do penetrador em baixas profundidades de penetração pareceram não ter influenciado sobremaneira este material, pois, apesar dos valores de dureza terem sido maiores que o valor nominal do fabricante, não se percebeu um declínio acentuado no início das curvas Hxh e Exh , figuras 5.25 e 5.26 respectivamente, como aconteceu no caso anterior.

A pequena inclinação percebida no início das curvas Hxh e Exh , figuras 5.25 e 5.26, foi maior devido ao cálculo realizado por meio da função de área dada pelo fabricante do equipamento XP/MTS, 17,4% para o H e 6,2% para o E , e 11,6% para o H e de apenas 1,5% para o E quando considerado os dados fornecidos a partir da calibração de $A_p(h_c)$ por meio do candidato a material de referência N-LAK33, tabela V.10. No entanto, as diferenças obtidas para os valores de dureza, apesar de distante do valor nominal fornecido pelo fabricante, foram similares ao erro final alcançado no ensaio do presente trabalho com DP ~ 13%. Ou seja, a maior diferença dada pela inclinação no início da curva Hxh em relação ao resultado final obtido foi de apenas 2,1%.

Tabela V.10 – Diferença entre os maiores valores de H e de E obtidos no início das curvas das figuras 5.25 e 5.26 e os valores de nominais da amostra BK7.

$A_p(h_c)$	H(GPa) nominal	H(GPa) calculado	Diferença de H(%)	E(GPa) nominal	E(GPa) calculado	Diferença de E(%)
MTS	6,9	8,1	17,4	82	87,1	6,2
SiO ₂	6,9	7,8	13,6	82	84,3	2,8
BK7	6,9	7,9	14,5	82	84,8	3,4
N-LAK33	6,9	7,7	11,6	82	83,2	1,5

Salienta-se também que a metodologia utilizada neste trabalho para determinação da função de área do penetrador para os materiais candidatos a referência (SiO₂, BK7 e N-LAK33) parece ter proporcionado curvas mais planas que as determinadas e fornecidas pelo fabricante MTS (círculo azul), figuras 5.25 e 5.26.

A figura 5.27 mostra a imagem morfológica de uma impressão realizada com controle de força, $F_{\max} = 100\text{mN}$ ($h \sim 900\text{nm}$), em uma amostra BK7, capturada via microscopia de força atômica. O aspecto morfológico é similar ao da imagem capturada para a amostra SiO_2 , figura 5.23, com relação aos três lados curvos da impressão sugerindo também que durante a remoção da força, os lados da impressão se recuperaram mais elasticamente que os vértices, porém sem a forte evidência percebida no SiO_2 .

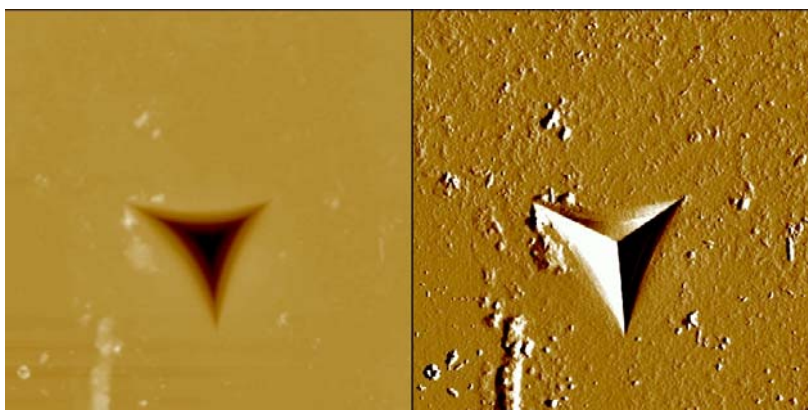


FIGURA 5.27 - Imagem topográfica (à esquerda) e da deflexão da sonda (à direita), via MFA, da impressão realizada na amostra BK7, $F_{\max} = 100\text{mN}$ (XP/MTS). Varredura = $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$, escala em Z = 1000nm .

Nota-se ainda que, comparando as impressões realizadas utilizando-se o XP/MTS a partir de imagens capturadas via MFA, os materiais SiO_2 e BK7, apesar da semelhança quanto às propriedades mecânicas, tiveram comportamentos diferentes. Observa-se, por exemplo, nas figuras 5.28 e 5.29 que a morfologia mais evidente no material SiO_2 foi o fenômeno do empilhamento superficial. Já para o BK7 o evento mais pronunciado foi a trinca.

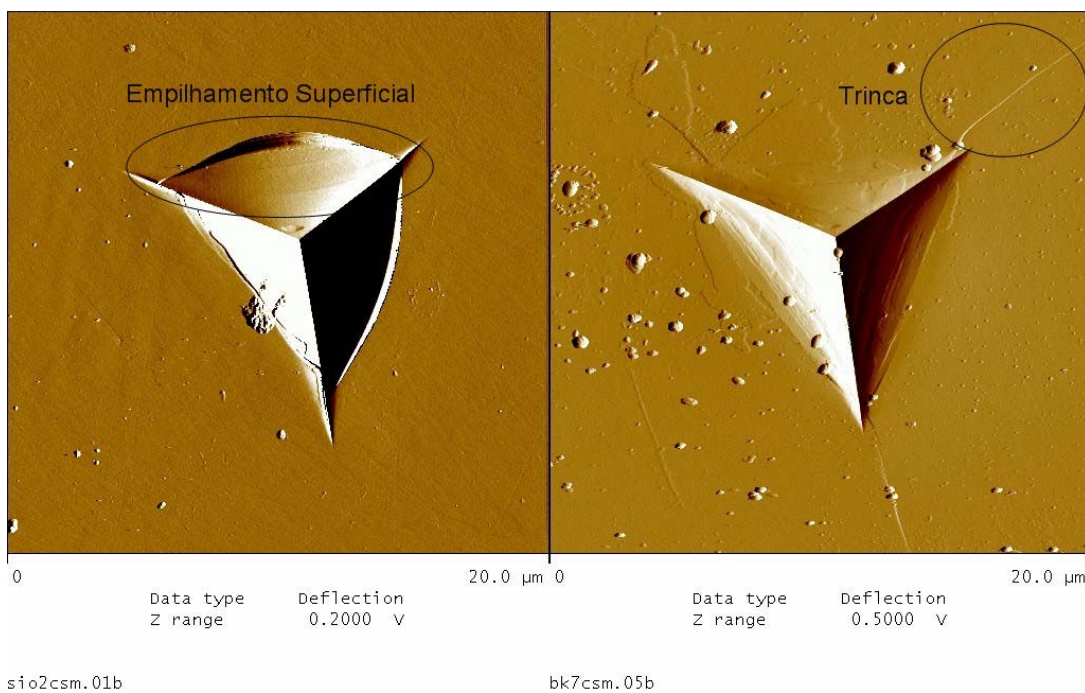


FIGURA 5.28 – Imagens MFA a partir da deflexão da sonda - SiO₂ (esquerda) e BK7 (direita) – método de ensaio MCR, $h_{\max} = 2000\text{nm}$ ($F \sim 500\text{mN}$) (XP/MTS). Varredura = $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$, escala em Z = 0,5V.

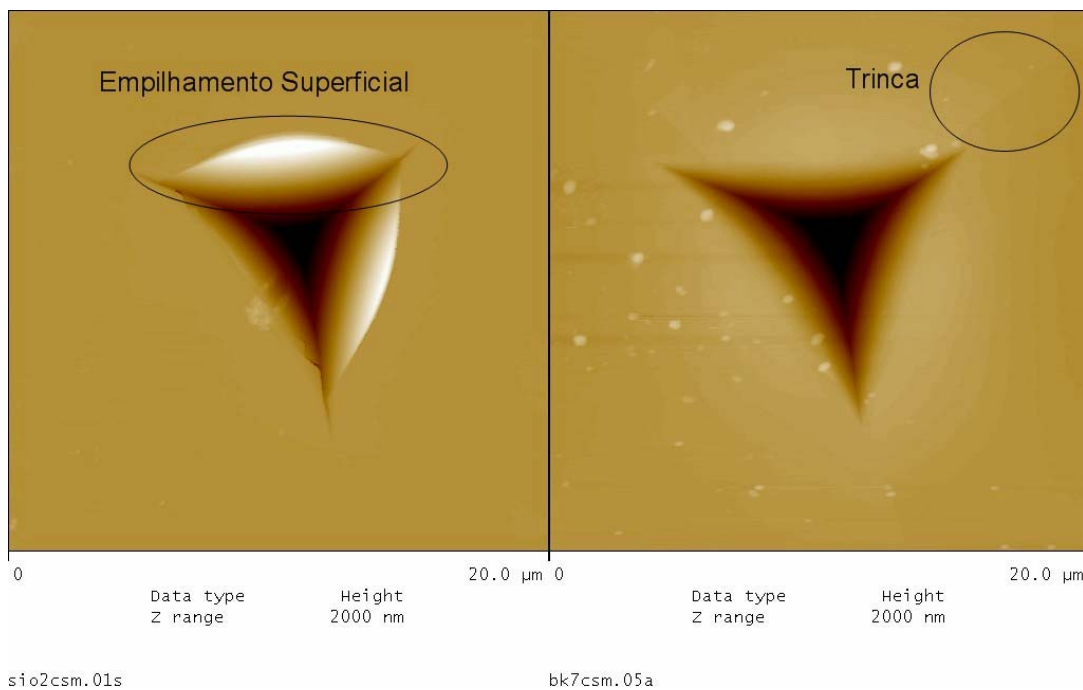


FIGURA 5.29 - Imagens topográficas, via MFA, - SiO₂ (esquerda) e BK7 (direita) – método de ensaio MCR, $h_{\max} = 2000\text{nm}$ ($F \sim 500\text{mN}$) (XP/MTS). Varredura = $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$, escala em Z = 2000nm.

5.4.3 Resultados do N-LAK33 – XP/MTS

O vidro N-LAK33 (Shcott Glaswerke, Mainz, Germany), que tem densidade média ($4,26\text{g/cm}^3$), se comparado aos demais materiais pertencentes ao escopo deste trabalho, possui valor médio quanto ao módulo de elasticidade (124GPa), além de ser um material com pouca sensibilidade ao risco. Fato este, comprovado durante a preparação das amostras quando foi mais fácil obter-se uma superfície com acabamento em nível nanométrico no N-LAK33, tabela V.5, do que o nas amostras Corning 8363 e SF66 submetidas a mesma preparação padrão para vidros óxidos, Anexo A.

A figura 5.30 mostra uma curva típica F_xh da amostra N-LAK33, obtida no ensaio de penetração instrumentada com controle de força, $F_{\text{max}} = 100\text{mN}$.

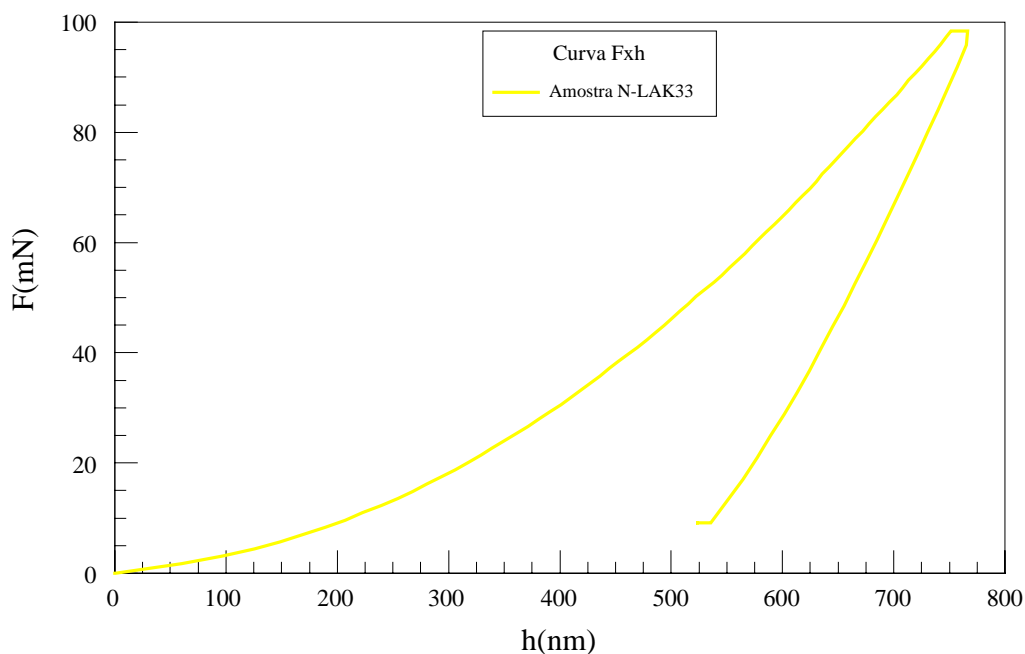


FIGURA 5.30 – Curva F_xh da amostra N-LAK33, $F_{\text{max}} = 100\text{mN}$ (XP/MTS).

Comportamento similar ao obtido nas SiO₂ e BK7 foi também observado na amostra N-LAK33. A tabela V.11 mostra que os valores de dureza e de módulo elástico, fornecidos pelo fabricante do material, 9,8GPa e 124GPa respectivamente, se situaram dentro ou bem próximos dos resultados obtidos neste estudo. Os ensaios também foram realizados pelo equipamento XP/MTS utilizando-se o mesmo método da medição contínua da rigidez com $h_{\max} = 2000\text{nm}$.

Tabela V.11 - Resultados de H e de E para a amostra N-LAK33 considerando-se a correção de área por meio de três materiais candidatos a referência e da função de área fornecida pelo fabricante, $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).

	Amostra N-LAK33		Amostra N-LAK33		Amostra N-LAK33		Amostra N-LAK33	
	$A_p(h_c) - \text{SiO}_2$		$A_p(h_c) - \text{BK7}$		$A_p(h_c) - \text{N-LAK33}$		$A_p(h_c) - \text{b2041}$	
	H(GPa)	E(GPa)	H(GPa)	E(GPa)	H(GPa)	E(GPa)	H(GPa)	E(GPa)
Média	9,86	124,25	9,88	124,38	9,83	124,06	9,82	124,20
DP(GPa)	0,059	0,86	0,059	0,86	0,059	0,86	0,059	0,86
CV (%)	0,60	0,69	0,60	0,69	0,60	0,69	0,60	0,69

As figuras 5.31 e 5.32 mostram que os valores mais altos de dureza e de módulo elástico no início das curvas Hxh e Exh , em h até aproximadamente 800nm podem também ter sofrido influência dos fatores já citados: influência do tamanho da impressão e/ou grande faixa de deslocamento considerada aliada à geometria da ponta do penetrador considerada na determinação da função de área.

Observa-se nos gráficos das figuras 5.31 e 5.32 que os candidatos a material de referência, SiO₂, BK7 e N-LAK33, forneceram bons resultados de H e de E para a amostra N-LAK33. Entretanto, nota-se que a amostra N-LAK33 parece ter sofrido maior influência dos fenômenos já mencionados que as demais (SiO₂ e BK7).

