

GILBERTO YOSIMASA ODO

**FUNDAMENTOS DE NANOINDENTAÇÃO E APLICAÇÕES EM
VIDROS COM SUPERFÍCIES MODIFICADAS POR
MIGRAÇÕES IÔNICAS**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Física, Setor de Ciências Exatas da
Universidade Federal do Paraná, como requisito
parcial à obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski

CURITIBA
2001

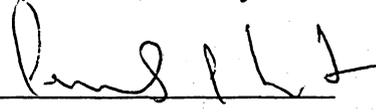
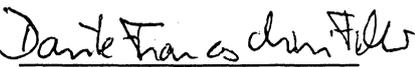
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

GILBERTO YOSIMASA ODO

TÍTULO : "FUNDAMENTOS DE NANOINDENTAÇÃO E APLICAÇÕES EM VIDROS
COM SUPERFÍCIES MODIFICADAS POR MIGRAÇÕES IÔNICAS "

Em sessão pública, iniciada às quatorze horas, nesta data, após um Seminário sobre o assunto de sua tese sob o título acima, e posterior arguição por esta banca examinadora, esta decidiu atribuir ao candidato conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. CARLOS MAURICIO LEPIENSKI (Orientador/Presidente) (Dpto. Física UFPR)		<u>A</u>
Prof. IVO ALEXANDRE HUMMELGEN (Dpto. Física UFPR)		<u>A</u>
Prof. CARLOS ALBERTO ACHETE (UFRJ)		<u>A</u>
Prof. DANTE FRANCESCHINI (UFF)		<u>A</u>
PROF. FRANCISCO CARLOS SERBENA (UEPG)		<u>A</u>

Curitiba, 30 de julho de 2001

*Dedico este trabalho à minha família,
sobretudo, à minha esposa Adriana,
aos meus filhos Rafael e Giuliana
Luiza, e aos meus pais.*

AGRADECIMENTOS

Meu especial agradecimento ao Professor Dr. Carlos Maurício Lepiensi pela orientação deste trabalho, dedicação e competência.

Ao acadêmico Walmor Cardoso Godoi pelo inestimável auxílio computacional prestado.

Aos amigos pelo companheirismo.

À minha família pela compreensão das horas de ausência.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

FOLHA DE ROSTO _____	i
ATA DA BANCA EXAMINADORA _____	ii
DEDICATÓRIA _____	iii
AGRADECIMENTOS _____	iv
SUMÁRIO _____	v
LISTA DE SÍMBOLOS _____	vii
RESUMO _____	x
ABSTRACT _____	xi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO _____	001
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA _____	004
2.1 CONCEITOS BÁSICOS _____	004
2.2 ENSAIOS DE PENETRAÇÃO _____	009
2.3 NANOINDENTAÇÃO _____	015
2.4 MÉTODO DE OLIVER E PHARR _____	016
2.5 CAUSAS DE ERROS EM NANOINDENTAÇÃO _____	020
2.6 DIAGRAMAS CARGA-PROFUNDIDADE _____	025
2.7 RELAÇÕES ENTRE DUREZA, MÓDULO DE ELASTICIDADE E TRABALHO _____	027
2.8 DERIVADAS DAS FUNÇÕES DE CARGA E DESCARREGAMENTO _____	034
2.9 MIGRAÇÃO IÔNICA EM VIDROS _____	039
2.10 FRATURAS POR INDENTAÇÃO _____	043

CAPÍTULO 3 - NOVO MÉTODO PARA O CÁLCULO DA DUREZA E DO MÓDULO DE ELASTICIDADE	046
3.1 MÉTODO DA RIGIDEZ _____	047
3.2 MÉTODO GEOMÉTRICO _____	051
3.3 MÉTODO DO TRABALHO _____	052
3.4 DISCUSSÃO SOBRE O NOVO MÉTODO _____	054
3.5 OUTRAS VANTAGENS DO NOVO MÉTODO _____	059
3.6 VALIDAÇÃO DO NOVO MÉTODO _____	060
3.7 RESULTADOS DA COMPARAÇÃO _____	069
3.8 DISCUSSÃO SOBRE APLICAÇÕES _____	069
3.9 OUTROS COMENTÁRIOS _____	082
CAPITULO 4 - MIGRAÇÃO IÔNICA EM VIDROS _____	084
4.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL _____	084
4.2 RESULTADOS _____	091
4.3 DISCUSSÃO _____	095
CAPITULO 5 - CONCLUSÕES _____	099
BIBLIOGRAFIA _____	102
APÊNDICE 1 - APRESENTAÇÃO DO NANOINDENTADOR	107
APÊNDICE 2 - ERROS EM NANOINDENTAÇÃO _____	113
APÊNDICE 3 - TRABALHOS E RESUMOS PUBLICADOS _	127
APÊNDICE 4 - TRABALHOS FUTUROS _____	129

LISTA DOS PRINCIPAIS SÍMBOLOS

A = área

A_c = área de contato

A_{el} = área dos eletrodos

a = raio da circunferência de contato

C = submissão elástica total

C_o = submissão elástica real

C_a = submissão elástica aparente

C_f = submissão elástica da estrutura da carga

C_m = submissão elástica do sistema de medição

C_s = submissão elástica da amostra

c_t = comprimento da trinca

c_{tc} = comprimento da trinca para o valor crítico

D = diâmetro da ponta esférica do penetrador

d = diâmetro da impressão permanente na amostra

d_c = largura da camada de depleção

E = módulo de elasticidade ou módulo de Young

E_o = valor real do módulo de elasticidade

E_a = valor aparente do módulo de elasticidade

E_i = módulo de elasticidade do penetrador

E_r = módulo de elasticidade reduzido

e = carga do elétron

G = módulo de cisalhamento

H = dureza

H_o = valor real da dureza

H_a = valor aparente da dureza

H_B = dureza Brinell

H_K = dureza Knoop

H_L = dureza Ludwik

H_M = dureza Meyer
 H_R = dureza Rockwell
 H_V = dureza Vickers
 h = profundidade atingida pela ponta do penetrador
 h_0 = correção para as medidas de profundidade
 h_c = profundidade de contato
 h_e = deslocamento elástico do penetrador
 h_f = profundidade residual da impressão após o descarregamento
 h_i = profundidade de penetração para a carga mínima
 h_{ind} = diferença entre a profundidade do penetrador ideal e do penetrador real
 h_m = profundidade de penetração para a carga máxima
 h_p = profundidade para deformação plástica.
 h_s = deslocamento da superfície no perímetro de contato
 i = corrente elétrica
 K_a = fator de intensificação de tensão devido à tensão residual
 K_c = tenacidade à fratura
 K_r = fator de intensificação de tensão devido à indentação
 K_t = fator intensificador de tensão
 k_f = constante elástica do sistema
 k_l = constante elástica das molas
 k_s = constante elástica da amostra
 L = diagonal do quadrado da impressão permanente na amostra
 n = índice de Meyer
 N_S = densidade dos íons de sódio
 P = força ou carga máxima aplicada à amostra
 P_i = força inicial aplicada pelo penetrador
 Q = quantidade de carga que circula pela amostra
 R = raio da ponta do penetrador
 S_l = rigidez do carregamento
 S_r = rigidez reduzida
 S_u = rigidez da amostra
 T = temperatura
 t = tempo

U = diferença de potencial

V = volume

W = trabalho

W_e = energia restituída pelo sistema durante o descarregamento

W_r = energia retida ou trabalho gasto na deformação plástica

W_t = trabalho total

y = função de forma da superfície

α = semi-ângulo do vértice do cone

β = fator de correção da geometria do penetrador

χ_r = fator de tensão residual

ε = deformação de uma amostra

Φ = ângulo que a reta tangente à curva de carregamento no ponto de carga máxima forma com o eixo das profundidades

φ = ângulo que a corda da curva de carregamento forma com o eixo das profundidades

Ψ = ângulo que a reta tangente à curva de descarregamento no ponto de carga máxima forma com o eixo das profundidades

γ = fator de correção da rigidez da amostra

γ_c = fator de correção da área de contato

ν = razão de Poisson da amostra

ν_i = razão de Poisson do penetrador

ρ = distância do ponto da superfície em relação ao eixo do penetrador

σ = tensão atuante numa amostra

σ_a = tensão residual na superfície da amostra

σ_e = tensão de escoamento

σ_t = tensão de compressão ou de tração residual

σ_x^S = tensão extra por limitação do material na camada depletada

RESUMO

Neste trabalho são desenvolvidos dois temas ligados à área de propriedades mecânicas de superfícies. Apresenta-se um novo método para o cálculo da dureza e do módulo de elasticidade, a partir dos ensaios realizados em um nanoindentador, baseando-se na teoria da interação elástico-plástica entre penetrador e amostra e no ajuste das curvas de carga e descarregamento por funções de potência. O método, desenvolvido em três versões equivalentes, método da rigidez, do trabalho, e geométrico, propicia uma interpretação teórica diferente para a dureza e para o módulo de elasticidade e se revela útil na obtenção das propriedades mecânicas de superfícies rugosas através de ensaios de nanoindentação. Na segunda parte são analisados os efeitos da migração iônica nas propriedades mecânicas superficiais de vidros por métodos de penetração com pontas de diamante. Realizam-se ensaios de migração iônica em amostras de vidro sob a ação de alta tensão em corrente contínua, por longos períodos. Os efeitos da migração iônica são importantes nos processos de degradação dos isoladores das linhas de transmissão de energia em alta tensão em corrente contínua. Dependendo do tipo de íon que ocupa o lugar do sódio migrante da região do anodo alteram-se os efeitos da migração iônica na tensão residual nas camadas próximas à superfície: quando são íons de hidrogênio, observa-se uma tensão residual de tração e quando são íons de prata, uma tensão de compressão. A migração iônica produz um decaimento nos valores da dureza nas superfícies modificadas tanto pela penetração dos íons de hidrogênio como pela penetração dos íons de prata.

ABSTRACT

In this work two main subjects related to the mechanical properties of surfaces and thin films are developed. A new model to calculate the hardness and elastic modulus from nanoindentation test is presented. This model is based on the elasto-plastic interaction between the indentation tip and the sample. The fitting of force versus displacement experimental curves, in loading and unloading process, are made by power law functions. The model is developed in three equivalent versions: for stiffness, for work and for geometric analysis. The new model provides a different theoretical approach to obtain hardness and elastic modulus from nanoindentation, and it is useful to solve some problems related to obtain the mechanical properties from nanoindentation tests in rough surfaces. In the second part the effect of ionic migration on the surface mechanical properties of glasses is analyzed by indentation methods. An external high voltage DC applied for a long time produces the ionic migration in glass surfaces. Ionic migration effects are important as a degradation process in high voltage DC transmission lines insulators. The ionic migration effects on residual stress at surface depend on the kind of ion that replaces the sodium ions originally in glass surface at anode region. When the sodium ions are replaced by the penetration of hydrogen ions a surface tension stress is observed while for the penetration of silver ions a compressive stress is observed at the surface. The ionic migration produces a decrease in the hardness values at modified surfaces for both hydrogen and silver penetrating ions.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A aplicação de tratamentos superficiais e de revestimentos na melhoria das propriedades mecânicas de materiais, é um campo que vem sendo amplamente desenvolvido, dentro de um contexto mundial. A combinação de um substrato barato e um revestimento que melhore as propriedades mecânicas superficiais tem sido o grande desafio destes últimos anos, e tem resultado num crescente número de novas técnicas de revestimentos que podem ser aplicados nas diversas áreas onde o desenvolvimento de novos materiais é importante, como a Engenharia, Física, Medicina, etc. Neste estágio é importante, também, que a tribologia dos revestimentos seja completamente entendida para melhorar o desempenho destes materiais e adequá-los a aplicações cada vez mais específicas.

O estudo das propriedades mecânicas superficiais é ainda incipiente no país e são poucos os profissionais que atuam nesta área. No início de 1995 foi aprovado pelo programa do PADCT o projeto intitulado “Estudos das Propriedades Estruturais e Mecânicas de Superfícies e Interfaces” e com os recursos dotados foi implantado o Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da UFPR, onde o principal equipamento é um nanoindentador, capaz de realizar ensaios de penetração em escala nanométrica, primeiro no gênero instalado na América Latina.

Ao mesmo tempo em que se criavam as condições necessárias para o desenvolvimento de estudos mais avançados das propriedades mecânicas de superfícies e de filmes finos no Departamento de Física da UFPR, era necessária a formação de pessoal especializado para realizá-los. Dentro desta perspectiva é que o autor do presente trabalho apresentou em 1996 um projeto de tese sobre “Propriedades Mecânicas de Superfície e de Filmes Finos”, com dois objetivos:

- a) aplicação e desenvolvimento de métodos de nanoindentação;
- b) avaliação de propriedades mecânicas de vidros submetidos à migração iônica.

Ao longo deste período participou de vários trabalhos de pesquisa: determinação da dureza, do módulo de elasticidade, e da resistência ao risco de novos materiais utilizando o nanoindentador; realização de ensaios de migração iônica em vidros e determinação da tenacidade e de tensões residuais em superfícies modificadas por este fenômeno. No apêndice é apresentada uma relação destes trabalhos de pesquisa que foram publicadas em anais de congressos científicos, ou em revistas científicas.

Nesta tese apresenta-se um novo método para o cálculo da dureza e do módulo de elasticidade utilizando a técnica de nanoindentação, desenvolvido em três versões equivalentes. Este método se insere de uma forma natural no desenvolvimento da nanoindentação e possibilita uma estruturação dos seus fundamentos, ao mesmo tempo em que estabelece o relacionamento entre diversas propriedades.

A nanoindentação é uma técnica utilizada para medir propriedades mecânicas de materiais com superfícies modificadas, filmes finos ou revestimentos e que consiste em fazer penetrar na amostra uma ponta de diamante, controlando e registrando a carga e a profundidade de penetração, que é feita em escala nanométrica, produzindo uma grande quantidade de dados. Estes dados colocados num diagrama força-deslocamento, descrevem curvas, que denominadas de carga e descarregamento que além de fornecer as informações sobre um determinado ensaio, servem também para caracterizar as amostras.

O método é desenvolvido e validado através de uma versão numérico-analítica denominada de método da rigidez. Nesta versão demonstra-se que a dureza e o módulo de elasticidade dependem das geometrias das curvas de carregamento e descarregamento de um ensaio de nanoindentação. Neste fato reside a inovação do formalismo que o método apresenta, e que repercute no campo teórico e experimental da nanoindentação.

O ensaio de nanoindentação, como qualquer ensaio mecânico, está sujeito erros. Alguns desses erros são intrínsecos ao processo, outros aleatórios. Neste sentido, uma das vantagens do novo método é a correção de alguns erros, como, por exemplo, erros devidos à profundidade de penetração inicial, à forma do penetrador, à rugosidade das amostras e à localização da superfície de contato.

O novo método fornece resultados precisos, recupera dados de testes que seriam descartados, generaliza vários métodos anteriores e se revela um instrumento muito útil na obtenção e na análise dos resultados fornecidos pelo nanoindentador, e é válido para qualquer faixa de carga ou de profundidade de penetração de um ensaio no nanoindentador.

Foram feitos ensaios para validação do método da rigidez nos quais se comprovaram que os resultados estão de acordo com os resultados obtidos pelo método de Oliver e Pharr [1], que é o método utilizado como referência na área.

Em síntese, na primeira parte da tese apresenta-se um método para o cálculo da dureza e do módulo de elasticidade em nanoindentação que possui as seguintes características: *inovador*, pelas novas idéias que aporta; *inédito*, no sentido de que obtém novas expressões analíticas para as duas propriedades; *geral*, uma vez que outros métodos podem ser deduzidos a partir deste modelo, *unificador* pois fornece uma visão integrada dos fundamentos da nanoindentação e demonstra equivalência de princípios, *abrangente*, em relação ao seu campo de validade, *eficaz* com relação a alguns erros de nanoindentação; *útil* na análise e interpretação dos resultados de um ensaio.

A motivação da segunda parte deste trabalho originou da ocorrência de grande número de falhas em isoladores de suspensão de vidro para linhas de transmissão de alta tensão em corrente contínua. A determinação de propriedades mecânicas de vidros sujeitos à migração iônica fornece subsídios para explicar um dos possíveis mecanismos da diminuição da resistência mecânica dos isoladores de suspensão de cerâmica ou de vidro em linhas de transmissão em alta tensão e corrente contínua.

Sob o ponto de vista de resistência mecânica, os isoladores de suspensão são projetados para que os esforços sobre a parte de vidro ou de cerâmica sejam compressivos, pois sob tração estes materiais são poucos resistentes. As propriedades mecânicas de vidros e cerâmicas são fortemente dependentes do estado apresentado por suas superfícies, e a presença de microtrincas altera de forma preponderante o comportamento mecânico destes materiais.

Tratamentos térmicos, como a têmpera, ou químicos, como a troca iônica, geram tensões residuais que alteram as propriedades de vidros e cerâmicas, podendo aumentar ou diminuir a vida útil das peças que são feitas destes materiais. A utilização de vidro temperado nos isoladores tem como objetivo aumentar a sua resistência mecânica, procurando impedir o crescimento de trincas preexistentes, caso alguma parte estivesse sujeita a um esforço de tração.

O vidro dos isoladores para alta tensão em corrente contínua está sob a ação de altos campos elétricos, e portanto, sujeitos aos mecanismos que envolvem migração iônica, que é a migração de íons presentes no vidro ou oriundos do eletrodo sob a ação do campo elétrico aplicado. Na fabricação dos isoladores, as peças metálicas e a peça de vidro são unidas por meio de massa de cimento que preenche os espaços entre o isolador e o pino, e entre o isolador e a campânula. Isto significa que ao longo do tempo o cimento úmido funciona como o eletrodo em contato direto com o vidro.

Nos estudos das falhas dos isoladores não havia uma análise quantitativa dos efeitos da migração iônica sobre as propriedades mecânicas do vidro, em vista destas modificações ocorrerem em regiões próximas à superfície. Neste sentido, o Nanoindentador é um equipamento apropriado para estudar propriedades mecânicas de materiais que apresentam modificações muito rasas, da ordem de nanômetros, onde o controle da penetração da ponta é tão importante quanto nos casos de filmes finos.

O objetivo desta parte do trabalho foi a obtenção de propriedades mecânicas em vidros com superfícies modificadas por migração iônica. Foram feitos ensaios de migração iônica em vidro alcalino comum gerando dois tipos de superfícies modificadas na região do ânodo: superfícies onde na camada depleta os íons de sódio foram substituídos, ou por íons de hidrogênio, provenientes do ar ambiente, ou por íons de prata pertencentes ao eletrodo de prata depositado sobre o vidro.

Foi obtida a dureza e módulo de elasticidade nestes vidros, através de ensaios de nanoindentação e a tensão residual através da técnica de geração de trincas com penetradores com pontas de diamante. Nos casos em que o hidrogênio substituiu o sódio obteve-se uma tensão residual de tração, e no caso em que a prata substituiu o sódio, uma tensão residual compressiva. Em ambos os casos a dureza encontrada foi menor do que a dureza de um vidro comum sem migração.

Também foram feitos ensaios de migração iônica em amostras de vidro temperado, substituindo os íons de sódio por íons de hidrogênio. Foram determinadas as tensões residuais em amostras de vidros temperados e vidros temperados submetidos à migração iônica. Encontrou-se uma diminuição da tensão residual compressiva. Modificações na superfície como estas, podem levar a falhas dos isoladores ao alterar o estado de tensões superficiais no vidro sob efeito de migração iônica por longos períodos e criar condições de nucleação e de trincas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é feita uma revisão bibliográfica sobre o estado da fundamentação teórica que envolve a técnica da nanoindentação. Inicia-se o estudo com a apresentação de alguns conceitos básicos que podem ser visualizados no diagrama tensão-deformação de um ensaio de tração, tais como: elasticidade, plasticidade, módulo de elasticidade, razão de Poisson, tensão de escoamento, etc., assim como, a noção de dureza por penetração.

Em seguida apresenta-se uma descrição histórica sobre o desenvolvimento deste ramo da Mecânica do Contato, procurando mostrar como foram obtidas as expressões fundamentais utilizadas nos equipamentos de nanoindentação.

Como em todo tipo de medidas ocorrem erros, mostra-se como eles ocorrem na nanoindentação, a sua ordem de grandeza, e, às vezes, como é possível reduzir a sua influência. Estas informações são importantes na análise de dados de um experimento, para que se possa fazer uma interpretação correta dos resultados.

Segue-se relatando diversos trabalhos recentes que tratam de propriedades mecânicas a partir das curvas de nanoindentação, propostas de novos métodos para se calcular a dureza, ou adoção de novos parâmetros para a caracterização dos materiais, ou de filmes finos e revestimentos.

Para fundamentar a segunda parte deste trabalho apresenta-se, também, uma revisão sucinta a respeito de migração iônica em vidros e fraturas por indentação.

2.1 CONCEITOS BÁSICOS

Apresentam-se, neste item, noções e conceitos básicos, comumente usados em ensaios mecânicos, e que se relacionam com o desenvolvimento deste trabalho, tais como módulo de elasticidade, razão de Poisson, tensão de escoamento, encruamento e dureza.

2.1.1 GRÁFICO TENSÃO-DEFORMAÇÃO

Quando um corpo de prova é submetido a um ensaio de tração, pode-se construir um gráfico tensão-deformação, através das medidas diretas da carga (ou tensão) e da deformação que crescem continuamente até quase o fim do ensaio, conforme mostra a Fig. (2.1).

Neste diagrama verifica-se a existência de duas zonas, uma elástica e outra plástica, separadas por uma fronteira dada pelo limite de escoamento superior, ou tensão de escoamento σ_e . A zona elástica é caracterizada pela recuperação do material após a aplicação do esforço, e a zona plástica pela apresentação de deformações permanentes.

No início da zona plástica surge o fenômeno denominado escoamento, que é um tipo de transição heterogênea, e localizada, caracterizado por um aumento relativamente grande da deformação com uma variação pequena da tensão durante a sua maior parte. Em muitos materiais distingue-se uma outra tensão chamada de limite de escoamento inferior, a região entre os dois limites é chamada de alongamento do escoamento. Depois do escoamento o material entra na fase plástica chamada de encruamento, que se caracteriza por provocar no material um endurecimento por deformação a frio, como será visto no item 2.1.4 na página 7, que trata da plasticidade.

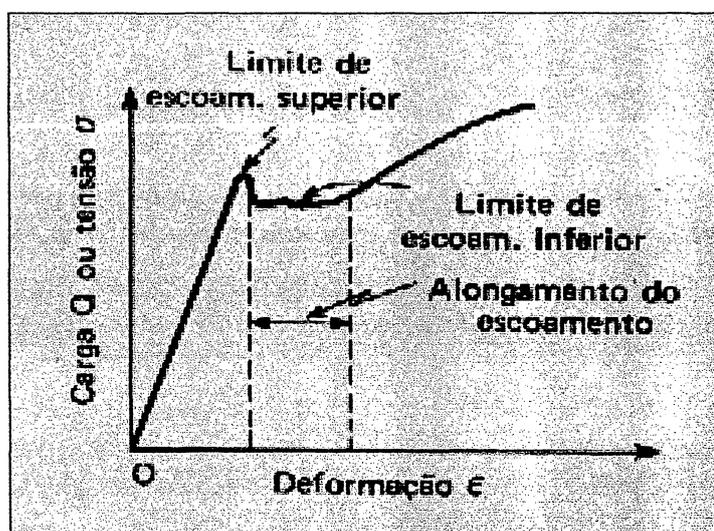


Fig. 2.1: Diagrama tensão-deformação [2].

2.1.2 MÓDULO DE ELASTICIDADE

Em 1678, Robert Hooke desenvolveu experimentos que demonstram a proporcionalidade entre a tensão σ e a deformação ϵ . Propôs a lei, que hoje leva o seu nome, que pode ser expressa como:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (2.1)$$

onde E é chamado de módulo de elasticidade ou módulo de Young que é válido para pequenas deformações iniciais.

O módulo de elasticidade é uma medida da rigidez do material: quanto maior o seu valor, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão e mais rígido será o material. Esta grandeza depende principalmente da composição, da estrutura cristalográfica, e natureza dos vínculos dos elementos que constituem um determinado material. Tratamentos mecânicos e calor produzem pouco efeito na variação desta grandeza. Ela diminui levemente com o aumento da temperatura. Em monocristais, o módulo de elasticidade mostra diferentes valores para diferentes orientações cristalográficas. Em agregados policristalinos que não exibem qualquer textura, esta grandeza é isotrópica, desde que a medida realizada contenha um grande número de grãos.