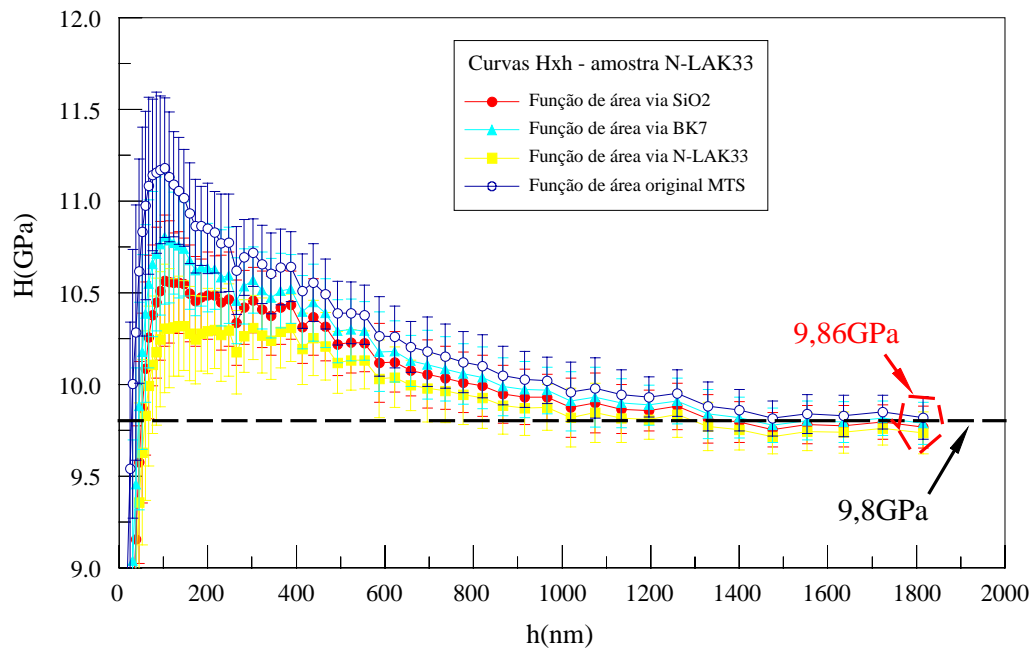


FIGURA 5.31 – Curva Hxh da amostra N-LAK33, considerando-se três candidatos a material de referência (SiO_2 , N-LAK33 e BK7) e a função de área original do fabricante, $h_{\text{max}} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).

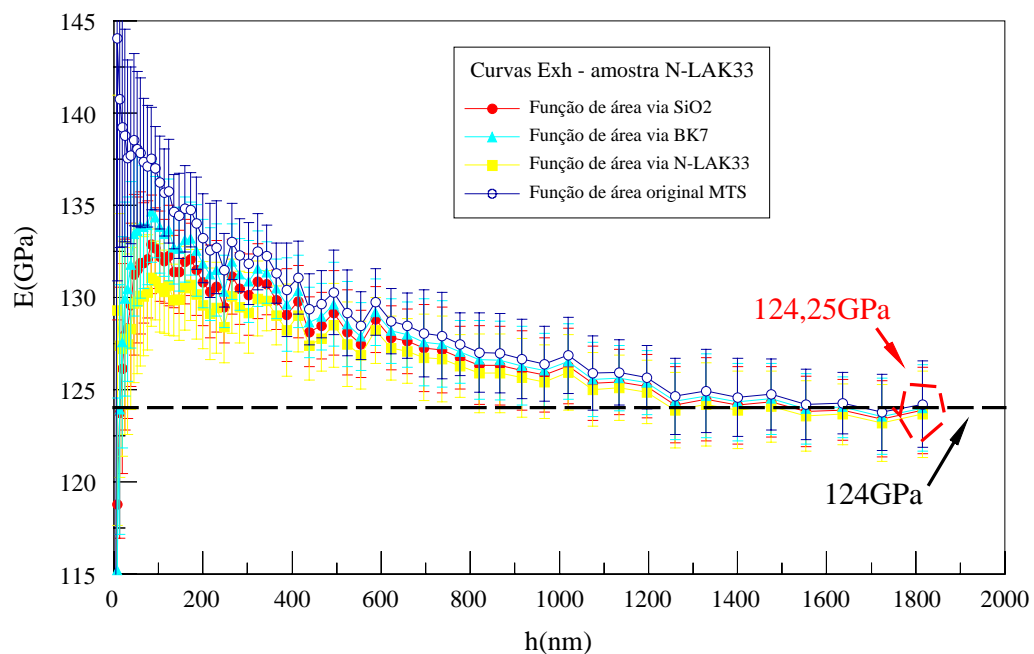


FIGURA 5.32 – Curva Exh da amostra N-LAK33, considerando-se três candidatos a material de referência (SiO_2 , N-LAK33 e BK7) e a função de área original do fabricante, $h_{\text{max}} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).

A maior diferença para o H e o E , tabela V.12, no início das curvas, figuras 5.31 e 5.32, foi relativa também ao cálculo realizado por meio da função de área dada pelo fabricante do equipamento XP/MTS, 11,1% para o H e 11,5% para o E .

Tabela V.12 – Diferença entre os maiores valores de H e de E obtidos no início das curvas das figuras 5.31 e 5.32 e os valores nominais da amostra N-LAK33.

$A_p(h_c)$	H(GPa) nominal	H(GPa) calculado	Diferença de H(%)	E(GPa) nominal	E(GPa) calculado	Diferença de E(%)
MTS	9,8	11,1	13,3	124	138,3	11,5
SiO ₂	9,8	10,5	7,1	124	132,4	6,8
BK7	9,8	10,7	9,2	124	133,7	7,8
N-LAK33	9,8	10,2	4,1	124	130,5	5,2

Observa-se na tabela V.12 que os dados fornecidos a partir da calibração de $A_p(h_c)$ por meio do candidato a material de referência N-LAK33, forneceu a menor diferença para o H e para o E , 4,1% e 5,2% respectivamente, comparado-se com os valores nominais fornecidos pelo fabricante, que os demais materiais.

Também, neste caso, pode-se perceber que a metodologia utilizada neste trabalho para determinação da função de área do penetrador para os materiais de referência (SiO₂ e BK7 e N-LAK33) parece ter proporcionado curvas mais planas que as determinadas e fornecidas pelo fabricante MTS (círculo azul), figuras 5.31 e 5.32.

A figura 5.33 mostra a imagem morfológica de uma impressão realizada com controle de força, $F_{\max} = 100\text{mN}$ ($h \sim 900\text{nm}$), em uma amostra de N-LAK33, capturada por microscopia de força atômica.

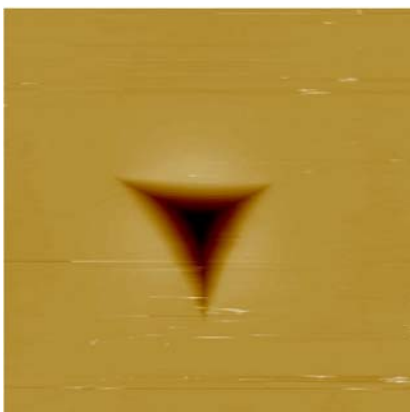


FIGURA 5.33 - Imagem topográfica, via MFA, da impressão realizada na amostra N-LAK33, $F_{\max} = 100\text{mN}$ (XP/MTS). Varredura = $12\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$, escala em Z = 1000nm .

Uma análise geral quanto ao estudo do N-LAK33 mostrou que ele apresentou um bom comportamento em relação à maioria dos critérios necessários para um material de referência a ser certificado para o ensaio de penetração instrumentada (EPI), ou seja:

- facilidade em se obter acabamento superficial em nível nanométrico – conseqüentemente alta homogeneidade superficial.
- baixa não-uniformidade de dureza e de módulo elástico – baixo desvio padrão.
- inexistência de empilhamento superficial (h_p/h_{\max} e imagens MFA) - fenômeno prejudicial à determinação dos valores corretos de dureza e módulo elástico, bem como da deflexão elástica do equipamento e da função de área do penetrador.
- surgimento de trincas apenas após a aplicação das forças mais altas utilizadas neste trabalho, $F_{\max} \sim 500\text{mN}$ ($h \sim 2000\text{nm}$), figura 5.34.

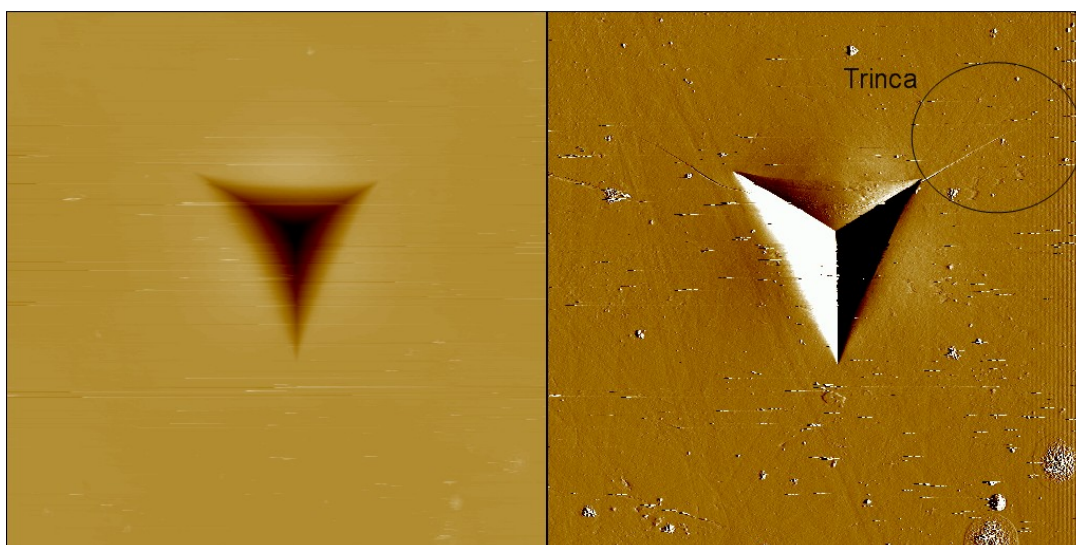


FIGURA 5.34 – Imagem de MFA do material N-LAK33, $F_{\max} = 500\text{mN}$ ($h \sim 2000\text{nm}$) (XP/MTS), varredura = $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$, escala em Z = 2500nm . Imagem à esquerda: topográfica. Imagem à direita: deflexão da sonda.

Além disso, a amostra N-LAK33 juntamente com o SiO_2 e o BK7 forneceu a função que melhor descreveu os desvios geométricos da ponta do penetrador, bem como valores mais homogêneos de dureza e de módulo elástico se comparado com os demais materiais estudados, como se verá a seguir, fornecendo conseqüentemente dados mais confiáveis.

Nas figuras 5.35 e 5.36 podem-se ver imagens de MFA onde desde baixas forças, $F_{\max} = 20\text{mN}$ ($h \sim 400\text{nm}$) até forças mais altas, $F_{\max} = 200\text{mN}$ ($h \sim 1300\text{nm}$), a morfologia das impressões no N-LAK33 foi homogênea, sem trincas, empilhamentos superficiais aparentes ou outro aspecto que pudesse influenciar na determinação de H e de E .

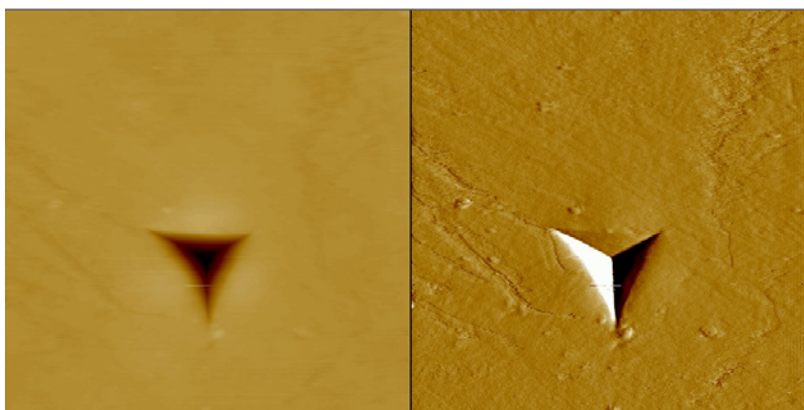


FIGURA 5.35 – Imagem de MFA da amostra N-LAK33, $F_{\max} = 20\text{mN}$ ($h \sim 390\text{nm}$) (XP/MTS), varredura = $7\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$, escala em Z = 400nm . Imagem à esquerda: topográfica. Imagem à direita: deflexão da sonda.

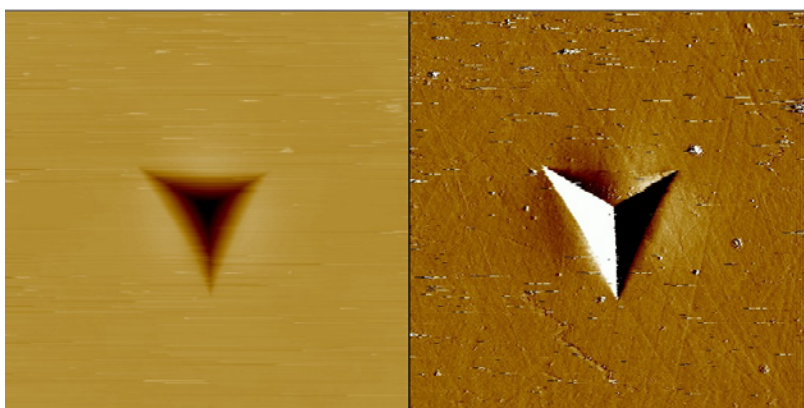


FIGURA 5.36 – Imagem de MFA da amostra N-LAK33, $F_{\max} = 200\text{mN}$ ($h \sim 1300\text{nm}$) (XP/MTS), varredura = $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$, escala em Z = 1500nm . Imagem à esquerda: topográfica. Imagem à direita: deflexão da sonda.

5.4.4 Resultados da Safira – XP/MTS

No sentido de se estudar e analisar materiais com altos valores de dureza e de módulo elástico, 25GPa e 425GPa respectivamente, foi selecionada uma amostra de óxido de alumínio monocristalino (Al_2O_3) (EscoProducts Inc., Oak Ridge, NJ, USA). A amostra foi ensaiada tanto no equipamento XP/MTS quanto no equipamento Hysitron/Triboscope.

O valor nominal de dureza foi fornecido pelo fabricante. O valor de nominal do módulo elástico por penetração, 425GPa, considerado neste estudo, foi estabelecido a partir da média da faixa 412GPa a 438GPa determinada por Swadener e Pharr (1999), para a Safira monocristalina com qualquer orientação cristalográfica.

Como se pode ver na figura 5.37, eventos conhecidos como “*pop-in*”, provavelmente devido a trinca, ocorreram em torno de $F \sim 3\text{mN}$ ($h \sim 50\text{nm}$ a 70nm). É interessante observar que antes desses eventos, o material se comportou quase que totalmente elástico, figura 5.38.

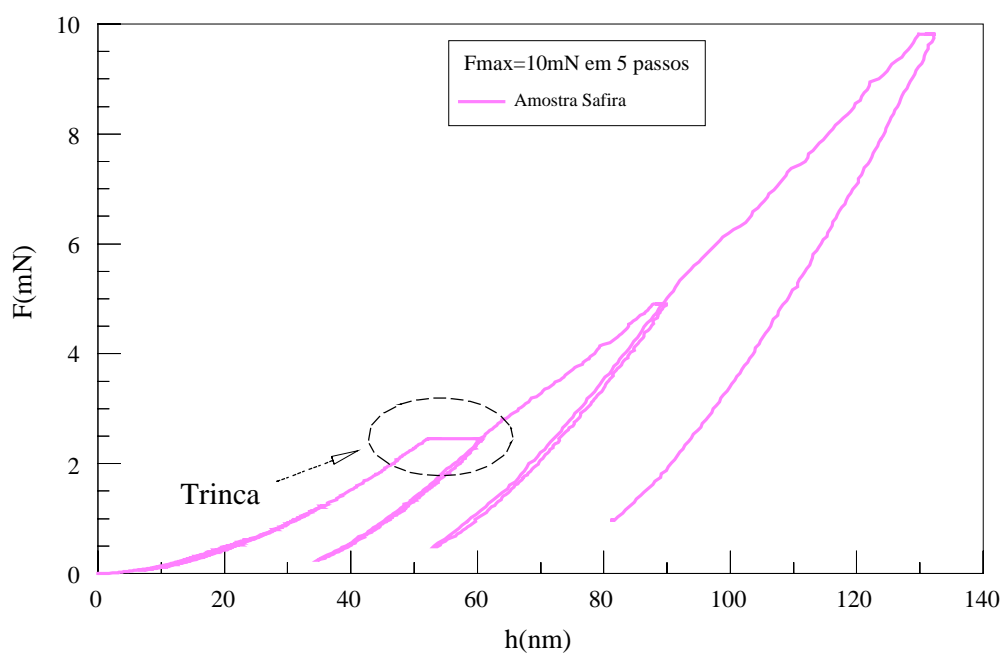


FIGURA 5.37 – Curvas Fxh da Safira a partir do ensaio de penetração instrumentada em 5 passos de força, $F_{\max} = 10\text{mN}$ (XP/MTS).