2.1.3 RAZÃO DE POISSON

Um corpo quando tracionado, tende a se contrair lateralmente. A Fig. (2.2) representa um cubo para exibir este comportamento, ao mesmo tempo em que assinala as deformações resultantes da tensão aplicada. Define-se como razão de Poisson a razão entre as deformações lateral e longitudinal. Como as deformações ϵ_{11} e ϵ_{22} são negativas, isto é representam uma diminuição dos lados da seção transversal, e ϵ_{33} é positivo, a fim de que a razão de Poisson seja positiva utiliza-se um sinal negativo na definição abaixo:

$$\nu = -\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_{33}} = -\frac{\epsilon_{22}}{\epsilon_{33}} \quad (2.2)$$

Esta grandeza mede a rigidez do material na direção perpendicular à direção da carga de tração uniaxial aplicada. Para um material isovolumétrico, $\nu = 0,5$. Para um material que não apresenta nenhuma contração lateral, $\nu = 0$. Para os metais, o valor da razão de Poisson varia entre 0,25 e 0,35, sendo 0,33 o valor adotado na maioria dos casos [3-5].

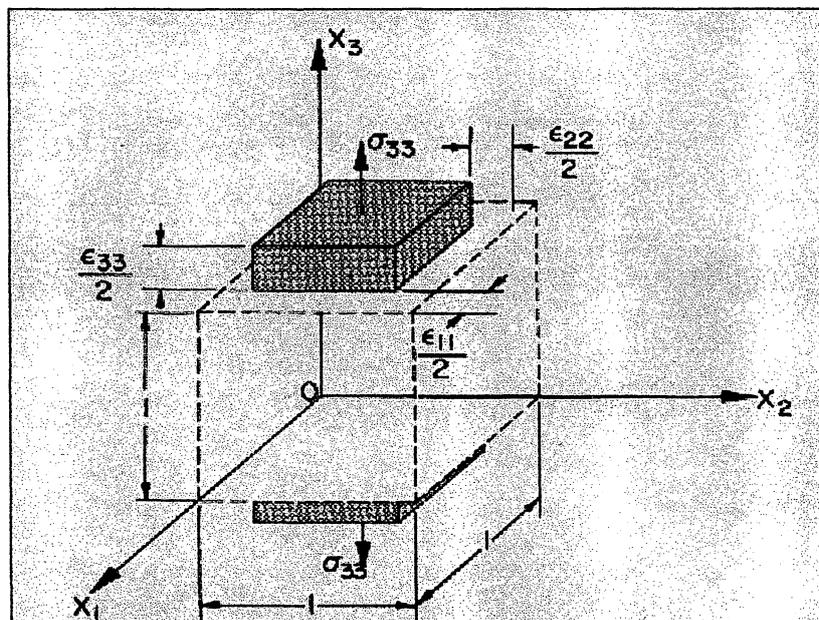


Fig. 2.2: Esquema de tensões-deformações para um cubo tracionado na direção de x_3 [3].

2.1.4 PLASTICIDADE

No ensaio de tração o material entra no regime plástico quando a tensão aplicada atinge a tensão de escoamento. Nesta fase, a relação entre tensão e deformação é dada por:

$$\sigma = K \cdot \epsilon^n \quad (2.3)$$

onde K é chamado de coeficiente de resistência e n de coeficiente de encruamento.

O estudo da plasticidade dos materiais é simplificado pela adoção de modelos que caracterizem o comportamento dos corpos quando sujeitos a esforços após atingirem a tensão de escoamento. A Fig. (2.3) mostra como são representados alguns destes modelos num diagrama tensão deformação: elástico-plásticos com encruamento, elástico-perfeitamente plástico, rígido-plástico com encruamento e rígido-perfeitamente plástico.

As teorias mais simples da plasticidade costumam utilizar em seus estudos modelos de corpos idealmente plásticos e não consideram os fenômenos estruturais de encruamento e da recristalização que dão origem a uma modificação das propriedades mecânicas dos sólidos metálicos durante a sua deformação e aquecimento. Também não consideram o denominado fenômeno da fluência (isto é, deformação em função do tempo com carga ou tensão constante) e o aparecimento da curva de histerese para tensão e deformação quando da inversão da direção de aplicação da carga após um carregamento inicial (devido ao encruamento anisotrópico). Em materiais cristalinos a plasticidade está ligada a deformações causadas pela geração e movimentação de discordâncias.

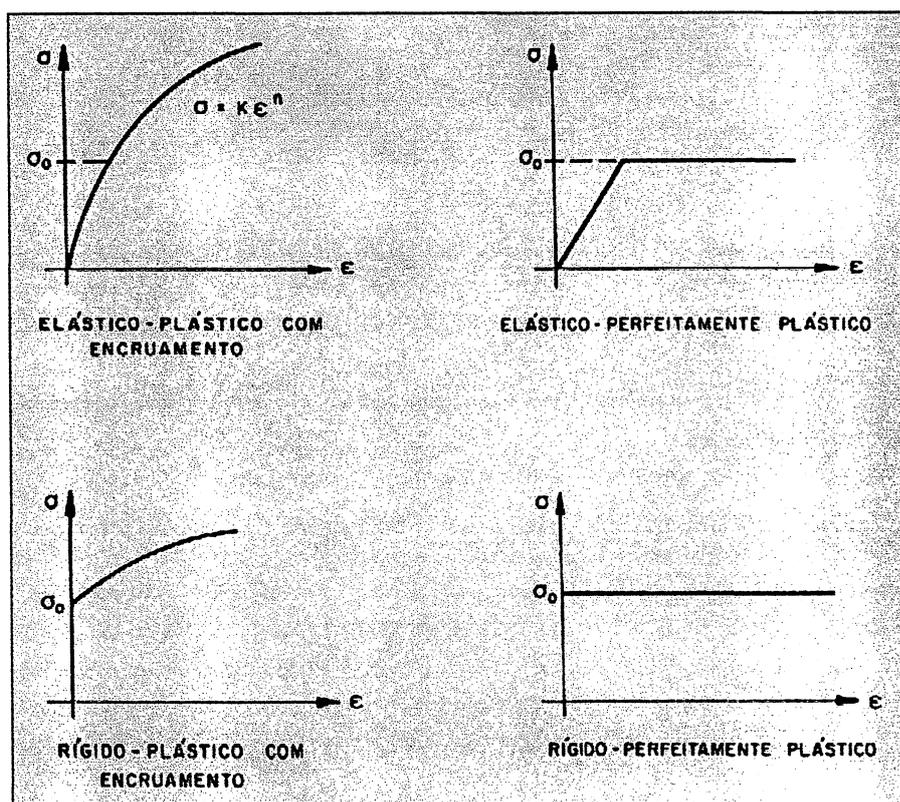


Fig. 2.3 : Curvas de escoamento representando o comportamento idealizado no ensaio de tração [6].

2.1.5 DUREZA

O meio mais simples de se determinar a resistência de um material a deformações plásticas é através dos ensaios de resistência à penetração, que consistem em pressionar uma ponta dura e acompanhar a sua resposta em um material. A ponta pode ser feita de aço, tungstênio, ou diamante e ter a forma esférica, cônica ou piramidal. Estes ensaios são realizados há muito tempo, como será visto no próximo item, porque são fáceis de se executar, não precisam de amostras especiais, e causam uma impressão superficial pequena e freqüentemente desprezível.

Neste tipo de ensaio mede-se a dureza, que é a medida da resistência que o material apresenta à penetração da ponta, obtida pela razão entre a força aplicada P e a área de contato projetada na direção do deslocamento do penetrador A dada por:

$$H = \frac{P}{A} \quad (2.4)$$

Os ensaios de penetração são divididos em três classes chamadas de testes de nanoindentação, microindentação e macroindentação, que são, também, designados de testes de nanodureza, microdureza e macrodureza.

Estas classes se distinguem pela intensidade da força aplicada e pelo método de avaliação da área deformada. Foram surgindo naturalmente porque as técnicas de penetração e os procedimentos de análise foram incorporando inovações tecnológicas melhorando o seu desempenho para gerar mais informações sobre os materiais. Inicialmente foram desenvolvidos os ensaios de macroindentação com forças variando desde 10 kgf a cerca de 3000 kgf, e a área avaliada por meios ópticos. No próximo item se descreve alguns tipos de ensaios como os de dureza Brinell, Meyer e Rockwell, que são as mais conhecidas e utilizadas.

A necessidade de se estudar propriedades de materiais em microvolumes, por exemplo, em materiais frágeis propensos a trincas, em componentes de superfícies tratadas, em fases individuais de microestruturas complexas, ou em filmes finos, conduziram ao desenvolvimento dos testes de microdureza, onde as forças chegam até cerca de 10 gf, e a leitura das deformações através de microscópio óptico. No próximo item, também se faz algumas considerações sobre a dureza Vickers e Knoop que são dois exemplos de microdureza dos mais utilizados [3-5].

No início da década de 90 foram desenvolvidos equipamentos que utilizam forças pequenas, de alguns micronewtons, onde as penetrações são da ordem de alguns nanômetros. Nestes sistemas o deslocamento do penetrador é continuamente medido durante a aplicação e o alívio das forças, proporcionando muito mais informações do que somente com a visualização da impressão, como nos métodos ópticos tradicionais. Esta técnica é utilizada para se determinar as propriedades mecânicas dos filmes finos, de materiais com superfícies modificadas e de revestimentos, sobretudo o módulo de elasticidade e a dureza [1].

2.1.6 RELAÇÃO ENTRE DUREZA E TENSÃO DE ESCOAMENTO

Os ensaios de dureza não são necessariamente destrutíveis, são fáceis de se realizar, e são muito utilizados para a caracterização do material. Entretanto, a dureza não é uma propriedade básica dos materiais. O seu valor depende da elasticidade, ductilidade, encruamento dos materiais e também do tipo de penetrador e das condições de ensaio[7].

Tabor [8] desenvolveu estudos relacionando a dureza com a tensão de escoamento. Para materiais dúcteis, Tabor mostrou que a dureza pode ser relacionada com a tensão de escoamento σ_e , por uma expressão simples:

$$H = C \cdot \sigma_e \quad (2.5)$$

onde C é uma constante de proporcionalidade; para metais seu valor é aproximadamente 3.

Conforme Mencik e Swain [7], a situação é mais complexa quando materiais duros ou altamente elásticos são ensaiados. Pode-se notar que materiais como vidros e algumas cerâmicas podem ser deformadas permanentemente em micro-volumes se atua uma carga concentrada. Nestes casos, o termo tensão de escoamento denota a tensão quando aparece uma deformação irreversível. Geralmente a profundidade de penetração e a área de contato dependem tanto das propriedades plásticas como elásticas. Isto pode ser caracterizado pela razão entre o módulo de elasticidade e a tensão de escoamento E/σ_e , ou, também, entre o módulo de elasticidade e a dureza E/H . O processo de penetração é predominantemente controlado pelas propriedades plásticas se a tensão de escoamento for bem menor que o módulo de elasticidade, $\sigma_e \ll E$. De acordo com estudos teóricos e experimentais [8], a condição suficiente é aproximadamente $E/H > 40$, e somente para este caso pode ser utilizado o valor $C = 3$. Para $E/H < 40$, o fator C é menor devido à grande deformação elástica relativa, a profundidade de penetração e a área de contato são grandes e, então, a pressão média de contato é menor. O caso extremo é um corpo idealmente elástico.

Finalizando este item conclui-se que esta é uma outra razão para a difusão dos ensaios de dureza: a possibilidade de fornecer uma avaliação rápida, apesar de semi-quantitativa, da tensão de escoamento do material testado.

2.2 ENSAIOS DE PENETRAÇÃO

Em seu livro Johnson [9] comenta que o estudo deste ramo científico iniciou em 1882 com a publicação do trabalho "On the contact of elastic solids" por Heinrich Hertz. Fazendo uma analogia com a teoria do potencial eletrostático, mostrou que uma distribuição da pressão de contato elipsoidal (hertziana) poderia produzir deslocamentos elásticos em dois corpos que eram compatíveis com a área de contato elíptica proposta. Desta forma, analisou o problema do contato elástico entre duas superfícies esféricas com diferentes raios e constantes elásticas. Sua teoria era restrita a superfícies sem atrito e a sólidos perfeitamente elásticos e suas soluções formam a base experimental e teórica de muitos trabalhos no campo de contatos mecânicos fornecendo a estrutura pela qual os efeitos de penetradores não rígidos podem ser incluídos na análise.