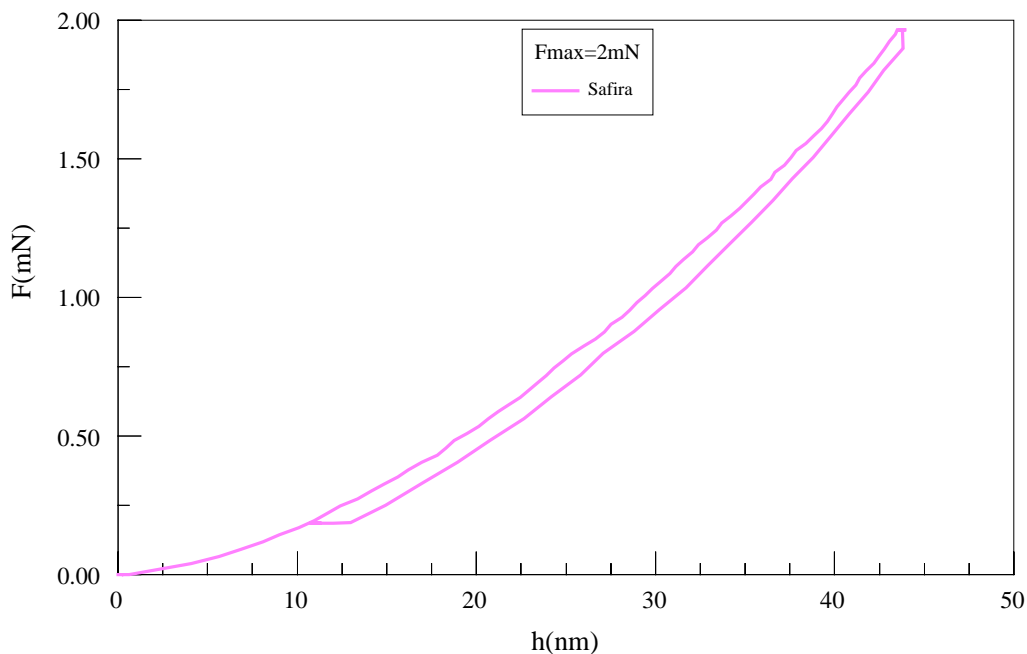


FIGURA 5.38 - Curvas Fxh da Safira, $F_{\max} = 2\text{mN}$ (XP/MTS).

Adicionalmente aos resultados obtidos com controle de força, com $F_{\max} = 2\text{mN}$ e $F_{\max} = 10\text{mN}$, ensaios com $F_{\max} = 3\text{mN}$ também foram realizados, pois, nesta faixa ora a trinca se iniciou antes, ora depois, figura 5.39. Percebe-se, por exemplo, que a curva **b** desta figura foi típica de um ensaio com trinca. Já na curva **a** esta trinca não foi percebida. A tabela V.13 mostra os valores de H e de E correspondentes às curvas **a** e **b** da figura 5.39.

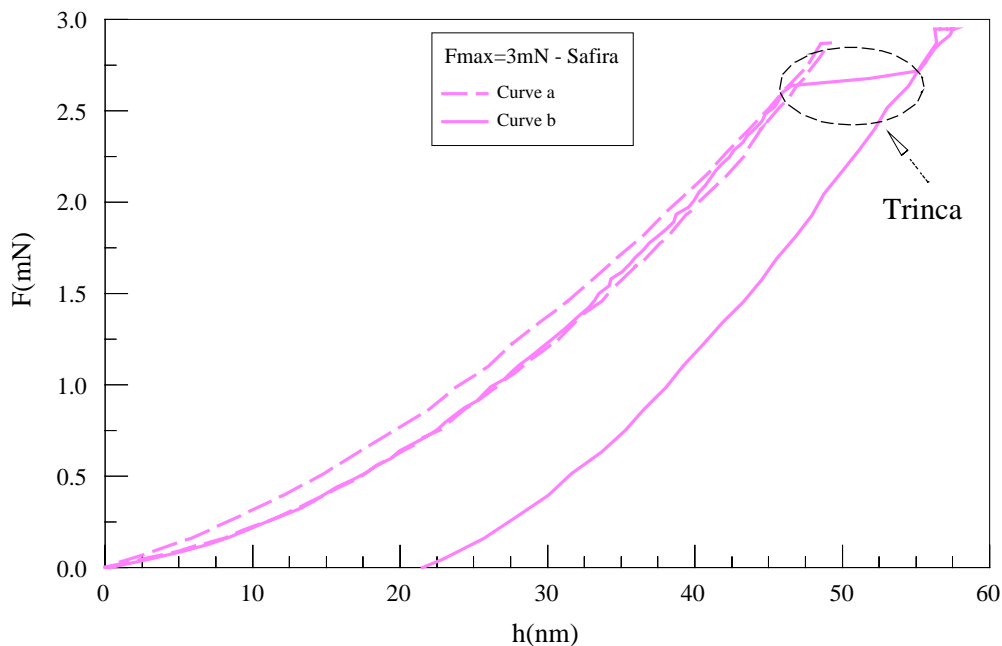


FIGURA 5.39 – Gráfico do ensaio da Safira em $F_{\max} = 3\text{mN}$ (XP/MTS).

Tabela V.13 – Resultados da dureza (H) e do módulo elástico (E) correspondentes às curvas a e b da figura 5.39.

Curva	H (GPa)	E (GPa)
a	97,21	783,31
b	52,51	633,61

A figura 5.40 mostra em destaque novamente o evento que ocorreu em todos os ensaios da amostra Safira acima de $F \sim 3\text{mN}$ ($h \sim 50\text{nm}$ a 70nm), provocando um deslocamento instantâneo em um curtíssimo intervalo de tempo, conforme se vê no gráfico hxt , figura 5.41.

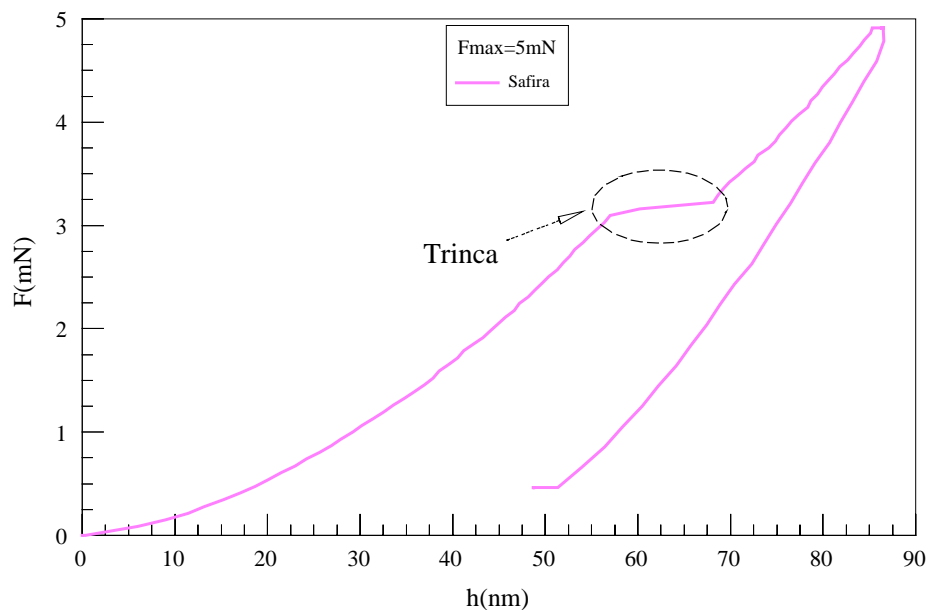


FIGURA 5.40 – Curva $F \times h$ da Safira, mostrando o evento ocorrido em $F \sim 3\text{mN}$ ($h \sim 50\text{nm}$ a 70nm), durante a aplicação da força, $F_{\text{max}} = 5\text{mN}$ (XP/MTS).

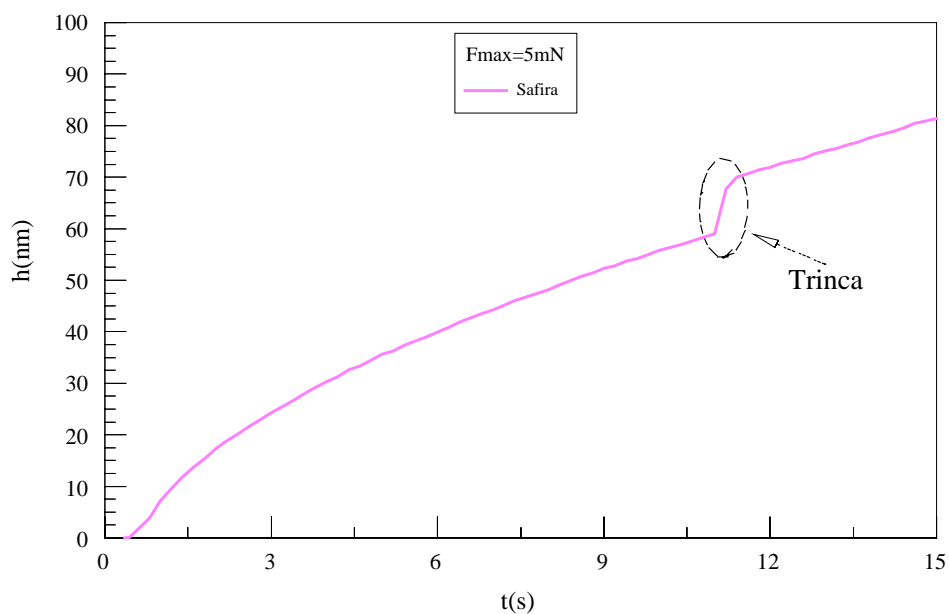


FIGURA 5.41 – Evento ocorrido durante o ensaio na amostra Safira, a partir de uma deformação instantânea, provavelmente devido a ocorrência de trincas entre $h \sim 50\text{nm}$ e 70nm , $F_{\text{max}} = 5\text{mN}$ (XP/MTS).

A título de ilustração foram realizados ensaios em outro material, desta vez em Silício monocristalino. Este material é um exemplo interessante de se mostrar, pois, é possível também visualizar com clareza eventos de ocorrência instantânea na curva Fxh durante o ensaio de penetração instrumentada. Entretanto a diferença com a Safira é que este evento é do tipo “*pop-out*”, durante a remoção da força. A causa deste evento normalmente é devido à uma mudança de fase induzida pela pressão relativa à recuperação elástica, e não devido a ocorrência de uma trinca, figura 5.42.

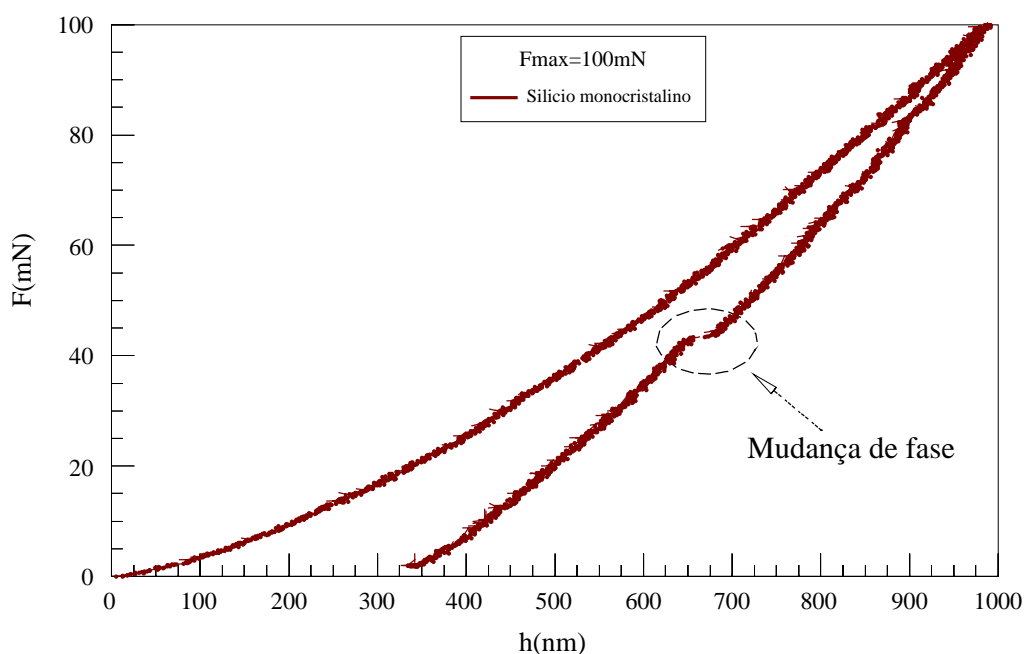


FIGURA 5.42– Curva Fxh do Silício, mostrando a mudança de fase durante a remoção da força entre $h \sim 630\text{nm}$ e 680nm , $F_{\text{max}} = 100\text{mN}$ (Shimadzu DUH-W201S).

5.4.5 Resultados da Safira – Hysitron/Triboscope

A amostra Safira ensaiada com o equipamento Hysitron/TriboSsope apresentou também o mesmo comportamento dos resultados obtidos no XP/MTS, ou seja, trincas iniciais “*pop-ins*” em $F \sim 3\text{mN}$ ($h \sim 50\text{nm}$ a 70nm), independente das taxas de forças ou

deslocamento, ou do número de passos utilizados nos ensaios, figuras 5.43. No entanto, com o sistema Hysitron/Triboscope, foi possível capturar a imagem de cada ensaio e suas correspondentes trincas, separadamente, figura 5.44.

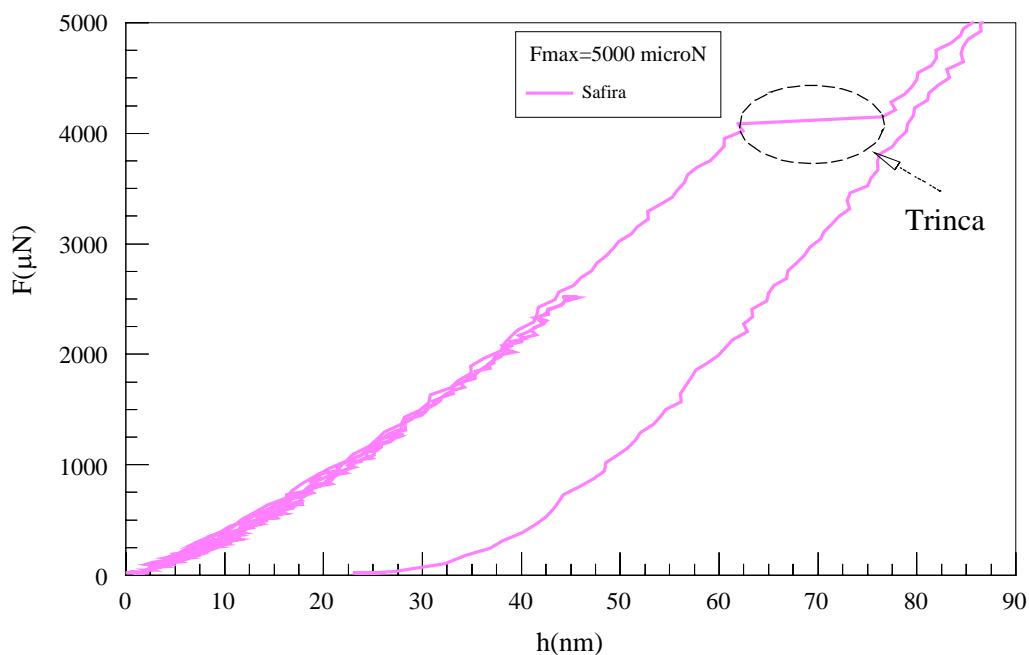


FIGURA 5.43 – Gráfico do EPI, com 5 passos de força, mostrando a trinca “pop-in” gerada na Safira em $F \sim 3000\mu\text{N}$ ($h \sim 50\text{nm}$ a 70nm), $F_{\text{max}} = 5000\mu\text{N}$ (Hysitron/Triboscope).

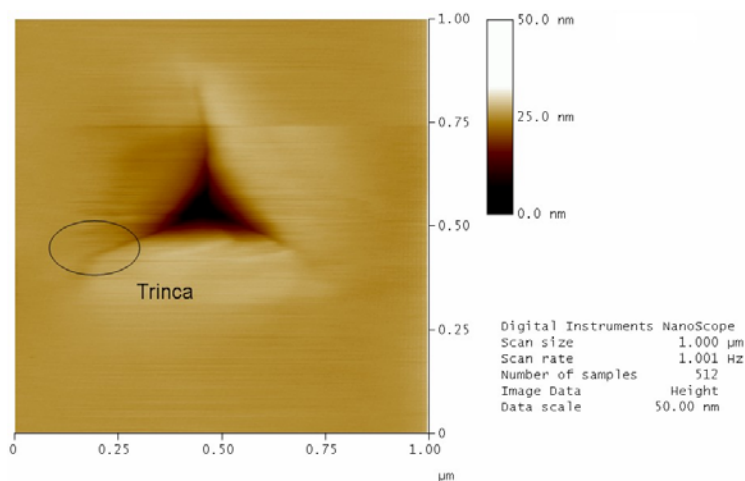


FIGURA 5.44 – Imagem topográfica de MFA da Safira, $F_{\text{max}} = 5000\mu\text{N}$ ($h \sim 90\text{nm}$) (Hysitron/Triboscope).

Apesar do evento mostrado na figura 5.44, no geral, a Safira, ensaiada via medição contínua da rigidez com $h_{\max} = 1000\text{nm}$, comportou-se de modo homogêneo após o surgimento da trinca, figuras 5.45 e 5.46. Além disso, similarmente às análises anteriores, pode-se perceber que, se a porção inicial da curva até $h \sim 70\text{nm}$ for descartada, haverá também um declínio da curva, provavelmente devido também aos fenômenos já citados, relativos ao ETI e/ou às considerações feitas para a determinação da função que descreve a geometria do penetrador.

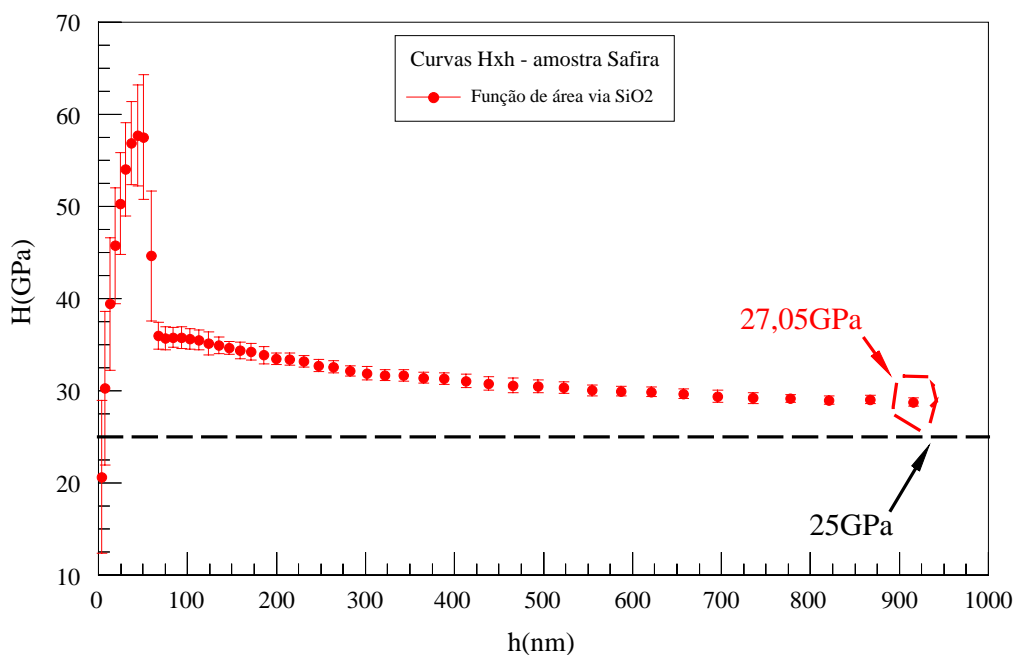


FIGURA 5.45 – Curva Hxh da amostra Safira, considerando-se o candidato a material de referência SiO₂, $h_{\max} = 1000\text{nm}$ (XP/MTS).

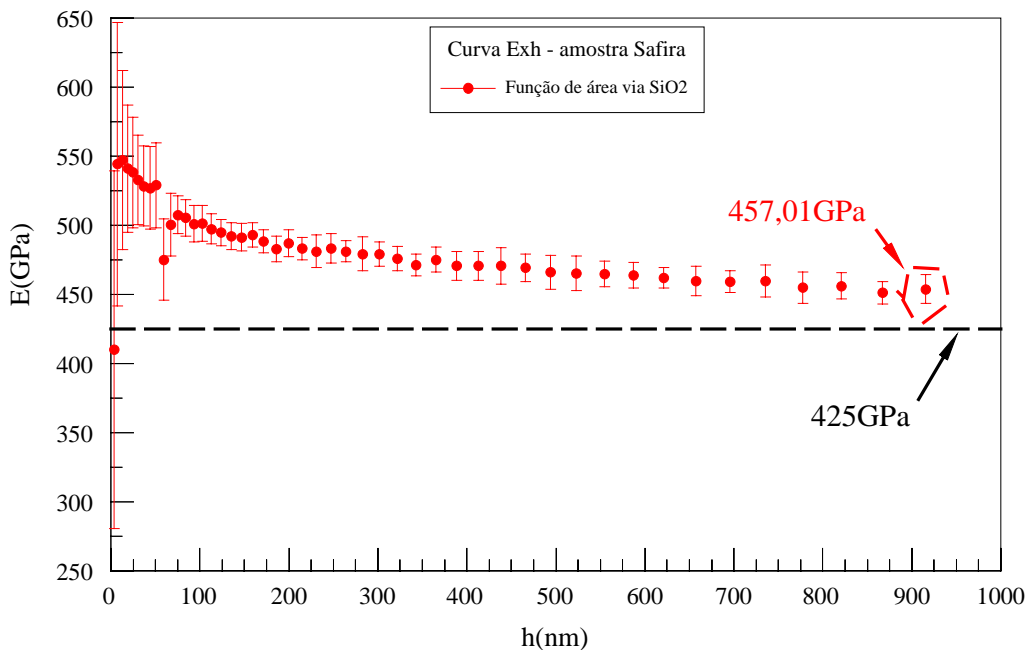


FIGURA 5.46 – Curva *Exh* da amostra Safira, considerando-se o candidato a material de referência SiO_2 , $h_{\text{max}} = 1000\text{nm}$ (XP/MTS).

Portanto, assim como os resultados do SiO_2 , do BK7 e do N-LAK33, os valores obtidos para a dureza e para o módulo elástico foram próximos aos valores nominais, neste caso, relatados na literatura, 25GPa e 425GPa respectivamente (Swadener e Pharr, 1999), tabela V.14.

Tabela V.14 - Resultados de H e de E para a amostra Safira considerando-se a correção de área por meio do material candidato a referência SiO_2 , $h_{\text{max}} = 1000\text{nm}$ (XP/MTS).

	Safira c/ $A_p(h_c)$ - SiO_2	
	H(GPa)	E(GPa)
Média (GPa)	27,05	457,01
Desvio Padrão (GPa)	0,50	7,53
CV(%)	1,84	0,97

Importante citar que, a Safira, o Corning 8363 e o SF66 só foram analisados com o material candidato à referência SiO_2 . Entretanto, pode-se pressupor que os demais materiais (BK7 e N-LAK33) exerceriam influência semelhante ao SiO_2 em termos do desempenho do sistema de medição de dureza e de módulo elástico para as amostras Safira, Corning 8363 e SF66, pois, os materiais anteriormente estudados (SiO_2 , BK7 e N-LAK33), apresentaram comportamentos de materiais homogêneos e com bastante semelhança entre eles, principalmente na determinação da função de área e da deflexão elástica da estrutura do equipamento.

5.4.6 Resultados do Corning 8363 – XP/MTS

O Corning 8363 é um vidro ótico e é considerado um vidro extra denso (Haller, 2004). O estudo da amostra Corning 8363 teve como propósito a avaliação de um material com baixos valores de dureza e de módulo de elasticidade. Sua curva típica Fxh é dada na figura 5.47 ensaiada com controle de força com $F_{\max} = 20\text{mN}$.

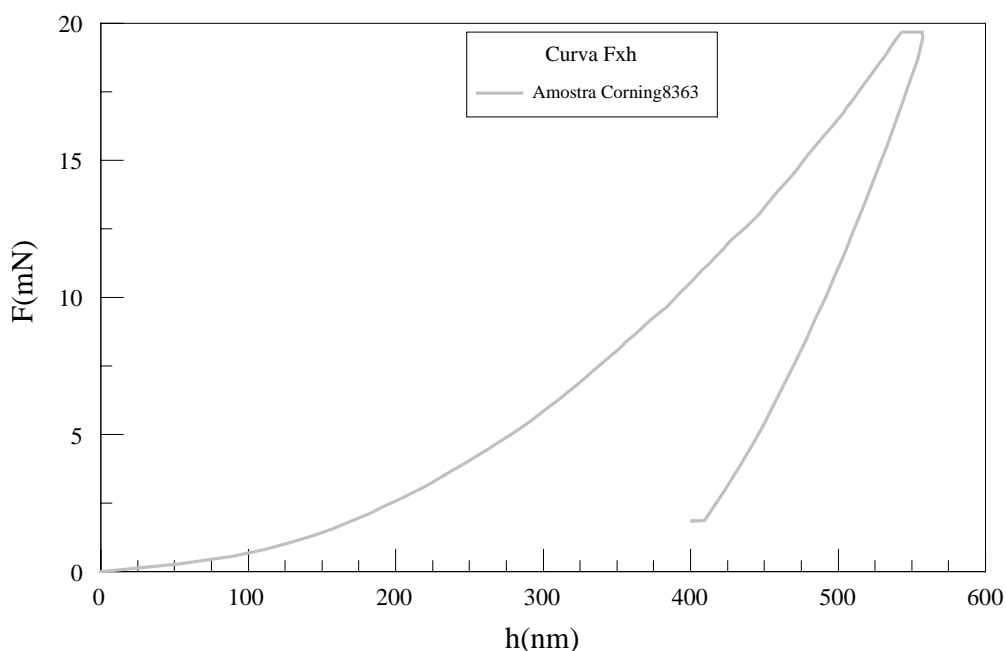


FIGURA 5.47 – Curva Fxh da amostra Corning 8363, $F_{\max} = 20\text{mN}$ (XP/MTS).

As análises dos ensaios da amostra Corning 8363 mostraram que, mesmo tendo baixa rugosidade superficial ($R_a = 2,50\text{nm}$), tabela V.5, ocorreu um empilhamento indesejável nas bordas da superfície da impressão, desde a aplicação de forças muito baixas, $F_{\text{max}} = 1\text{mN}$ ($h \sim 150\text{nm}$), figura 5.48.

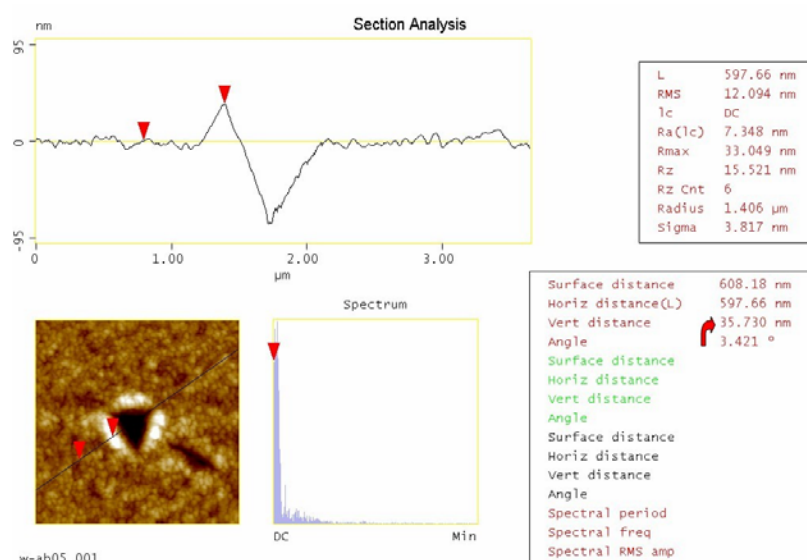


FIGURA 5.48 – Empilhamento superficial (região mais clara da imagem) igual a 35,73nm, ocorrido na amostra Corning 8363, $F_{\text{max}} = 1\text{mN}$ (XP/MTS). Varredura = $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$, escala em Z = 300nm.

Além do empilhamento superficial, a amostra Corning 8363 forneceu curvas H_xh e E_xh com comportamento diferente daquele esperado para materiais candidatos à referência para o ensaio de penetração instrumentada utilizando o equipamento XP/MTS com o método da medição contínua da rigidez (MCR) com $h_{\text{max}} = 2000\text{nm}$. Sua característica foi de curvas H_xh e E_xh crescentes à medida que a profundidade de penetração aumentava até chegar a um patamar de 900nm para a dureza, obtendo, por exemplo, um desvio padrão em relação ao valor determinado neste estudo de 41% em $h = 200\text{nm}$, figura 5.49, e um patamar de 300nm para o módulo de elasticidade, figura 5.50.