Conforme Fischer-Cripps [10], em 1885 J. Boussinesq apresenta um trabalho onde analisa o problema da distribuição de tensões que aparecem na superfície de um material com

o contato de uma ponta rígida axialmente simétrica. Desenvolveu um método baseado na teoria do potencial para determinar as tensões e os deslocamentos de um corpo elástico pressionado por um penetrador rígido, com simetria axial. Mais tarde seu método foi utilizado para derivar soluções de várias geometrias importantes, tais como de penetradores cilíndricos e cônicos.

O ensaio de dureza Brinell, proposto por J. Brinell em 1900, consiste em comprimir lentamente uma esfera de aço, de diâmetro D , sobre a superfície plana, polida e limpa de um metal através de uma carga P , durante um tempo t . O tempo normalmente utilizado é de 30 s, a carga varia até um limite de 3000 kgf e as esferas geralmente utilizadas possuem diâmetros de 1, 2, 5 e 10 mm. Esta compressão provocará uma impressão permanente no metal com o formato de uma calota esférica, tendo um diâmetro d , o qual é medido por intermédio de um micrômetro óptico (microscópio ou lupa graduados), depois de removida a carga. A dureza Brinell, H_B , é definida pela seguinte relação [2-6]:

$$H_B = \frac{P}{\pi \cdot D \cdot h} = \frac{2P}{\pi \cdot D \cdot (D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (2.6)$$

onde h é a profundidade da impressão.

Ludwik em 1907 utilizou pela primeira vez os penetradores prismáticos, trabalhando com um penetrador de diamante de ponta cônica com ângulo de 90° . Esse tipo de penetrador produz impressões mais simétricas, porém mais difíceis de se medir com precisão, em virtude de ocasionar um maior empilhamento de material, fazendo com isso a dureza Ludwik, que chamamos H_L , diminuir com o aumento da carga. A dureza Ludwik é calculada pela razão entre a carga e a área superficial de impressão [2-5]:

$$H_L = \frac{4 \cdot P}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2} \quad (2.7)$$

Em 1908 Meyer, propõe para penetradores esféricos que a dureza, que hoje leva o seu nome, dureza Meyer H_M , seja calculada pela pressão média entre a superfície do penetrador e a impressão causada, isto é, que seja calculada pela razão entre a força aplicada e a área de contato projetada [2-5]:

$$H_M = \frac{4 \cdot P}{\pi \cdot d^2} \quad (2.8)$$

As experiências de Meyer com penetradores esféricos mostraram que, para uma dada esfera de diâmetro D , existe uma relação entre a carga aplicada P e o diâmetro da impressão d dada por [2]:

$$P = k \cdot d^n \quad (2.9)$$

onde k é uma constante do material que indica a sua resistência à penetração e n é o índice de Meyer que se relaciona com o grau de encruamento do metal.

Outro tipo de dureza por penetração foi introduzido em 1922 por Rockwell que oferece algumas vantagens significativas, que o tornaram de grande uso internacional. A

dureza Rockwell, simbolizada por H_R , elimina a necessidade de qualquer medição da impressão causada, pois o resultado, baseado na profundidade de penetração da ponta, é lido direta e automaticamente na máquina de ensaio, sendo assim, mais rápido e livre de erros pessoais. As pontas utilizadas são do tipo esférico (esferas de aço temperado) ou cônicas (de diamante com 120° de conicidade). A dureza Rockwell pode ser realizada em dois tipos de máquinas que só se diferenciam pela precisão de seus componentes, tendo ambas a mesma técnica de operação: a máquina padrão mede a dureza Rockwell comum e a máquina mais precisa mede a dureza Rockwell superficial. A rapidez torna este tipo de ensaio muito utilizado em laboratórios e também em linhas de produção, a fim de averiguar a qualidade dos tratamentos térmicos ou superficiais. A leitura do resultado é feita numa escala apropriada ao penetrador e à carga utilizada. Existem uma série de escalas de dureza Rockwell, baseadas na profundidade da penetração e que são designadas por letras (A,B,C, etc.), as quais sempre devem aparecer após a sigla H_R para diferenciar e definir a dureza. Desta forma, a dureza Rockwell é um número adimensional obtido por uma destas escalas.

A dureza Vickers H_V foi introduzida em 1925 por Smith e Sandland, e tem este nome porque foi a Vickers-Armstrong a fabricante dos equipamentos mais conhecidos para fazer estes testes. O penetrador possui uma ponta de diamante piramidal de base quadrada com um ângulo de 136° entre as faces opostas, que pode ser visto na Fig. (2.4). Este ângulo foi escolhido porque produz valores de impressões semelhantes à dureza Brinell. Considerando P a carga e L a diagonal do quadrado impressa no material, a dureza Vickers é definida como a carga dividida pela área de contato [2-5]:

$$HV = \frac{P}{A_c} = \frac{2.P.\text{sen}\frac{136^\circ}{2}}{L^2} = \frac{1,8544.P}{L^2} \quad (2.10)$$

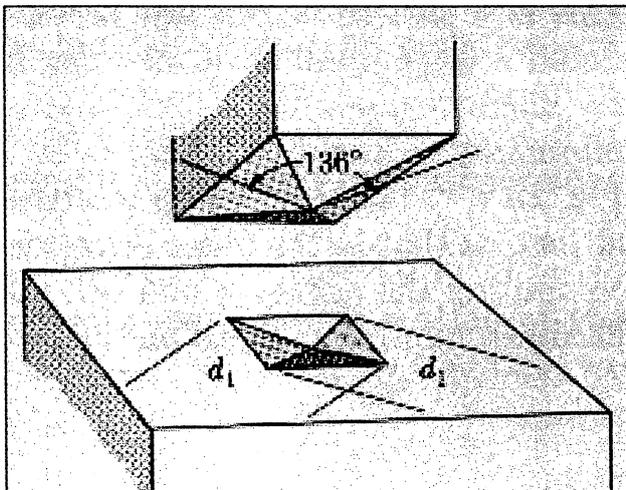


Fig. 2.4: Ponta Vickers [5].

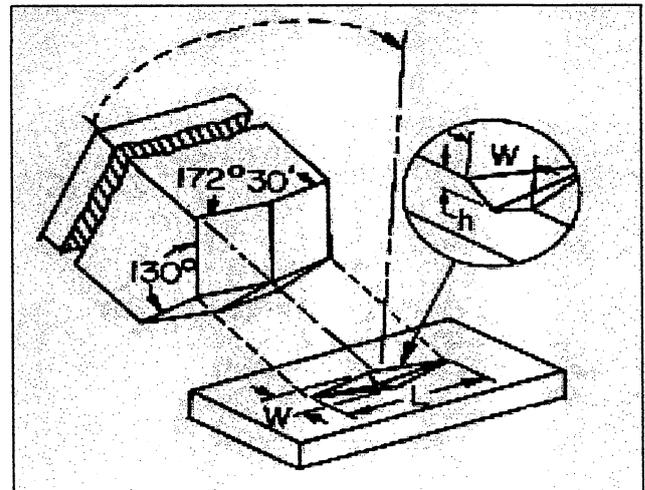


Fig. 2.5: Ponta Knoop [4].

A dureza Knoop foi um ensaio criado em 1939, no qual o penetrador é semelhante ao Vickers, onde os ângulos das faces opostas são respectivamente $170,5^\circ$ e 130° , como mostra a Fig. (2.5), fazendo com que a projeção da impressão seja um losango no qual a razão entre os comprimentos da diagonal maior em relação à menor é de 7,11. A dureza Knoop H_K é particularmente útil no estudo de materiais altamente frágeis devido a pequena penetração para uma dada carga. Além disso, como as diagonais possuem comprimentos diferentes, este

fator auxilia no estudo de efeitos de anisotropia. Ela é calculada como sendo a razão da carga pela área projetada dada em termos da diagonal maior L , por [3-5]:

$$H_K = \frac{2.P}{L^2 \left(\cot g \left(\frac{172,5}{2} \right) \operatorname{tg} \left(\frac{130}{2} \right) \right)} = 14,2 \cdot \frac{P}{L^2} \quad (2.11)$$

Em 1948 Tabor [11] realiza os primeiros experimentos com cargas e medidas de profundidades. Estudou uma série de metais utilizando penetradores com pontas esféricas e cônicas. Seus experimentos revelaram que em metais, a forma da impressão deixada por um penetrador esférico era ainda esférica, com um raio levemente maior; e que a impressão deixada por um penetrador cônico era também cônica, com um ângulo de ponta maior. Tabor observou, também, que o diâmetro da impressão do contato que não se recupera durante o descarregamento – somente a profundidade recupera. Outra importante contribuição feita por Tabor foi estabelecer que os efeitos dos penetradores que não são perfeitamente rígidos podem ser levados em conta com a utilização do conceito de módulo reduzido E_r , dado por:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2.12)$$

onde: E , E_i e ν , ν_i são, respectivamente os módulos de elasticidade e a razões de Poisson do material, e do penetrador.

Conforme Oliver e Pharr [1], estes experimentos realizados por Tabor indicam que se existem soluções para o contato elástico de cada uma destas geometrias, os caminhos pelos quais a plasticidade afeta a interpretação dos dados do descarregamento podem ser separados, levando-se em conta a forma da superfície perturbada na restituição elástica.

Berkovich [12] apresenta em 1951 uma ponta, que hoje leva o seu nome e cuja geometria é a de uma pirâmide regular com base formando um triângulo equilátero, onde o ângulo entre qualquer de suas faces e o eixo é de $65,3^\circ$, o que produz a mesma relação entre a altura e a área da base apresentada pelo tipo Vickers, dada por:

$$A = 24,5.h^2 \quad (2.13)$$

onde A é a área da base e h é a altura da pirâmide. Esta relação somente é válida para um penetrador Berkovich ideal.

Segundo Oliver e Pharr [1] o penetrador Berkovich é um dos mais utilizados em nanoindentação; um dos motivos de sua preferência em relação ao Vickers é a dificuldade de se conseguir na fabricação fazer com que as quatro faces da ponta Vickers terminem num único ponto.

Em seu artigo de 1965, Sneddon [13] analisa o problema de Boussinesq que trata da distribuição de tensões em um semi-espaco elástico, quando deformado por uma pressão normal, exercida por um penetrador rígido, com simetria axial, em sua fronteira. Desenvolve neste trabalho, relações gerais para carga, deslocamentos e áreas de contato para qualquer

penetrador que possa ser descrito como um sólido de revolução de uma função bem comportada.

Como são fundamentais no desenvolvimento do formalismo da nanoindentação com relação à parte elástica, apresentamos as relações obtidas por Sneddon no caso das pontas planas, cônicas e das pontas com geometria derivadas de um parabolóide de revolução, representadas, respectivamente, nas figuras (2.6 a), (2.6 b), e (2.6 c).

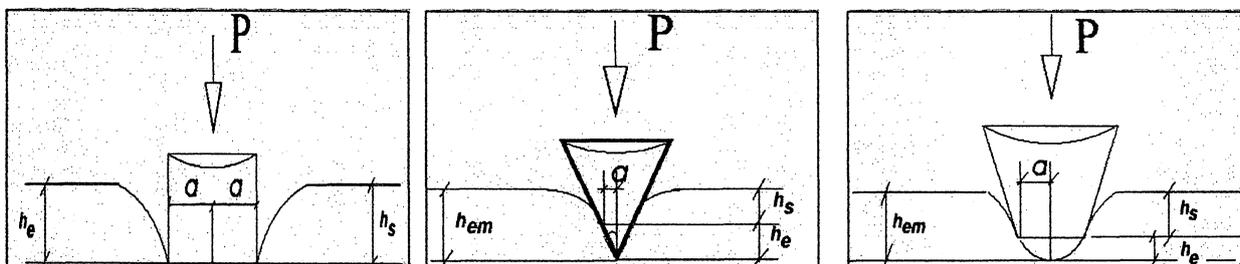


Fig. 2.6 a: Ponta cilíndrica plana.

Fig. 2.6 b: Ponta cônica.

Fig. 2.6 c: Ponta parabolóidica.

Segundo Sneddon [13], para deformações elásticas no caso de uma ponta plana, a carga aplicada no penetrador P e a função de forma da superfície y são dadas, respectivamente, por:

$$P = 2 \cdot \frac{E}{(1-\nu^2)} \cdot a \cdot h_e \quad (2.14)$$

$$y = \frac{2}{\pi} h_e \cdot \arcsen\left(\frac{a}{\rho}\right) \quad (2.15)$$

onde: a é o raio da circunferência de contato, h_e , o deslocamento do penetrador e ρ a distância do ponto da superfície em relação ao eixo do penetrador.

No caso de uma ponta cônica, a carga aplicada no penetrador P , a função de forma da superfície y e a profundidade do vértice do cone h_e são dadas, respectivamente, por [13]:

$$P = 2 \cdot \frac{E}{(1-\nu^2)} \cdot \frac{1}{\text{tg}(\alpha)} \cdot h_e^2 \quad (2.16)$$

$$y = \frac{2h_e}{\pi a} \left(a \cdot \arcsen\left(\frac{a}{\rho}\right) - \rho + \sqrt{\rho^2 - a^2} \right) \quad (2.17)$$

$$h_e = \frac{\pi}{2} a \text{tg}(\alpha) \quad (2.18)$$

onde α é o semi-ângulo do vértice do cone.

No caso de uma ponta com geometria de um parabolóide de revolução, a carga aplicada no penetrador P , a forma da superfície deformada y , e a profundidade do vértice da ponta h_e , são, respectivamente, dadas por [13]:

$$P = \frac{4.E}{3(1-\nu^2)} \cdot \sqrt{2k} \cdot h_e^{3/2} \quad (2.19)$$

$$y = \frac{h_e}{\pi} \left[\left(2 - \frac{\rho^2}{a^2} \right) \cdot \arcsen\left(\frac{a}{\rho}\right) + \frac{\rho}{a} \sqrt{1 - \frac{a^2}{\rho^2}} \right] \quad (2.20)$$

$$a^2 = 2.k.h_e \quad (2.21)$$

e k é uma constante geométrica.

O interesse em ensaios com sistemas que medem a carga e a profundidade como uma ferramenta experimental para medir o módulo elástico, começou segundo Oliver e Pharr [1], nos anos de 1970 com os trabalhos de Bulychev. Utilizando equipamentos de ensaios de microdureza para obter dados de carga e deslocamentos analisaram diferentes materiais com pontas cônicas. Assumindo que a área de contato era igual à área opticamente medida pela impressão, determinam os valores dos módulos elásticos destes materiais, através da expressão:

$$S_u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{E}{(1-\nu^2)} \sqrt{A} \quad (2.22)$$

onde a grandeza S_u é chamada rigidez (“stiffness”) e é dada pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto profundidade máxima (h_m), isto é:

$$S_u = \left(\frac{dP_u}{dh} \right)_{h_m} \quad (2.23)$$

Shorshorov et al. [14] mostram que a expressão (2.22) pode igualmente ser aplicada para penetradores esféricos e cilíndricos e também argumenta que poderia ser utilizada para geometrias piramidais, com pequenos desvios, uma vez que haviam obtidos bons resultados aplicando esta relação para ensaios com pontas Vickers.

Loubet et al. [15] em 1984, trabalhando com pontas piramidais Vickers obtém a seguinte expressão:

$$S_u = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{E}{(1-\nu^2)} \cdot L \quad (2.24)$$

onde L é a diagonal do quadrado que fica impresso pela penetração com esta ponta. Esta expressão é análoga à anterior, onde a área projetada ficou sendo dada pela área do quadrado em função de sua diagonal, que é a dimensão característica no caso da ponta Vickers

2.3 NANOINDENTAÇÃO

No início dos anos 80 difundiu-se a idéia de que os ensaios de penetração com cargas controladas e sensores de profundidade poderiam ser úteis na determinação de propriedades mecânicas de filmes finos e de superfícies modificadas, e, então, começaram a ser desenvolvidos os instrumentos para produzir penetrações de pequenas profundidades, da ordem de nanômetros. Por razões práticas, necessitava-se de outros métodos de medida para substituir as observações diretas das impressões porque como as impressões eram muito pequenas as dificuldades para se avaliar as áreas eram grandes, consumiam muito tempo, além do limite de $\sim 1 \mu\text{m}$ que existe para resolução em microscopia óptica.

Oliver et al. [16] sugerem, em 1986, um método simples baseado nas curvas de carga-profundidade e no conhecimento da função área que fornece a área da seção transversal do penetrador como uma função da sua distância em relação à ponta.

Considere-se a Fig. (2.7), que mostra uma curva típica fornecida por um Nanoindentador. O método fundamenta-se na noção de que no ponto de carga máxima, o material adquire a forma do penetrador em uma dada profundidade. Se esta profundidade pode ser estabelecida através dos dados de carga e deslocamento, então a área projetada poderia ser estimada diretamente da função de forma.

Duas escolhas óbvias para a profundidade eram a profundidade para a carga máxima h_m , isto é, o deslocamento máximo no período de carga e a profundidade final h_f , ou seja, a profundidade residual da impressão após o descarregamento, ambas facilmente determináveis a partir dos dados de carga e deslocamento. Utilizando imagens geradas por um microscópio eletrônico de varredura, Oliver encontrou que a profundidade final fornecia melhores estimativas das áreas de contato do que a profundidade para carga máxima.

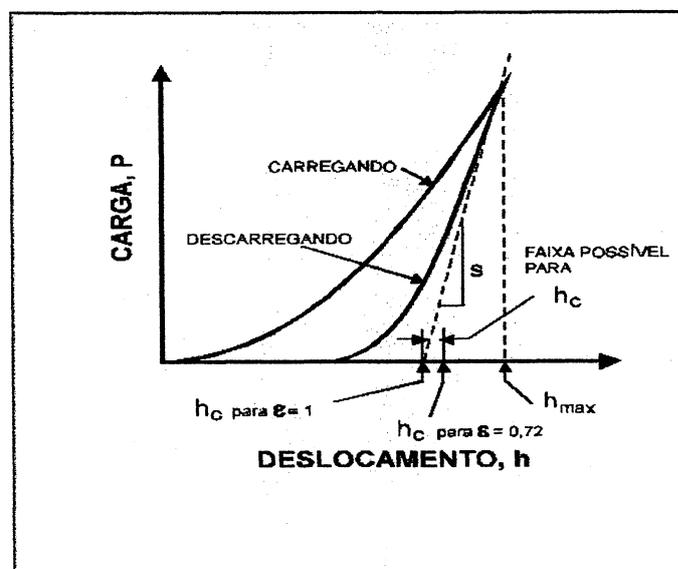


Fig. 2.7: Diagrama carga-profundidade para um ensaio monitorado de nanoindentação [1].

Doerner e Nix [17] em 1987, adotaram várias destas idéias para produzir um método mais compreensível para análise dos dados de uma penetração, a fim de se determinar a dureza e o módulo de elasticidade. Baseando-se na observação de ensaios em vários materiais verificaram que durante o estágio inicial do descarregamento, o comportamento do contato é

similar ao de um penetrador plano, isto é, a área de contato permanece constante quando o penetrador é aliviado.

Assim eles desenvolvem sua metodologia, adotando a expressão obtida por Loubet et al. [15] e para avaliar independentemente a área de contato, propuseram um método empírico simples baseado na extrapolação inicial da porção da curva de descarregamento para a carga zero. Esta profundidade h_p , chamada por eles de profundidade plástica, é usada na função de forma de um penetrador ideal de ponta piramidal, que tanto Vickers como Berkovich, fornece a área de contato pela seguinte expressão:

$$A = 24,5 \cdot h_p^2 = L^2 \quad (2.25)$$

Substituindo esta expressão na eq. (2.24) tem-se:

$$S_u = \frac{2 \cdot \sqrt{24,5}}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot h_p \quad (2.26)$$

Com um experimento cuidadoso no material Metglas 2826, confirmaram que a profundidade extrapolada fornece uma estimativa melhor da área de contato do que a profundidade máxima ou a profundidade final. Esta observação foi mais tarde ratificada por simulações feitas com métodos de elementos finitos para penetradores cônicos em silício e níquel por Bhattacharya e Nix [18].

King [19] analisa as expressões utilizadas para o cálculo da rigidez S_u considerando os trabalhos de Loubet et al. [15] e de Doerner e Nix [17]. Utilizando o método de elementos finitos para o problema de pontas de geometrias cilíndrica e piramidais de base quadrada e triangular para um semi-espaco isotrópico e elástico, King propõe que aquelas expressões sejam corrigidas por um fator β . Este fator assume os valores 1,0, 1,012 ou 1,034 se as seções transversais das pontas forem, respectivamente circulares, quadradas ou triangulares.

Desta forma, para o cálculo do módulo de elasticidade, utiliza-se a expressão (2.12) onde o módulo reduzido é obtido pela expressão abaixo:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot \beta} \cdot \frac{S_u}{\sqrt{A}} \quad (2.27)$$

2.4 MÉTODO DE OLIVER E PHARR

Em 1992 Oliver e Pharr [1] apresentam um trabalho que depois se torna uma referência nesta área, intitulado “An improved technique for determining hardness and elastic modulus”. Neste trabalho fazem uma revisão dos artigos publicados na área e propõe um novo método para o cálculo da dureza e do módulo elástico, e também para o cálculo da função área e calibração da ponta. Comentam em seu artigo que um dos problemas que encontram no método de Doerner e Nix refere-se à hipótese feita sobre a linearidade do descarregamento. Depois de vários anos realizando inúmeros ensaios de carga e profundidade em um grande número de materiais observaram que o descarregamento raramente é linear, mesmo no seu

estágio inicial. Para obter suas expressões, apresentam a representação esquemática de uma seção transversal em dois momentos de uma penetração, instantes de carga máxima e após o alívio da carga, mostrados nas figuras (2.7) e (2.8), nas quais são indicados os parâmetros utilizados no desenvolvimento.

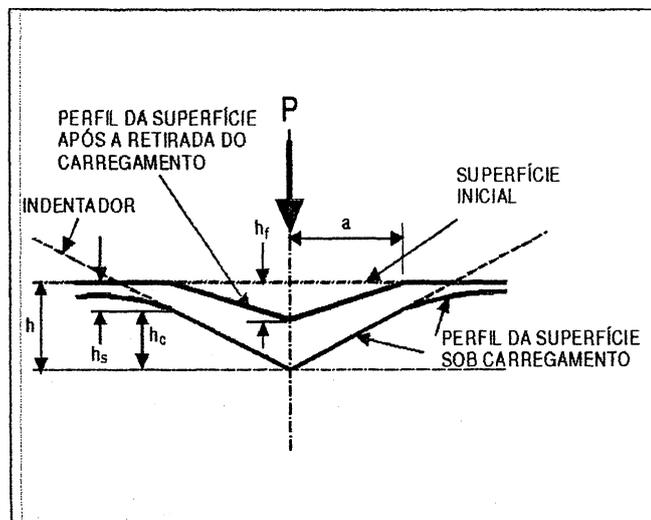


Fig. 2.8: Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração [1].

Adotando uma função de potência do tipo:

$$P_u = B_2 \cdot (h - h_f)^m = B_2 \cdot h_e^m \quad (2.28)$$

verificam que para os ajustes das curvas de descarregamento, os expoentes variavam desde 1,2 a 1,6. Além disso, empregando uma técnica onde a rigidez pode ser medida continuamente durante a penetração, eles encontraram que a rigidez de contato muda imediatamente e continuamente quando o penetrador é aliviado, como se esperava, pelas variações contínuas na área de contato. Estas duas observações juntas sugeriam que a aproximação de ponta plana não é inteiramente adequada para descrever o comportamento real do material.

É interessante notar que a figura registra as observações feitas por Sneddon quanto à forma de impressão deixada após o ensaio: uma recuperação elástica na profundidade, visualizada pela diferença $h - h_f$, e uma conservação da dimensão a que caracteriza a geometria do penetrador no contato.