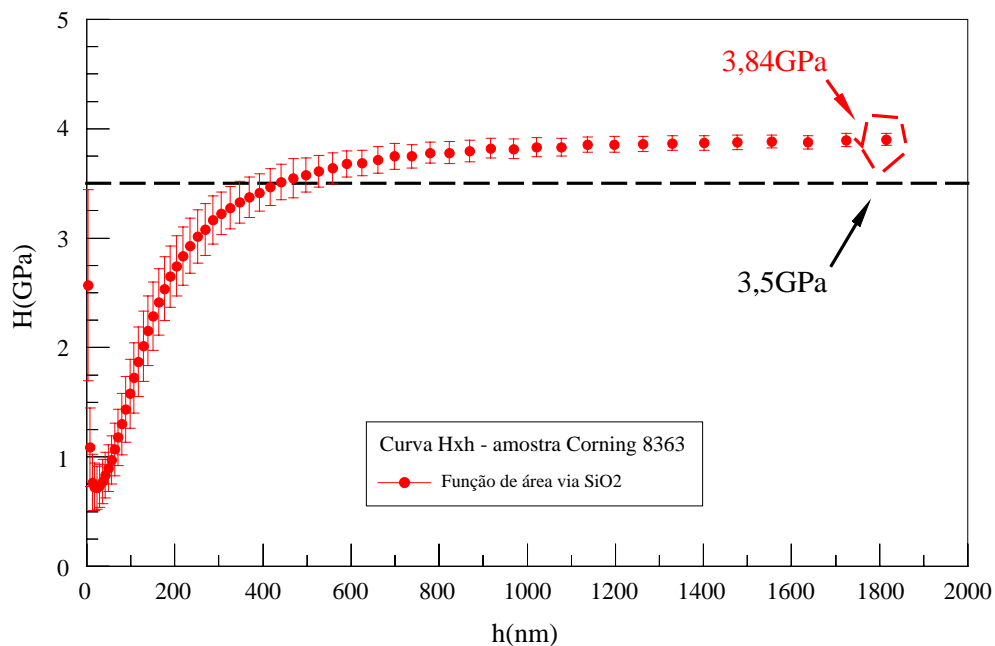


FIGURA 5.49 – Curva Hxh da amostra Corning 8363, considerando-se o candidato a material de referência SiO_2 , $h_{\text{max}} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).

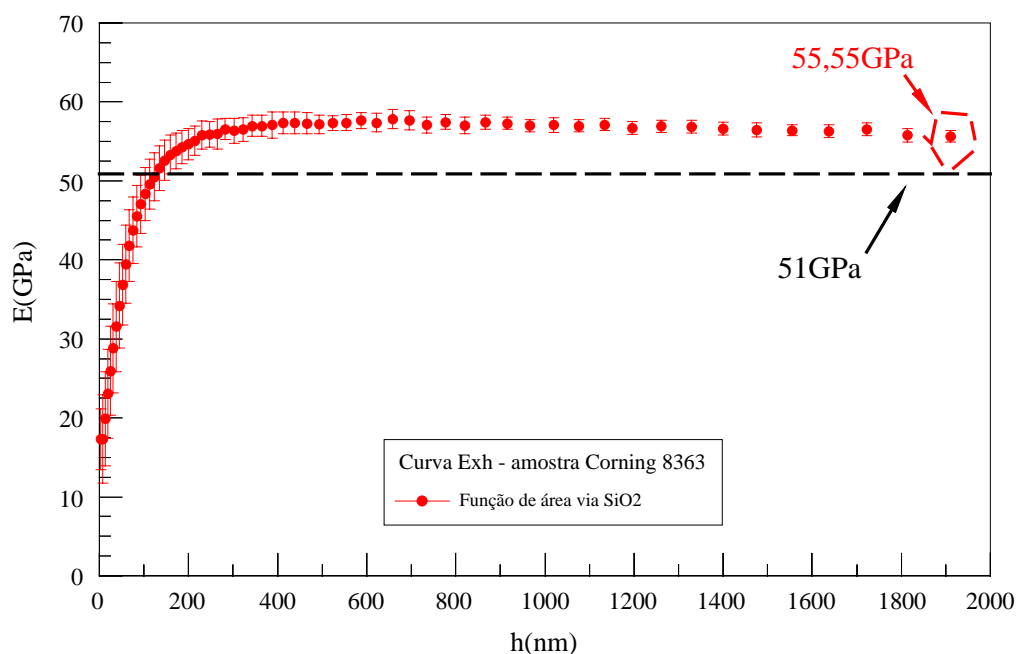


FIGURA 5.50 – Curva Exh da amostra Corning 8363, considerando-se o candidato a material de referência SiO_2 , $h_{\text{max}} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).

É importante salientar que este comportamento é dito inesperado, principalmente quando comparado com outros materiais estudados (SiO_2 , BK7, N-LAK33 e Safira) que obtiveram boas respostas quanto à verificação do desempenho equipamento na determinação de H e de E .

Além disso, Swadener e Pharr (2002) disseram que em um EPI com penetradores piramidais, a dureza medida usualmente diminui com o aumento da profundidade de penetração devido ao efeito do tamanho da impressão. No entanto, os resultados finais de dureza e de módulo elástico foram próximos dos valores nominais fornecidos pelo fabricante, 3,5GPa e 51GPa respectivamente, tabela V.15.

Tabela V.15 - Resultados de H e de E para a amostra Corning 8363 considerando-se a correção de área por meio do material candidato a referência SiO_2 , $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).

	Corning 8363 c/ $A_p(h_c)$ - SiO_2	
	H(GPa)	E(GPa)
Média (GPa)	3,84	55,55
Desvio Padrão (GPa)	0,043	0,44
CV(%)	1,11	0,79

5.4.7 Resultados do SF66 – XP/MTS

Adicionalmente aos cinco primeiros vidros óxidos estudados, um outro foi adicionado na pesquisa, o silicato de vidro SF66 (Schott Glaswerke, Mainz, Germany), que possui alta densidade ($6,03\text{g/cm}^3$) e baixa dureza e módulo elástico, 3,5GPa e 51GPa, respectivamente. Sua curva Fxh típica é mostrada na figura 5.51, ensaiada com controle de força com $F_{\max} = 20\text{mN}$.

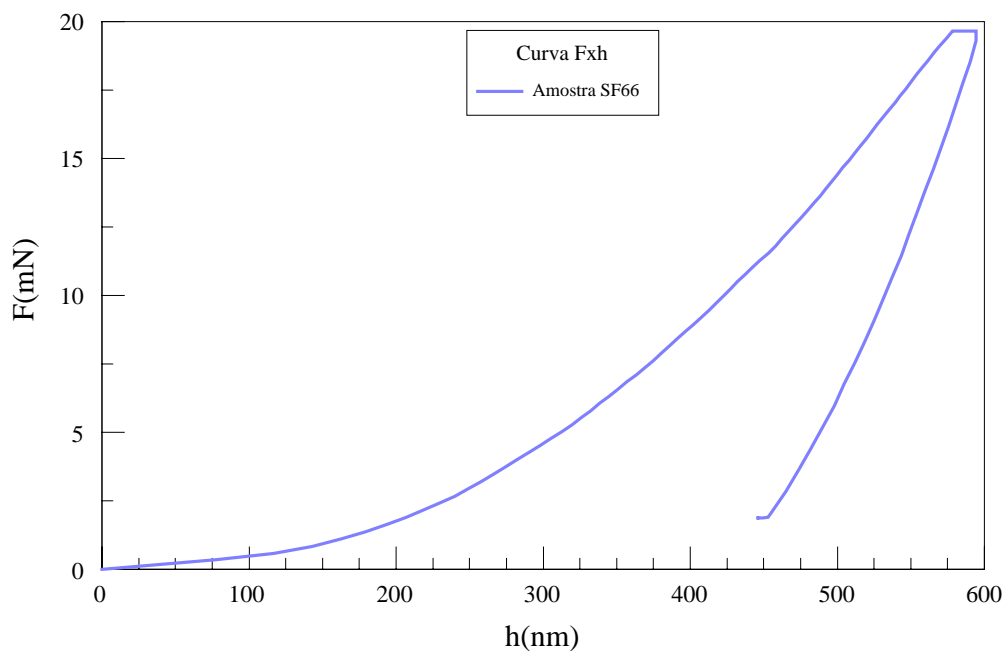


FIGURA 5.51 – Curva Fxh da amostra SF66, $F_{\max} = 20\text{mN}$ (XP/MTS).

A curva das figuras 5.52 e 5.53 mostram que a amostra SF66 se comportou de forma semelhante ao material Corning 8363, ou seja, um crescimento não esperado no início da curva Hxh até $h \sim 1200\text{nm}$, obtendo, por exemplo, um desvio padrão em relação ao valor determinado neste estudo de 70% em $h = 200\text{nm}$, e da curva Exh até $h \sim 500\text{nm}$ ao invés da esperada curva plana ou decrescente para os materiais onde o efeito do tamanho da impressão (ETI), é percebido com maior facilidade. É possível inferir que, para ambos os casos, os vidros óxidos de alta porosidade e baixo módulo de elasticidade (Corning 8363 e SF66) não forneceram bons dados relativos ao desempenho do equipamento na determinação das propriedades mecânicas H e E quando da análise dos resultados na faixa nanométrica e início da faixa micrométrica.

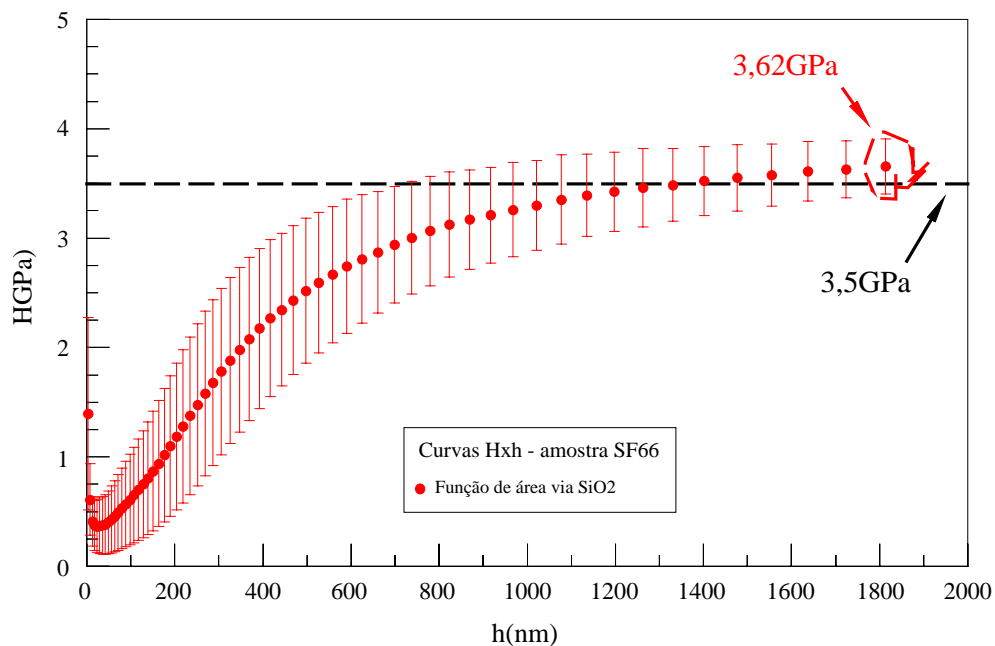


FIGURA 5.52 – Curva Hxh da amostra SF66, considerando-se o candidato a material de referência SiO₂, $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).

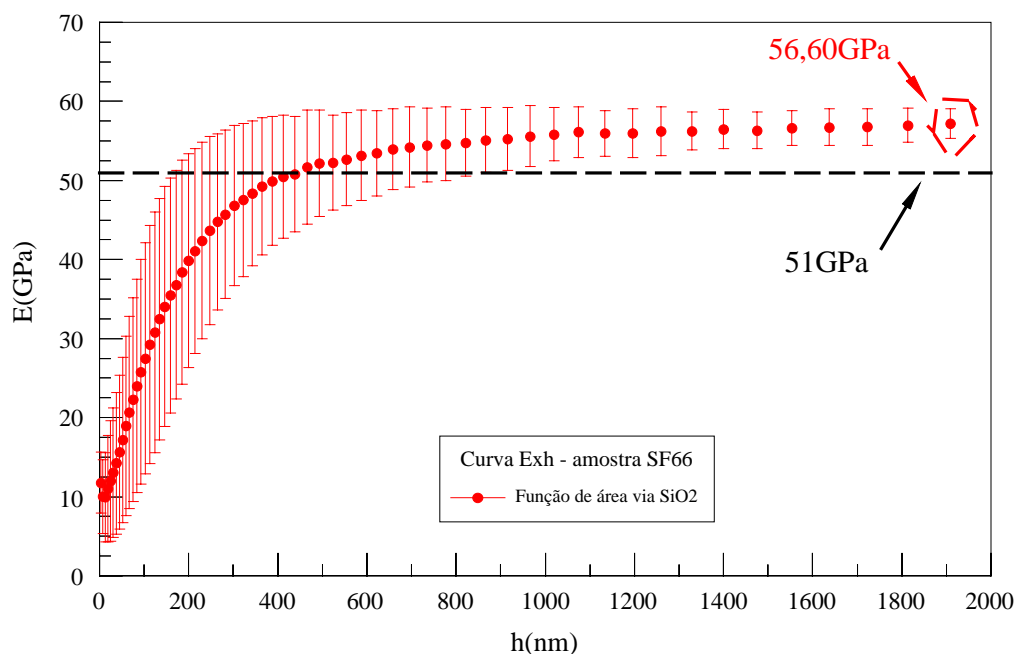


FIGURA 5.53 – Curva Exh da amostra SF66, considerando-se o candidato a material de referência SiO₂, $h_{\max} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).

A amostra SF66, além de ter apresentado baixa homogeneidade superficial ($R_a = 10,75\text{nm}$), tabela V.5, apesar do baixo desvio padrão em $h_{\text{max}} = 2000\text{nm}$ ($F \sim 500\text{mN}$) dos resultados de H e de E dados na tabela V.16, mostrou também um indesejável empilhamento superficial, mesmo com a aplicação de baixas forças, similar à amostra Corning 8363, figura 5.54. Estas características podem ser suficientes para descartá-la, juntamente com a amostra Corning 8363 para o propósito de se tornarem candidatos a materiais de referência para o ensaio de penetração instrumentada nas faixas micro e, principalmente, nanométrica. Os valores das taxas h_p/h_{max} para ambos materiais, tabela V.6, corroboram esta justificativa pois, conforme Bolshakov e Pharr (1998), valores maiores ou próximos a 0,7 podem causar sérias influências na determinação da área verdadeira de contato do penetrador com a amostra e conseqüentemente na determinação de H e de E , caso este fenômeno não seja mensurado e corrigido juntos aos valores do deslocamento adotado.

Tabela V.16 - Resultados de H e de E para a amostra SF66 considerando-se a correção de área por meio do material candidato a referência SiO_2 , $h_{\text{max}} = 2000\text{nm}$ (XP/MTS).

	SF66 c/ $A_p(h_c)$ - SiO_2	
	H(GPa)	E(GPa)
Média (GPa)	3,62	56,60
Desvio Padrão (GPa)	0,21	1,83
CV(%)	5,71	3,23

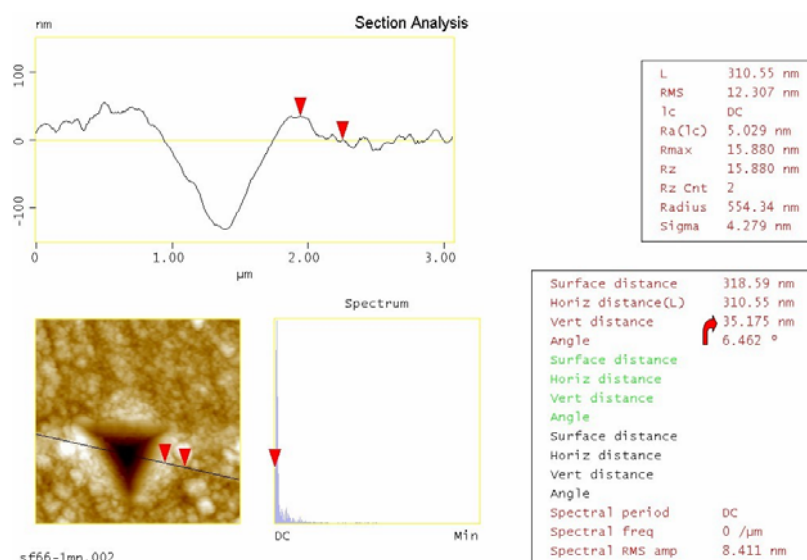


FIGURA 5.54 – Empilhamento superficial (parte clara da imagem) igual a 35,18nm, ocorrido na amostra de vidro SF66, $F_{\max} = 1\text{mN}$ (XP/MTS), varredura = $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$, escala em Z = 300nm.