Assim, considerando-se a Fig. (2.8) representativa do gráfico da carga em função da penetração, deduz-se que, para qualquer instante que a profundidade da ponta do penetrador h relaciona-se com a profundidade da impressão residual h_f e com a deslocamento elástico da superfície h_e pela seguinte relação:

$$h = h_f + h_e \quad (2.29)$$

Oliver e Pharr [1] adotando o modelo de penetrador cônico para a restituição elástica, de Sneddon, definiram o deslocamento da superfície no perímetro de contato h_s por:

$$h_s = \varepsilon \cdot \frac{P}{S_u} \quad (2.30)$$

onde ε é uma constante a ser determinada.

Das eq. (2.16) e (2.23) tem-se:

$$h_s = \frac{\varepsilon}{2} \cdot h_e \quad (2.31)$$

Por outro lado, considerando-se a expressão (2.17) quando ρ tende para a , y tende para h_s tem-se:

$$h_s = \left(\frac{\pi - 2}{\pi} \right) h_e \quad (2.32)$$

Da igualdade das eq. (2.31) e (2.32), segue-se que :

$$\varepsilon = 2 \left(\frac{\pi - 2}{\pi} \right) = 0,72 \quad (2.33)$$

Analogamente, utilizando a expressão para o parabolóide de revolução, eq. (2.19) e as expressões (2.23) e (2.30), obtém-se:

$$\varepsilon = 0,75 \quad (2.34)$$

Da mesma forma, considerando um penetrador de ponta cilíndrica, eq. (2.14) e (2.27), obtém-se:

$$\varepsilon = 1,0 \quad (2.35)$$

que é o valor que se encontra quando se utiliza o método de Doerner e Nix.

Oliver e Pharr [1] justificam a adoção no seu método do valor de $\varepsilon = 0,75$, comentando que a geometria do parabolóide de revolução oferece uma melhor descrição do comportamento da curva no descarregamento, uma vez que os valores experimentais dos expoentes das funções de potência utilizadas nos ajustes destas curvas variaram desde 1,25 até 1,51 com um valor médio de 1,40. Isto significa que a distribuição de pressão que realmente se forma ao redor da ponta do penetrador é melhor descrita pelo parabolóide de revolução.

Em qualquer instante durante a carga, o deslocamento total do penetrador h é dado por:

$$h = h_c + h_s \quad (2.36)$$

onde h_c é a profundidade de contato e h_s é o deslocamento da superfície no perímetro de contato. Como esta expressão é válida para todos os pontos do descarregamento, para o ponto de carga máxima sendo h_m a profundidade máxima, tem-se:

$$h_c = h_m - h_s = h_m - \varepsilon \cdot \frac{P}{S_u} \quad (2.37)$$

que é o valor que será utilizado na expressão para o cálculo da área de contato projetada.

Considerando que o penetrador não se deforma significativamente, Oliver e Pharr [1] propõem que a área de contato seja obtida através da medida da rigidez S_u , para uma amostra com valor de E_r conhecido. Supondo a estrutura de carregamento e a amostra representadas como duas molas em série, tem-se:

$$C = C_f + C_s \quad (2.38)$$

onde C é a submissão elástica total, C_f é a submissão elástica da estrutura de carga e C_s é a submissão elástica da amostra.

Como a submissão elástica da amostra durante o contato elástico é dada pelo inverso da rigidez, S_u , as eq. (2.27) e (2.38) combinadas conduzem à:

$$C = C_f + \frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot \beta \cdot E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad (2.39)$$

Pode-se notar que se o módulo de elasticidade reduzido for constante, um gráfico da submissão elástica em função de $A^{-1/2}$ é linear e, para um dado material conhecido, a interseção com o eixo das ordenadas fornece o valor da submissão elástica da estrutura. Utiliza-se inicialmente o valor da área de um penetrador Berkovich perfeito,

$$A = 24,5 h_c^2 \quad (2.40)$$

e obtém-se o valor da submissão elástica do sistema.

A área de contato, em função das submissões elásticas, é dada por [1]:

$$A = \frac{1}{\beta^2 E_r^2 (C - C_f)^2} \quad (2.41)$$

Para levar em conta o arredondamento da ponta Oliver e Pharr propõem que para um penetrador Berkovich, a função área seja obtida pelo ajuste de uma função polinomial dada por [1]:

$$A = 24,5 h_c^2 + c_1 h_c + c_2 h_c^{1/2} + c_3 h_c^{1/4} + \dots + c_8 h_c^{1/128} \quad (2.42)$$

onde os coeficientes c_i são constantes e o termo inicial descreve a geometria para um penetrador Berkovich perfeito, e por um processo iterativo, obtém-se os valores da submissão elástica do sistema e dos coeficientes da função área.

Com a área de contato determinada, o módulo de elasticidade pode ser obtido das eq. (2.27) e (2.12) e a dureza de sua definição equação (2.4).

Observe-se que o valor da dureza, utilizando-se a definição acima, pode ser diferente do valor obtido mediante uma definição mais convencional na qual a área é determinada pela medida direta do tamanho da impressão residual. A razão da diferença é que em alguns materiais uma porção da área de contato sob carga pode não ser plasticamente deformada, e como resultado, a área medida pela observação da impressão residual pode ser menor do que a área de contato projetada. Entretanto, para a maioria dos materiais, as duas definições dão resultados similares [1].

2.4 CAUSAS DE ERROS EM NANOINDENTAÇÃO

Nesta seção é feita uma abordagem resumida de alguns erros que podem ocorrer na nanoindentação. Como este tema é fundamental em nanoindentação e importante no desenvolvimento deste trabalho uma discussão mais detalhada deste assunto encontra-se no apêndice 2.

Segundo Mencík e Swain [20], em todo tipo de medidas ocorrem erros, que podem ser aleatórios ou sistemáticos, e são causados pelo instrumento de medida, método de avaliação, e pela amostra. A técnica da nanoindentação não é uma exceção, e nela existem uma série de fontes de erros. Embora, alguns sejam triviais, ligados com a função da carga ou com o sensor de profundidade, existem outros erros que não são óbvios, à primeira vista, e que podem levar a falsas conclusões, afetando não só os valores da quantidade estudada, mas também a sua distribuição.

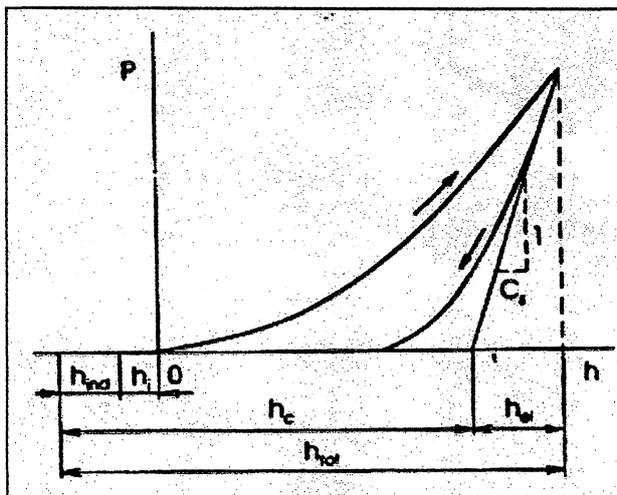


Fig. 2.9 a: Diagrama carga-profundidade indicando alguns possíveis erros durante a nanoindentação[20].

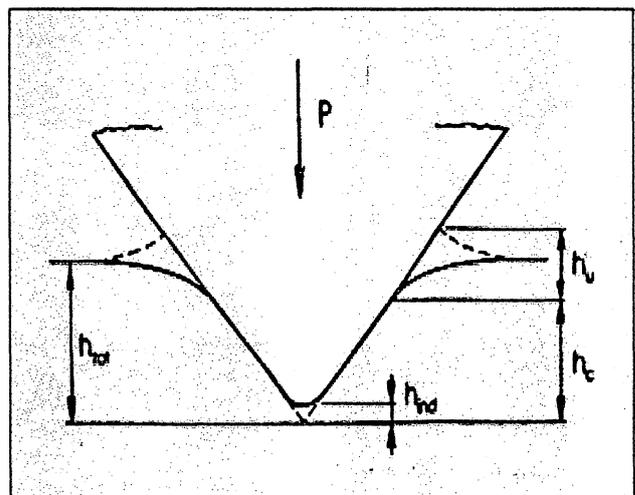


Fig. 2.9 b: Representação de uma penetração. As linhas tracejadas representam o empilhamento [20].

No momento em que o penetrador entra em contato com a amostra esta é pressionada por uma força mínima denominada P_i . A força P_i provoca uma penetração h_i , na amostra, que não é medida mas, deve ser acrescida ao deslocamento h , como mostram as figuras (2.9 a) e (2.9 b) [20]. Isto pode ser feito ajustando uma curva para o carregamento e extrapolando o ponto de carga zero.

Em escala nanométrica, a extremidade do penetrador real é arredondada e não pontiaguda. Como a área da seção projetada é determinada em função da profundidade de contato, torna-se necessário corrigir a profundidade devido a este arredondamento. Isto é realizado pela função área, no método de Oliver e Pharr. Outra forma de corrigir este erro é através do ajuste da curva de carregamento, determinando-se h_{ind} . Existem outras maneiras de se corrigir esse erro que são citadas no apêndice 2.

Outro tipo de erro que pode ocorrer em nanoindentação é causado por amostras com superfícies rugosas. Nestes casos, o contato entre o penetrador e amostra, num estágio inicial, é feito através de alguns pontos, tornando a área efetiva de contato menor do que a área suposta pelos modelos teóricos, e a rigidez aparente do material menor do que a rigidez verdadeira. Com o aumento da carga a superfície de contato torna-se maior, uma vez que nos pontos de contato ocorrem deformações elásticas e plásticas, motivadas pelas altas concentrações de tensão, e a resposta da amostra começa a corresponder a suas verdadeiras propriedades. Em princípio, a influência da rugosidade superficial deveria ser levada em conta através de uma profundidade corretiva similar à h_{ind} . Na prática, isto é complicado pelas diferentes superfícies topográficas de várias amostras, e mesmo de cada posição testada. Este é o motivo pelos quais não se corrige a rugosidade superficial, e em consequência os valores do módulo de elasticidade e da dureza, para profundidades de penetração menores do que 20 nm (às vezes até acima de 50 nm) são menos confiáveis [20].

Ainda segundo Mencík e Swain [20] fatores aleatórios causam uma dispersão das medidas de profundidades, especialmente durante o descarregamento, provocando desvios nos valores do módulo de elasticidade e da dureza. A falta de homogeneidade das propriedades da amostra, tanto na escala macro como na escala microscópica, conduzem a erros que podem ser avaliados e reduzidos utilizando métodos estatísticos tais como, testes de hipóteses ou análise de variância. Portanto, é necessário um tratamento estatístico de dados não somente devido ao ruído no sistema de medida, mas também, devido à dispersão dos valores das propriedades da amostra.

Tsui et al.[21] apresentam um trabalho onde comparam penetrações feitas com três pontas de geometrias diferentes, com mesma relação profundidade-área de contato, a saber: penetrador cônico com semi-ângulo de ponta de $70,3^\circ$, penetrador Vickers e o penetrador Berkovich, em quatro tipos de materiais: sílica, alumínio, ouro e safira. Inicialmente determinam a submissão elástica do equipamento pelo método de Oliver e Pharr, depois fazem as penetrações com várias cargas nos diferentes materiais e as áreas obtidas a partir do nanoindentador são comparadas com áreas medidas através de microscopia eletrônica de varredura. Concluem que, utilizando a técnica para estabelecer a função área do penetrador, é possível utilizar penetradores cônicos ou Vickers na medida de módulo de elasticidade pelos métodos de nanoindentação, embora estes penetradores apresentem mais defeitos de pontas do que o penetrador Berkovich. Por outro lado, os defeitos das pontas atrapalham a interpretação da dureza medida pelos métodos de nanoindentação, uma vez que existe uma mudança no modo de deformação, passando de puramente elástico a baixas cargas para elástico-plástico para altas cargas. Este fenômeno é mais importante em materiais duros, como cerâmicas e vidros, do que em metais.

Herrmann et al. [22] narram avanços na determinação da função área dos penetradores utilizados em nanoindentação. Apresentam os resultados da determinação da função área dos penetradores por dois métodos: determinação direta através de medidas obtidas utilizando microscópio de força atômica e por penetração em materiais com módulo

de elasticidade e razão de Poisson conhecidos, sendo a área do penetrador calculada através de medidas de microscopia de força atômica. Os materiais utilizados foram sílica e tungstênio. Determinam a submissão elástica do equipamento através de um método baseado no de Oliver e Pharr, uma vez que o conhecimento deste parâmetro é um pré-requisito necessário para uma determinação precisa das propriedades mecânicas de filmes finos, em especial do módulo de elasticidade.

Cheng e Cheng [23] desenvolvem um estudo sobre os efeitos do arredondamento da ponta de penetradores pontiagudos sobre as medidas das propriedades mecânicas. O estudo baseia-se em métodos de análise dimensional e de elementos finitos aplicados a curvas obtidas por penetradores idealmente cônicos indentando sólidos perfeitamente elástico-plásticos. Descrevem que para uma penetração em sólidos perfeitamente elástico-plásticos, utilizando-se penetradores rígidos cônicos com ponta esférica, a carga P é uma função do módulo de elasticidade E , da tensão de escoamento σ_e , da razão de Poisson ν , da profundidade h e do raio da ponta R , dada por:

$$P = E.h^2.\Pi_R\left(\frac{\sigma_e}{E}, \nu, \frac{h}{R}\right) \quad (2.43)$$

onde Π_R é uma função adimensional, que depende dos parâmetros adimensionais supra referidos.

Para um penetrador idealmente cônico, a carga é dada por:

$$P = E.h^2.\Pi\left(\frac{\sigma_e}{E}, \nu\right) \quad (2.44)$$

Considerando que a carga pode ser aproximada por uma função de segunda ordem do tipo

$$P = c_0 h^2 + c_1 h + c_2 \quad (2.45)$$

Obtém os valores de c_0 e c_1 , que podem ser dados por:

$$c_0 = E\Pi\left(\frac{\sigma_e}{E}, \nu\right) \quad (2.46)$$

$$c_1 = 2.E.\Pi\left(\frac{\sigma_e}{E}, \nu\right)\left(\frac{1}{\text{sen}\theta} - 1\right).R \quad (2.47)$$

Baseando-se nesta análise propõe um método para determinar a tensão de escoamento σ_e , e o raio do penetrador R , utilizando as curvas de penetração de materiais de propriedades elásticas conhecidas, e duas curvas desenvolvidas no artigo. Consideram também que a mesma análise é possível de se aplicar para as curvas de cargas de penetradores piramidais (Vickers ou Berkovich).

Bolshakov et al. [24] comentam em seu artigo que os métodos comumente utilizados na análise dos dados de carga-deslocamento de nanoindentação fornecem boas previsões da área de contato nos casos de materiais duros, mas podem subestimar a área de contato até ao redor de 40% para materiais moles com encruamento. Estes resultados subestimados são devidos ao empilhamento de material que se forma ao redor da impressão e conduz a erros significativos nas medidas de dureza e de módulo elástico. Aplicando a teoria de elementos finitos ao modelo de um penetrador cônico para um grande número de materiais apresentam resultados referentes a simulações que fizeram. Determinam a magnitude dos erros em dureza e módulo de elasticidade que podem ocorrer se o empilhamento for ignorado. Mostram, nesse trabalho, que a razão da profundidade final e a profundidade máxima, h_f/h_m , que se relaciona diretamente com a razão entre a dureza e o módulo de elasticidade, H/E , é um parâmetro importante para identificar a ocorrência do empilhamento.

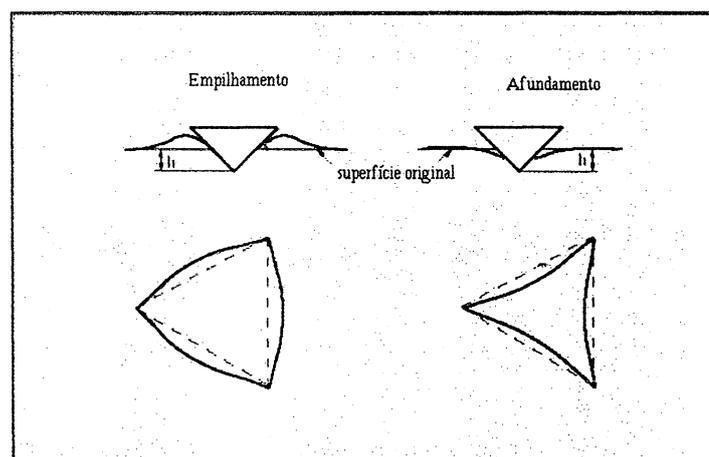


Fig. 2.10: Ilustração do fenômeno do Empilhamento e do Afundamento de material indentedo com a Ponta Berkovich.

Tsui e Pharr [25], estudando penetrações em filmes de alumínio depositado sobre vidro, determinaram alguns dos efeitos do substrato nas medidas de propriedades mecânicas de filmes moles sobre substratos duros. Um efeito importante quando se tem este tipo de amostra é o empilhamento de material ao redor da impressão deixada pela penetração. No caso de deposição do alumínio sobre um substrato há um aumento de até 50% na área de contato em relação ao cristal isolado devido ao empilhamento. Outro efeito importante provém das incertezas na determinação das medidas experimentais da rigidez, uma vez que o filme apresenta o fenômeno da fluência e também o substrato altera significativamente a curva de descarregamento. Concluem o trabalho afirmando que como os métodos padronizados para as medidas de nanoindentação não levam em conta o empilhamento de material, a área de contato é subestimada, o que provoca erros nas medidas da dureza e do módulo de elasticidade. Por outro lado, erros adicionais são produzidos pelas imprecisões das medidas da rigidez causados pela fluência do filme e pelos efeitos do substrato na forma da curva de descarregamento. Coletivamente provocam uma superestimação da dureza em até 100% e do módulo de elasticidade em até 50%. Quando a profundidade de penetração é ao redor de um décimo da espessura do filme, o aumento induzido do empilhamento é desprezível e a dureza e o módulo de elasticidade medidos por esta técnica estão dentro dos valores esperados

Bolshakov e Pharr [26], comentam que a determinação da dureza e do módulo de elasticidade dos materiais estão baseados na solução de Sneddon para a penetração de um semi-espaço elástico por um penetrador rígido axialmente simétrico. Estes métodos apresentam falhas que provocam uma subestimação da carga e da rigidez do contato e um aumento do módulo de elasticidade com erros cuja magnitude dependem do ângulo do penetrador e da razão de Poisson do material estudado. Embora estas soluções sejam largamente utilizadas, não se procurou determinar o seu desempenho para as condições de deformações finitas, como no caso da maioria dos experimentos de nanoindentação com penetradores pontiagudos. Em seu trabalho desenvolvem o problema analiticamente para o caso de um penetrador cônico e comparam os seus resultados com simulações que faz utilizando o método de elementos finitos. Para um penetrador cônico rígido com um semi-ângulo de vértice de $70,3^\circ$, isto é, com um ângulo que fornece a mesma relação área-profundidade de um penetrador Berkovich comumente utilizado nos experimentos de nanoindentação, a diminuição da carga e da rigidez de contato e o aumento do módulo de elasticidade é da ordem de 13%. Estabelecem neste trabalho a necessidade de se corrigir a expressão da rigidez com a introdução de um fator γ , que depende das propriedades elásticas do material e da geometria do penetrador, caracterizadas, respectivamente, pela razão de Poisson ν e pelo semi-ângulo do vértice do cone ϕ . Desta forma, propõe que a rigidez seja dada por:

$$S_u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \beta \cdot \frac{E}{(1-\nu^2)} \cdot \gamma \cdot \sqrt{A} \quad (2.48)$$

na qual

$$\gamma = 1 + \frac{(1-2\nu)}{4 \cdot (1-\nu) \cdot \text{tg} \phi} \quad (2.49)$$

Os autores [26] também chamam a atenção para o fato de que a área de contato deduzida a partir da solução de Sneddon pode, também, ser afetada pelos problemas identificados acima. Se forem feitas correções na área de contato elas afetarão não só as medidas do módulo elástico como também as de dureza.

Hay et al. [27], seguindo a linha do trabalho anterior realizaram experimentos em tungstênio e alumínio utilizando um penetrador canto de cubo onde os efeitos são aumentados pelo pequeno ângulo do penetrador. Seu trabalho tem um duplo objetivo: primeiro, dar um suporte experimental sobre o desenvolvimento analítico e numérico feito anteriormente; segundo, rever os procedimentos de análise de dados para um melhor entendimento dos erros sistemáticos que podem ser obtidos através das medidas do módulo de elasticidade e da dureza. Propõe que a rigidez de uma amostra seja dada por:

$$S_u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \beta \cdot \frac{E}{(1-\nu^2)} \cdot \sqrt{\gamma_c^2 A} \quad (2.50)$$

onde a área de contato é corrigida pelo fator γ_c , que pode ser obtido por ocasião da calibração da ponta.

2.6 DIAGRAMAS CARGA-PROFUNDIDADE

Menciak e Swain [7], considerando a definição de trabalho comentam que a área sob a curva de carregamento no diagrama carga-profundidade, OABO na Fig. (2.11), corresponde à energia total empregada durante a penetração do penetrador no material, W_i . A área abaixo da curva de descarregamento (ABCA) corresponde à energia devolvida pelo sistema durante o descarregamento, W_e . A diferença, $W_r = W_i - W_e$ (área OACO), expressa a energia retida, consistindo no trabalho gasto na deformação plástica, ou em outros processos irreversíveis (como trincas). Todas estas três energias podem ser facilmente calculadas a partir dos dados obtidos.

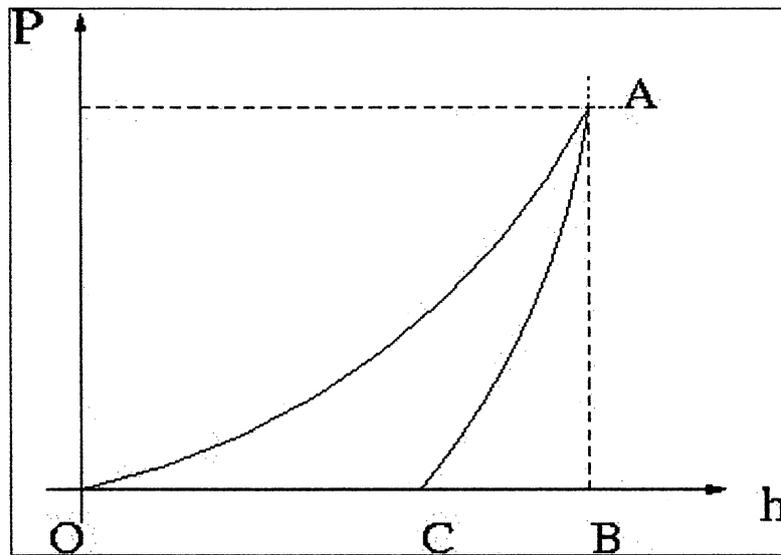


Fig. 2.11: Diagrama carga-profundidade com a definição dos pontos para a definição dos trabalhos.

Existem vários motivos para fazer um ajuste das curvas de carga e de descarregamento de um ensaio de nanoindentação, por funções analíticas. Por exemplo, a qualidade da informação obtida depende tanto da precisão do modelo teórico como dos dados experimentais utilizados na curva a ser ajustada [7].

É necessário realizar o ajuste da curva de carregamento por duas razões: porque torna possível avaliar a profundidade de penetração inicial h_i , e porque torna possível descrever o comportamento do material dentro de um certo intervalo de cargas ou de profundidades. Se a curva de carregamento é razoavelmente suave, pode ser aproximada por uma expressão simples do tipo [7]:

$$P_i = B_1 \cdot h^n \quad (2.51)$$

onde h é a profundidade de penetração total, corrigida com o acréscimo do valor h_i , B_1 e n são constantes.

Existem várias razões para utilizar esta expressão mais geral ao invés de uma quadrática, que é a solução encontrada no caso de um cone penetrando uma superfície idealmente elástica:

- o penetrador não é idealmente pontiagudo;
- as deformações plásticas influenciam a resposta somente após o penetrador ter atingido uma certa profundidade;
- existe o atrito entre o penetrador e a superfície;
- o material ensaiado não é idealmente homogêneo.

Também outros processos podem estar envolvidos como a densificação do material e o surgimento de trincas.