5.5 Comparações entre os Resultados Obtidos pelos Equipamentos Nanoindenter XP/MTS e Ultra-micro Durômetro DUH-W201S/Shimadzu

Como não houve tempo hábil para se realizar todas as considerações pretendidas no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do *National Institute of Standards and Technology (NIST/USA)*, utilizando-se o software TestWorks4 (TW4), dedicado ao equipamento Nanoindenter XP/MTS, em conjunto com o Software ANALYST, as análises das amostras Safira, SF66 e Corning 8363 só foram calculadas com a função de área determinada pelo material de referência SiO_2 e não pelos materiais N-LAK33, BK7, Safira, SF66 e Corning 8363. O mesmo se diz das amostras SiO_2 , N-LAK33 e BK7 que só foram calculadas considerando-se os materiais de referência SiO_2 , N-LAK33 e BK7 e não pelos materiais Safira, SF66 e Corning 8363.

Em função do exposto, o programa de computador DUREZA (livre licença) desenvolvido por Shuman e Costa (2005) no Setor e Tecnologia Metalúrgica do Cetec/MG, foi utilizado para as considerações faltantes.

Entretanto é importante salientar que, comparando-se os resultados calculados com os programas ANALYST-TW4 e DUREZA, percebe-se que os resultados de H e de E , em geral, foram maiores quando calculados pelo programa DUREZA, bem como os desvios padrão (DP) em relação aos valores nominais fornecidos, tabelas V.17 e V.18.

Tabela V.17 – Comparação entre os programas ANALYST-TW4 e DUREZA, no cálculo de H , com seu respectivo desvio padrão, em relação aos valores nominais fornecidos, ($h_{\max} = 2000\text{nm}$).

Amostra	Valor nominal	Programa ANALYST-TW4		Programa DUREZA	
	H(GPa)	H(GPa)	DP(GPa)	H(GPa)	DP(GPa)
SiO ₂	9,2	9,13	0,76	9,49	3,06
BK7	6,9	7,65	13,77	8,02	13,97
N-LAK33	9,8	9,86	0,61	10,25	4,39
Safira	25	27,05	8,20	26,64	6,09
Corning 8363	3,5	3,84	9,71	3,97	11,84
SF66	3,5	3,62	3,43	3,98	12,06

Tabela V.18 – Comparação entre os programas ANALYST-TW4 e DUREZA, no cálculo de E , com seu respectivo desvio padrão, em relação aos valores nominais fornecidos, ($h_{\max} = 2000\text{nm}$).

Amostra	Valor nominal	Programa ANALYST-TW4		Programa DUREZA	
	E(GPa)	E(GPa)	DP(GPa)	E(GPa)	DP(GPa)
SiO ₂	72	71,51	0,68	76,40	5,76
BK7	82	81,72	0,34	88,75	8,52
N-LAK33	124	124,25	0,20	143,06	13,32
Safira	425	457,01	7,53	464,56	9,31
Corning 8363	51	55,55	8,92	60,78	16,09
SF66	51	56,60	10,98	62,30	18,14

A diferença entre os programas de computador para se calcular a dureza e o módulo elástico, provavelmente reside na consideração que o ANALYST-TW4 faz em relação

ao modelo matemático utilizado para realizar o ajuste por mínimos quadrados na determinação da função de área do penetrador em profundidades mais baixas. Apesar das semelhanças quanto aos perfis iniciais das curvas Hxh e Exh , percebidos por ambos programas (DUREZA e ANALYST-TW4), o ANALYST-TW4 aplica um peso com fator 02 (dois), figura 5.55, que objetiva dar maior ênfase no início da curva $1/\sqrt{A_p(h_c)}xh_c$ que descreve a função de área usada para corrigir os valores de H e de E , diferente do DUREZA que não aplica nenhum peso. Ou seja, o programa DUREZA dessa maneira, diz que a função de área é geral e, portanto, não dá ênfase ou peso em nenhuma parte da curva $1/\sqrt{A_p(h_c)}xh_c$ obtida.

Além disso, para realizar a extrapolação da curva de remoção da força para se determinar h_p , que é usado no cálculo de h_c e conseqüentemente de H e de E , o DUREZA considera a extensão da curva de remoção medida como 100%, diferentemente do ANALYST-TW4, que considera a força máxima como 100%. Para materiais com curvas de remoção de F não-lineares esta última consideração pode ser de grande importância.

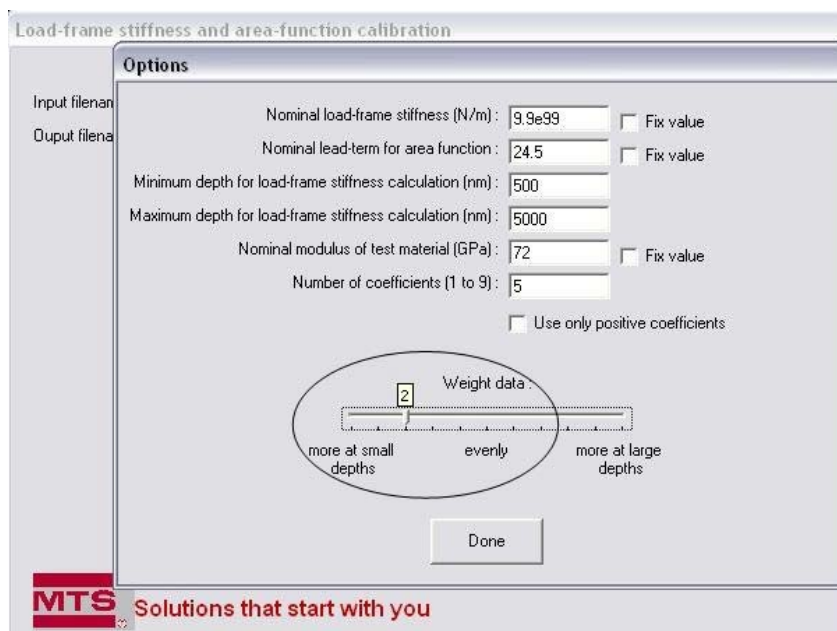


FIGURA 5.55 – Janela do programa ANALYST, mostrando em destaque o peso (2) dado às funções de área calculadas.

Os gráficos das figuras 5.56 e 5.57 mostram uma comparação entre os resultados obtidos para a dureza e o módulo de elasticidade, respectivamente, por ambos programas, considerando-se a mesma função de área referente aos três materiais (SiO_2 , N-LAK33 e BK7). Pode-se perceber, no entanto que, a tendência que se observou com a inclinação das curvas obtidas com o DUREZA foi a mesma do ANALYST-TW4.

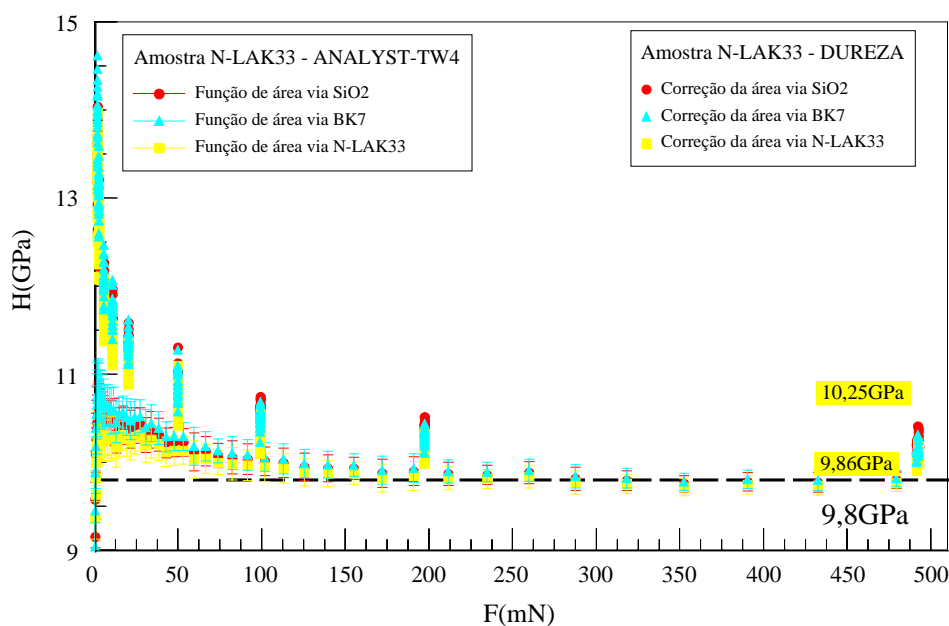


FIGURA 5.56 – Gráfico comparativo $H \times F$ entre os programas ANALYST-TW4 e DUREZA, a partir do EPI usando o equipamento XP/MTS na amostra N-LAK33, após correção por meio de três materiais distintos ($F_{\max} = 500\text{mN}$).

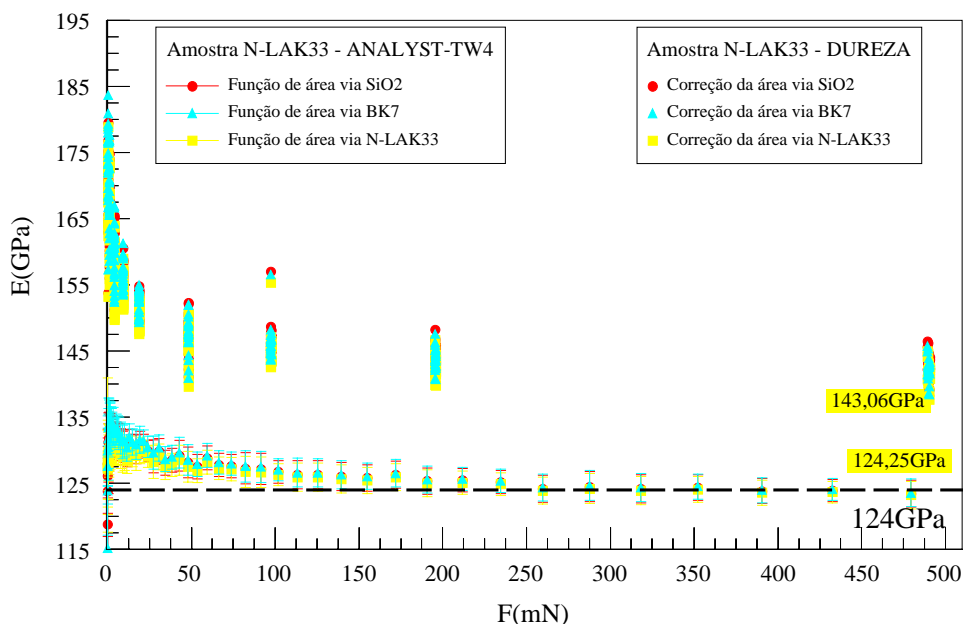


FIGURA 5.57 – Gráfico comparativo ExF entre os programas ANALYST-TW4 e DUREZA, a partir do EPI usando o equipamento XP/MTS na amostra N-LAK33, após correção por meio de três materiais distintos ($F_{\max} = 500\text{mN}$).

A partir dessa comprovação pôde-se fazer algumas considerações para os resultados obtidos considerando-se todas as funções de área previamente calculadas com o programa ANALYST-TestWorks4, utilizando-se o programa DUREZA para calcular a influência da correção de cada material na determinação de H e de E para todas as amostras pesquisadas.

Percebe-se nos gráficos das figuras 5.58 e 5.59, que a despeito das diferenças entre os programas, os materiais candidatos à referência SiO_2 , BK7, N-LAK33 e Safira forneceram curvas Hxh e Exh semelhantes entre si. Já a função de área fornecida pelos materiais candidatos à referência Corning 8363 (estrela cinza) e SF66 (hexágono azul) forneceram curvas bem acima dos quatro materiais anteriormente citados, e bem distante dos valores nominais fornecidos, inclusive acima dos valores apresentados sem correção relativa à função de área ideal para o penetrador Berkovich (asterisco verde), principalmente os valores corrigidos pelo material SF66.

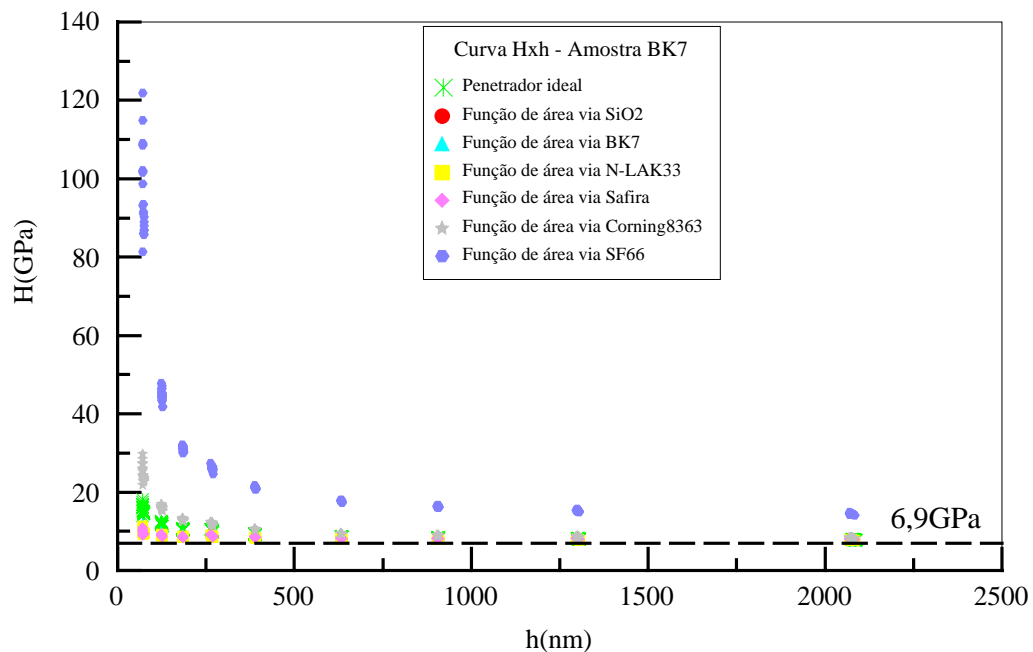


FIGURA 5.58 – Curva Hxh a partir do EPI usando o equipamento XP/MTS na amostra BK7 ($h_{\max} = 2000\text{nm}$), determinada por meio do programa DUREZA, sem correção (penetrador ideal) e com a função de área dos seis materiais candidatos à referência determinada pelo programa ANALYST-TW4.

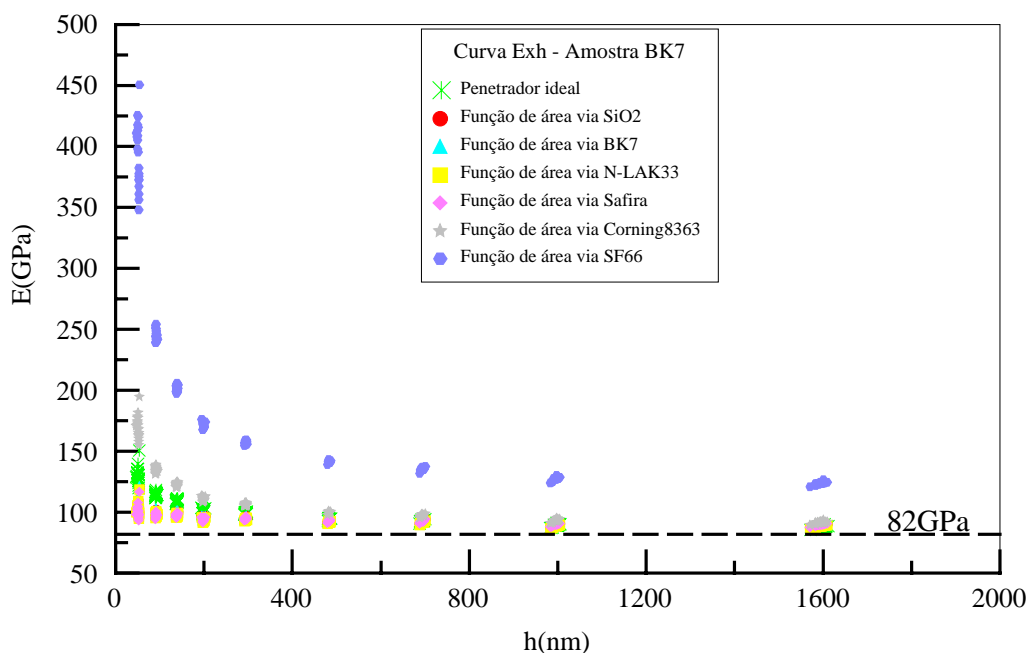


FIGURA 5.59 – Curva *Exh* a partir do EPI usando o equipamento XP/MTS na amostra BK7 ($h_{\max} = 2000\text{nm}$), determinada por meio do programa DUREZA, sem correção (penetrador ideal) e com a função de área dos seis materiais candidatos à referência determinada pelo programa ANALYST-TW4.

As figuras 5.58 e 5.59 mostram, portanto, exemplos relativos aos ensaios de penetração instrumentada realizados na amostra BK7, via equipamento XP/MTS, com função de área determinada via ANALYST-TW4, mas com gráfico construído via DUREZA. Vale ressaltar que a estrutura dos gráficos para as outras cinco amostras estudadas seguiu a mesma filosofia destes dois gráficos apresentados.

Os resultados dos ensaios realizados no equipamento Shimadzu DUH-W201S, com dados calculados via DUREZA, não puderam ser amplamente analisados e comparados. Foram feitos ensaios apenas nas amostras SiO₂, N-LAK33 e SF66. A determinação da função da área do penetrador e da deflexão elástica do equipamento foi analisada por meio de três materiais candidatos a referência apenas (SiO₂, N-LAK33 e SF66). Acrescenta-se ainda que, os cálculos de $A_p(h_c)$ e C_f não se convergiram quando da

utilização dos dados fornecidos pelo material SF66. Entretanto, percebe-se que a curva da figura 5.60, com correções feitas pelos materiais SiO_2 e N-LAK33, apesar da diferença dos valores absolutos em relação aos valores nominais, seguiram a mesma tendência dos casos anteriores. Ou seja, boa linearidade das curvas via SiO_2 e N-LAK33, diferentemente do penetrador ideal (asterisco verde), sendo que os valores corrigidos pelo N-LAK33 (quadrado amarelo) foram ligeiramente menores.

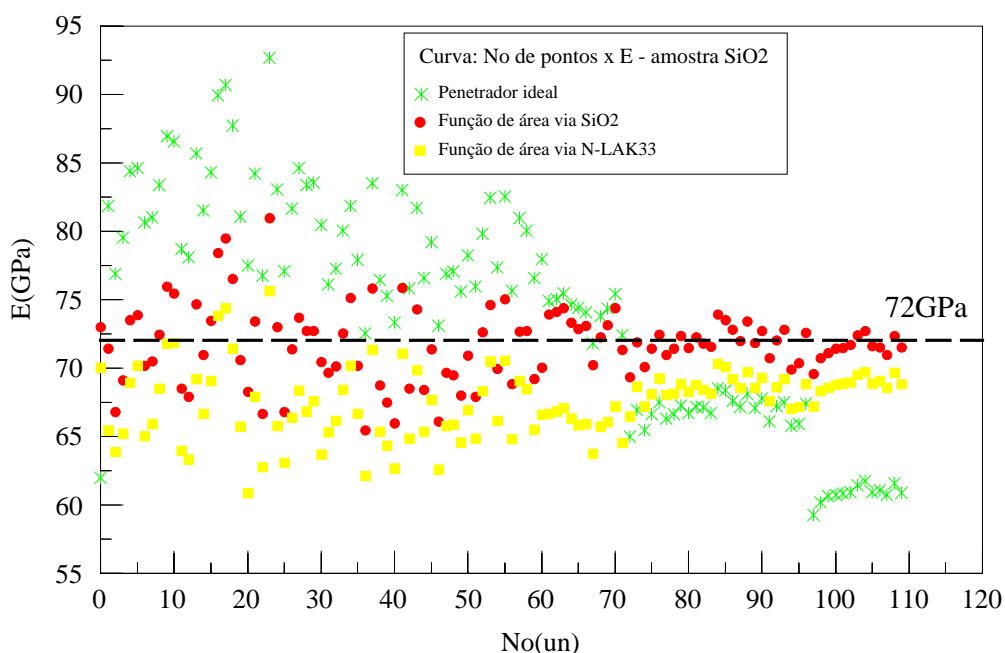


FIGURA 5.60 – Curva do número de pontos medidos (No(un)) versus módulo elástico, a partir do EPI usando o equipamento DUH-W201S na amostra SiO_2 ($F_{\max} = 500\text{mN}$), sem correção (penetrador ideal), com correção via SiO_2 e via N-LAK33, por meio do programa DUREZA.

5.6 Critérios para escolha de materiais a serem certificados como padrão referência para as medidas de micro e nanodureza por penetração instrumentada.

A tabela V.19 apresenta os principais critérios que são necessários para a escolha de um material para ser um potencial candidato a padrão de referência a ser certificado para as medidas de penetração instrumentada nas faixas micro e nanométricas. Nesta tabela estão relacionados também os materiais utilizados neste estudo e suas respectivas análises quanto ao enquadramento em cada critério.

Tabela V.19 – Critérios para escolha dos materiais a serem candidatos a padrão de referência para o EPI e o respectivo enquadramento das amostras utilizadas neste estudo.

Critérios para um MRC	SiO ₂		BK7		N-LAK33		Safira		Corning8363		SF66	
	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
Propriedades superficiais homogêneas	X		X		X		X		X		X	
Propriedades mecânicas conhecidas	X		X		X		X		X		X	
Propriedades superficiais e de volume similares	X		X		X		X			X		X
Isotrópico	X		X		X			X	X		X	
Baixíssima rugosidade	X		X		X		X			X		X
Sem oxidação	X		X		X		X		X		X	
Sem dependência do tempo	X		X		X		X		X		X	
Empilhamento superficial $h_p/h_{max} < 0,7$	X		X		X		X			X		X
Calibração de $A_p(h_c)$	X		X		X		X			X		X
Calibração de C_f	X		X		X		X			X		X

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

Observa-se que os materiais SiO₂, BK7 e N-LAK33 e Safira, com o cálculo de C_f e de $A_p(h_c)$ utilizado neste estudo, forneceram dados mais homogêneos ao longo de toda a extensão das curvas Hxh e Exh comparadas com as curvas dadas pela função de área original do fabricante, que foi determinada a partir de medições em uma Sílica Fundida. A possível causa da diferença entre eles pode ter sido principalmente devido às considerações na determinação da função de área da ponta do penetrador. Os dados originais do fabricante do equipamento XP foram calculados, forçando-se a determinação da função polinomial, que descreve os desvios reais da ponta do penetrador, com apenas valores positivos e apenas três termos, incluindo o termo líder. No presente estudo, deixou-se que a função polinomial fosse obtida tanto com valores positivos quanto negativos e com cinco termos, incluindo o termo líder. A função dessa maneira pôde fornecer valores mais exatos para os desvios da ponta do penetrador.

Os materiais SiO₂, BK7, N-LAK33 e Safira, se mostraram homogêneos, valores mínimos e máximos de força a ser aplicada ou deslocamentos mínimos e máximos a serem alcançados devem ser estabelecidos, visando valores únicos e homogêneos de dureza e módulo elástico após a calibração de C_f e de $A_p(h_c)$, da verificação do desempenho dos EPI e da quantificação das principais fontes de erro do ensaio.

Possivelmente, uma outra faixa de calibração deve ser estabelecida, para fornecer valores de H e de E homogêneos e com valores ainda mais exatos de C_f e de $A_p(h_c)$, ou seja, toda a faixa nanométrica e início da micrométrica. Esta nova faixa deve requerer uma atenção ainda maior, pois, nela encontra-se os maiores desvios geométricos do penetrador com os conseqüentes erros na consideração da função que descreve sua ponta, além das maiores influências do tamanho da impressão e do acabamento superficial das amostras.

Os materiais se apresentaram independentes do tempo de ensaio. O ciclo de ensaio que forneceu o melhor comportamento para os candidatos a material de referência e forneceu os valores mais próximos dos valores fornecidos pelos fabricantes dos

materiais foi aquele de 15 segundos na aplicação da força, 05 segundos durante a manutenção da força de ensaio e 05 segundos na remoção da força até 90% de F_{\max} , independente do equipamento utilizado para a calibração de C_f e de $A_p(h_c)$ e para a verificação do desempenho dos equipamentos.

Os resultados da amostra de SiO_2 foram mais homogêneos que os de BK7, apesar do material SiO_2 ter apresentado eventos superficiais mais cedo que o BK7. Este evento, apesar de prejudicial no que tange à determinação da não-homogeneidade dos materiais parece não ter influenciado nos resultados obtidos.

Também para a Safira, o ciclo de ensaio que forneceu melhores resultados foi o 15s/5s/5s, independente do equipamento utilizado. Analogamente aos comentários sobre o SiO_2 e o BK7, a Safira também se mostrou homogênea. Contudo, é necessário estabelecer valores mínimos e máximos de F e h . Os valores mínimos devem ser descartados por apresentarem abrupta variação no início das curvas $F \times h$, enquanto os valores finais devem ser desconsiderados com o aparecimento de trincas capazes de afetar a homogeneidade do ensaio. Os resultados obtidos para a Safira foram sempre maiores que o valor médio dado na literatura para a dureza e o módulo de elasticidade, mas, outras considerações devem ser feitas, principalmente levando-se em conta que a influência da orientação cristalográfica não foi considerada.

Apesar do evento entre 50nm e 70nm, a amostra Safira comportou-se, no geral, como um bom candidato a material de referência. Ou seja, a partir da análise da curva F/S^2 , e após o evento da trinca, o material comportou-se homogeneamente com curvas planas em todo o intervalo do deslocamento ensaiado.

Os materiais candidatos à referência Corning 8363 e SF66 não apresentaram comportamentos que pudessem selecioná-los como padrão para as medidas de penetração instrumentada para as faixas micro e nanométricas.

Na calibração de C_f , enquanto os quatro materiais SiO₂, BK7, N-LAK33 e Safira obtiveram valores próximos a $(0,01350 \pm 0,003985)\text{nm/mN}$, o Corning 8363 obteve o valor igual a $0,19229\text{nm/mN}$ e o SF66 obteve o valor igual a $0,30660\text{nm/mN}$.

A mesma conclusão pode ser dada com relação à determinação da constante empírica m , que descreve os desvios da geometria da ponta do penetrador. Enquanto os valores determinados pelos materiais SiO₂, BK7, N-LAK33 e Safira se situaram dentro da faixa de 1,2 a 1,6 citada na literatura (Oliver e Pharr, 2004), o valor de m determinado tanto pela amostra Corning 8363 quanto pela amostra SF66 foi igual a 1,9.

Alem disso, as funções de área determinadas a partir dos materiais Corning 8363 e SF66, se mostraram com características diferentes das funções obtidas por meio dos materiais SiO₂, BK7, N-LAK33 e Safira. A maior diferença foi obtida pela amostra SF66, principalmente em relação ao termo líder e ao valor negativo no segundo termo da equação. Este último fato pode implicar em uma função que descreve uma ponta de penetrador com a geometria mais próxima de uma esfera invertida em pequenas profundidades de penetração.

Acrescenta-se ainda que os valores de rugosidade obtidos para os materiais Corning 8363 e SF66 foram superiores aos demais materiais, principalmente quando se comparado com o material N-LAK33 que foi submetido ao mesmo tratamento superficial, seguindo o mesmo procedimento.

Foram detectados empilhamentos superficiais nos materiais Corning 8363 e SF66, tanto a partir de imagens capturadas via MFA quanto a partir da análise da razão h_p/h_{max} , desde a aplicação de forças tão baixas quanto 1mN. A ocorrência deste fenômeno pode ser prejudicial à determinação correta dos valores de H e de E .

A conclusão final é que os materiais SiO₂, BK7, N-LAK33 e Safira, cada um com sua dureza e seu módulo elástico específico, $\sim 9,2\text{GPa}$, $\sim 7,6\text{GPa}$, $\sim 9,8\text{GPa}$ e $\sim 27\text{GPa}$ e, $\sim 72\text{GPa}$, $\sim 82\text{GPa}$, $\sim 124\text{GPa}$ e $\sim 457\text{GPa}$ respectivamente, são fortes candidatos a materiais de referência a serem certificados para os ensaios de penetração instrumentada

nas faixas micro e nanométrica. Isso se deve inicialmente à estabilidade destes materiais quanto a vários critérios necessários para um bom material de referência na determinação da dureza e do módulo de elasticidade, e na calibração da função de área do penetrador e da deflexão elástica da estrutura do equipamento. Entretanto, faz-se necessário um estudo adicional e mais aprofundado sobre a influência do início das trincas e dos empilhamentos superficiais nestes materiais e dos respectivos valores alcançados antes e após a ocorrência de tais eventos.

Evidentemente, para que estes materiais sejam estabelecidos como MRC, é necessário a realização de ensaios fundamentados nas conclusões deste trabalho e a validação internacional pelos potenciais usuários, no sentido de qualificá-los para tal propósito, a partir de um mesmo procedimento para a calibração de C_f e de $A_p(h_c)$ e para a verificação do desempenho dos equipamentos de penetração instrumentada nas faixas micro e nanométricas.

CAPÍTULO 7: CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

Definição de materiais candidatos a padrão referência para a calibração da deflexão elástica da estrutura do equipamento, C_f , e da função de área do penetrador Berkovich, $A_p(h_c)$, nas faixas micro e nanométricas.

Definição de materiais candidatos a padrão de referência para a verificação do desempenho dos equipamentos de penetração instrumentada situados nas faixas baixa, média e alta de dureza e de módulo de elasticidade.

Determinação, a partir de imagens de microscopia de força atômica, da ocorrência de eventos, tais como, trincas e empilhamentos superficiais no material Sílica Fundida (SiO_2), tido como homogêneo, sem trincas e sem empilhamentos superficiais.

Apesar da ocorrência destes eventos, eles não influenciaram significativamente no comportamento deste material perante a calibração da função de área do penetrador Berkovich e da rigidez do equipamento de penetração instrumentada XP/MTS.

A função polinomial que descreve os desvios da ponta do penetrador Berkovich é mais bem definida sem restringir a obtenção dos valores dos termos da equação, positivos ou negativos, e sem fixar o termo líder, quando determinada a partir de medições nos materiais SiO_2 , BK7, N-LAK33 e Safira.

Determinação de trinca no material Safira, sempre na faixa de 50nm a 70nm de deslocamento do penetrador na amostra, equivalente a $F \sim 3\text{mN}$, tanto a partir da curva do ensaio de nanodureza, quanto a partir de imagens de microscopia de força atômica.

CAPÍTULO 8: RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Mapeamento dos principais fatores que podem afetar a exatidão dos resultados das propriedades mecânicas determinadas pelo ensaio de penetração instrumentada nas faixas micro e nanométricas.

Mapeamentos de possíveis materiais a serem certificados como referência nas faixas micro e nanométricas para calibração da função de área do penetrador Berkovich e para a calibração da rigidez do equipamento de penetração instrumentada.

Mapeamentos de possíveis materiais a serem certificados como referência para a verificação do desempenho dos equipamentos de penetração instrumentada nas faixas baixa, média e alta de dureza e de módulo de elasticidade.

Obtenção de maior conhecimento desta nova técnica de determinação de propriedades mecânicas, o ensaio de penetração instrumentada, nas faixas micro e nanométrica.

CAPÍTULO 9: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar estudo visando a calibração de todos os itens do equipamento que afetam os resultados dos valores de micro e nanodureza e de outras propriedades mecânicas determinadas por penetração instrumentada.

Realizar estudo visando a determinação do cálculo da incerteza de medição de todos os itens do ensaio que influenciam a determinação correta dos valores de micro e nanodureza e de outras propriedades mecânicas por penetração instrumentada.

Utilizar os materiais candidatos à referência para o ensaio de penetração instrumentada para calibrar a função de área de penetradores com diferentes geometrias: piramidal de diamante de base quadrada (Vickers), piramidal de base triangular com ângulo entre as faces de 90° (*Cube-corner*), esférico e esferocônico.

Realizar estudos visando a calibração da função de área de penetradores em mais de uma faixa de profundidade de penetração, utilizando-se os materiais candidatos à referência, por meio do método da medição contínua da rigidez.

Realizar estudos visando a determinação dos percentuais relativos à influência do número de termos estabelecidos na função polinomial que descreve a área dos penetradores mais comumente utilizados nos ensaios de penetração instrumentada nas faixas micro e nanométrica.

Realizar estudos para determinação da dureza e do módulo de elasticidade de materiais metálicos e filmes finos em equipamento de penetração instrumentada antes e após a calibração da função de área dos penetradores e da rigidez do equipamento utilizando-se os materiais candidatos a referência estabelecidos neste trabalho.

Analisar os limites aceitáveis de profundidade de penetração com ocorrência de trincas e empilhamento superficial nos quatro materiais candidatos à referência.

Elaborar programa de comparação interlaboratorial nacional e internacional entre detentores e usuários dos equipamentos de penetração instrumentada, visando à qualificação dos materiais candidatos a referência para o ensaio de penetração instrumentada nas faixas micro e nanométricas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR NM 146-1 Materiais metálicos - Dureza Rockwell, Parte 1: Medição de dureza Rockwell (escalas A, B, C, D, E, F, G, H e K) e Rockwell superficial (escalas 15 N, 30 N, 45 N, 15 T, 30 T e 45 T). Rio de Janeiro, 1998. 13p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR NM 187-1 Materiais metálicos - Dureza Brinell, Parte 1: Medição de dureza Brinell. Rio de Janeiro, 1999. 13p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR NM 188-1 Materiais metálicos - Dureza Vickers, Parte 1: Medição de dureza Vickers. Rio de Janeiro, 1999. 101p.
- BATISTA, J. C. A. Promising duplex coatings for tribological application at elevated temperatures. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2001. 156p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica).
- Bell, T. J., Bendeli, A., Field, J. S., Swain, M. V., Thwaite, E. G. The Determination of Surface Plastic and Elastic Properties by Ultra Micro-indentation, *Metrologia*, v.28, p.463-469, 1991/92.
- Bolshakov, A., G. M. Pharr, G. M. Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques. *Journal of Materials Research*, v.13, p1049-1058, 1998.
- COSTA, A. L. M., CASTRO, A. L. R., MACHADO, R. R., VILELA, J. M. C., ANDRADE, M. S. Nanoestrutura e propriedades mecânicas de aços Processados por severa deformação plástica. In: III ENCONTRO DO INSTITUTO DO MILÊNIO DE NANOCIÊNCIAS. Tiradentes, MG, 2004.

- Costa, A. L. M., Reis, A. C. C., Kestens, L., Andrade, M. S. Ultra grain refinement and hardening of IF-steel during accumulative roll-bonding. *Materials Science and Engineering A*, v.406, n.1-2, p.279-285, 2005.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, Berlin. DIN 50359-1 Metallic materials - Universal hardness testing - Part 1: Test method. Berlin, 1997.
- DIETER, G. E. *Mechanical Metallurgy*. SI Metric Edition. Singapore: McGraw Hill Book Company, 1988. 751p.
- Doerner, M. F., Nix, W. D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments, *Journal of Materials Research*, v.1, n.4, p.601-609, 1986.
- ESCO PRODUCTS INC. *Handbook Of Standard And Custom Optical Components*. Oak Ridge, NJ, USA: Esco Products Press, 1998, 59p.
- FISCHER-CRIPPS, A. C. *Nanoindentation*. 1.ed. Ann Arbor: Springer-Verlag New York, Inc, 2002. 197p.
- FISCHER-CRIPPS, A. C. *Introduction to Contact Mechanics*. 1.ed. Ann Arbor: Springer-Verlag New York, Inc, 2000. 243p.
- Göken, M., Kempf, M., Bordenet, M., Vehoff, H. Nanomechanical Characterizations of Metals and Thin Films, *Surface and Interface Analysis*, v.27, p.302-306, 1999.
- Göken, M., Kempf, M. Pop-ins in Nanoindentations - the Initial Yield Point, *Z. Metallkunde* 92, p.1061-1067, 2001.
- Göken, M., Sakidja, R., Nix, W. D., Perepezko, J. H. Microstructural mechanical properties and yield point effects in Mo alloys, *Materials Science and Engineering A*, A319-321, p.902-908, 2001.

Haller, W. "E-mail", Junho de 2004.

Hay, J., Pharr, G. M. Instrumented Indentation Test. *ASM Handbook - Mechanical Testing and Evaluation*. v.8, p231-242, 2002.

Hay, J. C., Bolshakov, A., Pharr, G. M. A Critical Examination of the Fundamental Relations used in the Analysis of Nanoindentation Data. *Journal of Materials Research*, v.14, p. 2296-2305, 1999.

Hay, J., Pharr, G. M. Critical Issues in Measuring the Mechanical Properties of Hard Films on Soft Substrates by Nanoindentation Techniques. *Journal of Materials Research*. v.505, p.65-70, 1998.

HERRMANN, K., HASCHE, K., POHLENZ, F., SEEMANN, R. Development of Calibration Methods for the Nanoindentation Test. In: XVI IMEKO WORLD CONGRESS, 2000, Vienna, Austria. Proceedings of International Measurements Confederation. Vienna: IMEKO'2000, 2000. Topic 5. 6p.

HERRMANN, K., POHLENZ, F., THIELE, K., WÜRZNER, W. Calibration Methods for Universal Hardness Testers. In: HARDMEKO'98, 1998, Beijing, China. Proceedings of International Symposium on Advances in Hardness Measurements. Beijing: IMEKO TC 5, 1998. p.1-6.

Herrmann, K., Würzner, W., Bell, T., Thwaute, E. Results of a CIRP Sponsored International Intercomparison of Ultra-microhardness and Elasticity Measurements, *PTB-Mitteilungen 109*, Germany, Internationale Zusammenarbeit, p.497-504s, 1999.

Hockey B. J., Machado, R. R., Guin, J. P. Nanoindentation Studies on Silicon and MgO, *Journal of Materials Research*, 2005 (em publicação).

HOWLAND, R., BENATAR, L. *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, 1.ed. Santa Barbara,USA: Park Scientific Instruments, 1996. 74p.

HYSITRON INC, Minneapolis. *Hysitron/Triboindenter - Nanomechanical Test Instrument - TI4-01*. 4p.

INMETRO e CNI/Senai. *Quadro geral de unidades de medidas*, Resolução do CONMETRO n°12/1988. 2ª edição, Brasília, 2000, 39p.

INMETRO e CNI/Senai. *Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (VIM)*. 2ª edição, Brasília, 2000. 75p.

INMETRO/DIOPT. *Nanometrologia – Medidas Absolutas de Comprimento em Escala de Sub-Nanometro*. Duque de Caxias/RJ, 2003. 5p (proposta de projeto - publicação interna).

INMETRO/LAFOR. *Apostila do Curso de Metrologia de Dureza - Colégio Estadual Círculo Operário*. 1ª edição, Duque de Caxias/RJ, 1999. 12p (publicação interna).

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Geneva. ISO 14577-1 Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 1: Test method. Geneva, 2002. 25p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Geneva. ISO 14577-2 Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 2: Verification and calibration of testing machines. Geneva, 2002. 21p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Geneva. ISO 14577-3 Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 3: Calibration of reference blocks. Geneva, 2002. 9p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Geneva. ISO FDIS 14577-4 Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 4: Test method for coatings. Geneva, 2002. 17p.

JUNQUEIRA, R. M. R., ANDRADE, M. S., DE CASTRO, A. L. R., MACHADO, R. R. A study of colored interference films on ASTM 304 stainless steel through a combination of instrumented indentation test-atomic force microscopy In: III LATIN AMERICAN SYMPOSIUM ON SCANNING PROBE MICROSCOPY. Ouro Preto, Brasil, 2005. 2p.

Kempf, M., Göken, H., Vehoff, H. Nanohardness measurements for studying mechanical properties of metals, *Applied Physics*, v.A66, p.S843-S846, 1998.

Krell, A., Schädlich, S. Nanoindentation hardness of submicrometer alumina ceramics, *Materials Science and Engineering*, v.A307, p.172-181, 2001

LOW, S. R. *Rockwell Hardness Measurement of Metallic Materials*. 1.ed. Gaithersburg, USA: NIST SP 960-5, 2001. 116p.

Machado, R. R., Pinto, T. B., Castro, A. L. R., Andrade, M. S. Direct and Indirect Verification of Diamond Indenters by Atomic Force Microscope, *Acta Microscopica*, v.12, *Supplement A*, 6p, 2003.

Machado, R. R. Propriedades mecânicas locais via nanodureza, *Metalurgia e Materiais*, v.59 n.530, p.95-96, 2003 (publicação autorizada: “M. Kempf, M. Göken, H. Vehoff, *Applied Physics A*, v 66, p. 843-846, 1998”).

METALS HANDBOOK. *Mechanical Testing*. 9.ed, Ohio, USA: ASM international, 1985. v.8.

- Nix, W. D., Gao, H. Indentation Size Effects in Crystalline Materials: A Law for Strain Gradient Plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics Solids*, v.46 n.3, p.411-425. 1998.
- MTS SYSTEMS CORPORATION, Oak Ridge, TN, USA. *MTS Nano Instruments - Nanoindentation User Guide*.
- Oliver, W. C., Pharr, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, v.7 n.6, p.1564-1583, 1992.
- Oliver, W. C., Pharr, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *Journal of Materials Research*, v.19 n.1, p.3-20, 2004.
- PINTAÚDE, G., MACHADO, R. R. Ensaaios de Penetração Instrumentada como Ferramenta para a Caracterização de Ligas Tratadas Termicamente. In: I CONFERÊNCIA BRASILEIRA SOBRE TEMAS DE TRATAMENTO TÉRMICO. Indaiatuba, Brasil. Anais TTT 2003. 2003. v.1, p.292-302.
- POLZIN, T. Universal hardness - Working principle, standardization, field of application. In: MATERIALS TESTING 39, 1997, Berlin, Germany. Deutsches Institut für Normung, 1997. 7p.
- Pratt, J. R., Smith D. T., Newell, D. B., Kramar, J. A., Whinton, E. Progress toward Système International d'Unités traceable force metrology for nanomechanics, *Journal of Materials Research*, v19, No.1, p.366-379, 2004.
- Randall, N. X., Julia-Schmutz, C., Soro, J. M. Combining scanning force microscopy with nanoindentation for more complete characterisation of bulk and coated materials, *Surface and Coatings Technology*, v.108-109, p.489-495, 1998.

SCHOTT GLASWERKE. *Schott Optical Glass Description Properties*, v.1.2. Mainz, Germany: Shcott Glass, 2000. 55p.

SHIMADZU CORPORATION TESTING AND WEIGHING EQUIPMENT DIVISION, Tokyo, Japan. *Shimadzu Dynamic Ultra-micro Hardness Tester DUH-W201S, Instruction Manual*. 105p.

Shuman, D. J., COSTA, A. L. M. **Durezza**. Beta-Version. Belo Horizonte, 2005. Disquete 3.5".

Smith, D.T. MSEL/NANOMECHANICAL PROPERTIES GROUP VISIT, Outubro de 2004, Gaithersburg, USA, Nist, 2004. 30p. (documento de circulação interna).

SMITH, D. T. Nanometrology. In: MSEL/CERAMIC.DIVISION. *FY2004 Programs and Accoplishments*, 1.ed. Gaithersburg, USA: NIST IR 7124, 2004, p.29.

SOUZA, S., A. *Ensaaios Mecânicos de Materiais Metálicos - Fundamentos Teóricos e Práticos*. 5.ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1982. 239p.

Swadener, J. G., George, E. P., Pharr, G. M. The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v.50, p.681-694, 2002.

SWADENER, J. G., PHARR, G. M. A Methodology for the Calibration of Spherical Indenters. In THIN FILMS - STRESSES AND MECHANICAL PROPERTIES. Boston, USA. Materials Research Society Fall 1999 Meeting Proceedings, v.VIII, p.525-30, 1999.

TABOR, D. *The Hardness of Metals*. 1.ed. Oxford University Press: Oxford, UK, 1951, 175p.

- Volinsky, A. A., Gerberich, W. W. Nanoindentation techniques for assessing mechanical reliability at the nanoscale, *Microelectronic Engineering*, V.69, p.519-527, 2003.
- WEHRSTEDT, A. Situation of Standardization in the Field of Hardness Testing of Metals. In: HARDMEKO'98, 1998, Beijing, China. Proceedings of International Symposium on Advances in Hardness Measurements. Beijing: IMEKO TC 5, 1998. p.29-34.
- WEHRSTEDT, A. Vickers, Brinell and Rockwell hardness testing standards now worldwide uniform. In: MATERIALS TESTING 41, 1999, Berlin, Germany. Deutsches Institut für Normung, 1999. 05p.
- WILDE, H.R., WEHRSTEDT, A. Martens Hardness HM, an international accepted designation for "Hardness under test force". In: DOCUMENT N 767 OF ISO/TC 164/SC3, 2000, Berlin, Germany. Deutsches Institut für Normung, 2000. p.1/7-7/7.
- Zeng, K., Rowcliffe, D. Analysis of penetration curves produced by sharp indentations on ceramic materials, *Philosophical Magazine A*, v.74, n.5, p.1107-1116, 1996.

ANEXO A - Procedimento Utilizado para o Acabamento Superficial dos Vidros Óxidos

O acabamento final das superfícies das amostras N-LAK33, Corning 8363 e SF66 foi realizado pelo técnico John Fuller da oficina ótica do Nist “*Nist Optical Shop*”, seguindo o seguinte procedimento:

- 1) Montagem da amostra usando uma cera suave em um pequeno disco de vidro para facilitar a manipulação e para manter a amostra plana/paralela.
- 2) Lixamento com lixa 222 (22,5mm) com pó de óxido de alumínio misturado com água para deixar a amostra plana/paralela preparando-a para o lixamento final.
- 3) Lixamento com lixa 95 (95mm) com pó de óxido de alumínio preparando-a para o polimento.
- 4) Polimento em passo ótico com óxido de cério e água.
- 5) Leve polimento final em pano de camurça com óxido de cério para remover arranhões.

Nota: Arranhões e Manchas podem aparecer facilmente em materiais macios.