As constantes de regressão B_1 e n , são determinadas com a aplicação do método dos mínimos quadrados sobre a equação acima linearizada (logarítmica). Entretanto, se a energia total do carregamento, W_t , é conhecida (determinada através da área sob a curva da carga em função da profundidade), as constantes podem ser obtidas por um caminho bem simples. A energia consumida correspondente pode ser dada por:

$$W_t = \int_0^{h_m} P_t \cdot dh = \int_0^{h_m} B_1 h^n dh = \frac{1}{n+1} B_1 h_m^{n+1} = \frac{1}{n+1} P \cdot h_m \quad (2.52)$$

então:

$$n = (P \cdot h_m / W_t) - 1 \quad (2.53)$$

$$B_1 = \frac{P}{h_m^n} \quad (2.54)$$

onde P é a carga máxima no ensaio, e h_m é a correspondente profundidade de penetração total do penetrador.

A aproximação da curva de descarregamento por uma função conveniente é sempre mais importante do que a curva de carregamento. (Os erros associados com as estimativas de H e especialmente de E dependem fortemente da precisão na determinação da rigidez $S_u = dP_u/dh$). A determinação da tangente a uma curva experimental é, em princípio, simples. Ajusta-se inicialmente, uma função de regressão conveniente, e depois faz-se a sua derivada. Entretanto, em alguns casos, (particularmente se materiais rígidos são testados com cargas e profundidades de penetração pequenas), é uma tarefa complicada pela dispersão dos valores individuais. Esta dispersão tem diversas fontes: fluência e outros efeitos no material durante o descarregamento, ruídos no sistema de medidas, adesão e efeitos de “stick-slip” (cravamento e deslizamento) entre o penetrador e a amostra, e o espalhamento nas propriedades da amostra se dados de várias penetrações são avaliadas [7].

A magnitude dos correspondentes erros em dP_u/dh e h_c podem ser reduzidas pelo uso de uma parte mais longa da curva de descarregamento para o ajuste. A condição necessária é que a função de regressão deve se ajustar bem com a curva experimental. Desde que a resposta é elástica no começo da curva de descarregamento, a teoria para contatos elásticos deve ser usada. A expressão geral para este caso é [7]:

$$P_u = B_2 \cdot (h - h_f)^m \quad (2.28)$$

onde P_u é a carga para o descarregamento, B_2 é uma constante, h_f é a profundidade de impressão residual e m é uma constante que deveria ter os seguintes valores: 2 para cones, 3/2 para um parabolóide (ou esfera para pequenas profundidades) e 1 para pontas cilíndricas [7].

Novamente a situação com materiais reais é mais complexa; além dos fatores envolvidos durante o carregamento, a adesão do penetrador na superfície, as trincas no descarregamento e mesmo o fluxo plástico reversivo no material indentado interfere na regra. Por estas razões, o valor de m pode ser diferente para diferentes materiais.

A função de regressão para o descarregamento é particularmente importante para a determinação da profundidade de contato h_c , da dureza H e do módulo de elasticidade E , mas pode ser também utilizada para determinação aproximada da profundidade da impressão residual h_f , para um processo de descarregamento modelado ou para o cálculo da energia elástica restituída durante o descarregamento, W_e [7]:

$$W_e = \int_{h_f}^{h_m} P_u \cdot dh = \int_{h_f}^{h_m} B_2 (h - h_f)^m dh = \frac{1}{m+1} P(h_m - h_f) \quad (2.55)$$

Combinando as eq. (2.52) e (2.55) obtém-se a seguinte relação entre as razões de profundidades e energias:

$$1 - \frac{h_f}{h_m} = \frac{m+1}{n+1} \frac{W_e}{W_t} \quad (2.56)$$

que pode ser utilizado como um parâmetro característico da avaria permanente causada em vários materiais pela penetração. Nesta expressão h_m é a profundidade total de penetração do penetrador durante o carregamento.

As constantes de regressão B_2 , h_f e m são usualmente determinadas tendo-se em vista a precisão da parte superior da curva de descarregamento [1]. Como consequência, os valores calculados da energia restituída, W_e , ou da impressão residual h_f , podem diferir dos valores verdadeiros, particularmente se algum processo irreversível, como uma trinca, ocorrer durante o descarregamento. Por esta razão, podem ser obtidas melhores caracterizações da reação média dentro de todo intervalo de variação de carga, pelo cálculo das constantes de regressão dos valores medidos de W_e de forma semelhante à descrita para a curva de carregamento.

2.7 RELAÇÕES ENTRE DUREZA, MÓDULO DE ELASTICIDADE E TRABALHO

Sakai [28] considera que as equações constitutivas para descrever as deformações elasto-plásticas da superfície de materiais frágeis são dadas por:

$$h = h_e + h_p \quad (2.57)$$

onde h é a profundidade atingida pela ponta; h_e é a parte restituída elasticamente e h_p a parte que ficou deformada plasticamente.

Considerando as curvas de carga e descarregamento como sendo quadráticas, a força é dada, respectivamente, por [28]:

$$P_t = A_t \cdot h^2 \quad (2.58)$$

$$P_u = A_e \cdot h_e^2 = A_e \cdot (h - h_f)^2 \quad (2.59)$$

Considerando o trabalho retido dado por:

$$W_r = W_t - W_e = \int_0^{h_m} A_t \cdot h^2 \cdot dh - \int_{h_f}^{h_m} A_e \cdot (h - h_f)^2 \cdot dh \quad (2.60)$$

de considerações sobre a geometria do penetrador Vickers, da expressão da dureza, o autor obtém, entre outras, a seguinte relação [28]:

$$W_r = \left(\frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{\alpha_0 \cdot t g^2 \psi}} \right) \cdot \frac{1}{H} \cdot P^{3/2} \quad (2.61)$$

onde α_0 é uma constante que no caso do penetrador Vickers é igual à 2 e ψ é o semi-ângulo entre as faces do penetrador.

Desta forma, com os dados de carga de um penetrador é possível calcular a energia retida e com um gráfico desta energia em função de $P^{3/2}$, pode-se estimar a dureza.

Gubicza et al. [29] seguindo o desenvolvimento anterior obtém um método aproximado para se determinar a dureza e o módulo de elasticidade trabalhando com pontas Vickers, a partir dos gráficos de carga e de descarregamento. Considerando a força aplicada pelo penetrador como uma função quadrática, tanto no carregamento como no descarregamento,

$$P_t = c_1 h^2 \quad (2.62)$$

$$P_u = c_2 h_e^2 \quad (2.63)$$

obtém expressões para os trabalhos total, elástico e retido durante uma penetração dadas respectivamente por:

$$W_t = \frac{c_1}{3} h_m^3 \quad (2.64)$$

$$W_e = \frac{c_2}{3} (h_m - h_f)^3 \quad (2.65)$$

$$W_r = W_t - W_e \quad (2.66)$$

Considerando as relações da carga dadas pelas eq. (2.62) e (2.63), estes trabalhos podem ser escritos como:

$$W_t = \frac{1}{3\sqrt{c_1}} P^{3/2} \quad (2.67)$$

$$W_e = \frac{1}{3\sqrt{c_2}} P^{3/2} \quad (2.68)$$

$$W_r = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\sqrt{c_1}} - \frac{1}{\sqrt{c_2}} \right) P^{3/2} \quad (2.69)$$

das equações acima resulta que:

$$\frac{W_e}{W_t} = \sqrt{\frac{c_1}{c_2}} \quad (2.70)$$

Para um material idealmente plástico, a dureza Vickers é dada por [29]:

$$H_v = \alpha_1 \cdot \frac{P}{h_m^2} = \alpha_1 \cdot c_1 \quad (2.71)$$

onde α_1 é uma constante obtida a partir da definição de dureza Vickers e da geometria do penetrador, dada por $\alpha_1 = 0,038$.

Para os materiais que não são idealmente plásticos, os autores propõe que a dureza seja dada por [29]:

$$H_v = \alpha_1 \cdot c_1 \cdot \frac{W_t}{W_r} \quad (2.72)$$

Partindo das equações de Sneddon os autores propõe a expressão abaixo para o módulo de elasticidade [29]:

$$E = \alpha_2 \cdot c_1 \cdot \frac{W_t}{W_e} \quad (2.73)$$

onde α_2 é dado por:

$$\alpha_2 = \frac{2 \cdot (1 - \nu^2) \cdot \gamma^{1/2}}{\text{tg}(\psi) \cdot \alpha_0} \quad (2.74)$$

Nesta expressão, para o penetrador Vickers os parâmetros α_0 , γ e ψ assumem, respectivamente, os seguintes valores: 2 , $\pi/2$ e $74,05^\circ$.

Tuck et al. [30] desenvolvem um método para o cálculo da dureza em materiais, similar aos anteriores.

Partindo da definição de trabalho:

$$W = \int P.dh \quad (2.75)$$

da relação entre os trabalhos total, elástico e plástico:

$$W_t = W_e + W_r \quad (2.76)$$

e da relação da dureza:

$$H = \frac{k.P}{h^2} \quad (2.77)$$

chegam à seguinte expressão para a dureza [30]:

$$H = \frac{k.P^3}{9.W_t^2} \quad (2.78)$$

nesta expressão k é o fator de forma do penetrador, que para a geometria Vickers vale $0,0378$ e para a geometria Berkovich vale $0,0408$.

De uma forma análoga definem a dureza em função do trabalho plástico dada por [30]:

$$H_p = \frac{k.P^3}{9.W_r^2} \quad (2.79)$$

Aplicam o método para uma série de materiais comparando com os resultados com o método de Oliver e Pharr, e também com micropenetrações [30]. Os autores reconhecem que o método falha para pequenas cargas e pequenas profundidades.

Cheng e Cheng [31], utilizando análise dimensional e cálculos de elementos finitos, derivam relações entre as curvas de carga e descarregamento, profundidade de contato, dureza, módulo de elasticidade, trabalho, etc.

Durante o carregamento, a força P e a profundidade de contato podem ser escritas , de acordo com a análise dimensional por:

$$P = E.h^2 . \Pi_\alpha \left(\frac{\sigma_e}{E}, \nu, n, \theta \right) \quad (2.80)$$

$$h_c = h \cdot \Pi_\beta \left(\frac{\sigma_e}{E}, \nu, n, \theta \right) \quad (2.81)$$

onde Π_α e Π_β são funções adimensionais dos quatro parâmetros adimensionais já citados.

Os mesmos autores fazem algumas observações: primeira, que a força sob o penetrador é proporcional ao quadrado da profundidade, h ; segunda, que a profundidade de contato h_c é proporcional à profundidade h . Consequentemente, a dureza sob a carga é independente da profundidade h , ou da carga do penetrador P . Como o descarregamento acontece após o carregamento, durante o qual o penetrador atinge a profundidade máxima h_m , a equação da curva utilizando análise dimensional é dada por:

$$P = E \cdot h^2 \cdot \Pi_\gamma \left(\frac{\sigma_e}{E}, \frac{h}{h_m}, \nu, n, \theta \right) \quad (2.82)$$

onde Π_γ é uma função adimensional dos cinco parâmetros explicitados. A expressão (2.82) mostra que a força P em geral não é proporcional ao quadrado da profundidade, uma vez que depende da razão h/h_m , através da função Π_α .

Os autores [31] apresentam uma relação entre dureza, módulo de elasticidade e trabalho de penetração dada por:

$$\frac{H}{E_r} = \Pi_\theta \left(\frac{W_t - W_e}{W_t} \right) \quad (2.83)$$

Mostram, desta forma, que existe uma relação aproximadamente linear entre H/E_r e $(W_t - W_e)/W_t$. Consequentemente, o valor de H/E_r pode ser obtido através de medida de W_e e W_t , os quais podem ser determinados por uma simples integração numérica, baseada nas medidas de força e deslocamento [31]. A razão entre dureza e módulo de elasticidade tem um interesse tribológico significativo. Esta razão multiplicada por um fator geométrico é o índice de plasticidade, que descreve as propriedades de deformação de superfícies rugosas. A eq. (2.83) fornece um método alternativo para medir H/E_r . Ambas grandezas podem ser obtidas utilizando a relação acima junto com a equação que relaciona o módulo de elasticidade, a rigidez e a área de contato, vista anteriormente.

Hainsworth et al. [32] em seu artigo, comentam que as curvas carga-deslocamento obtidas em ensaios de nanoindentação fornecem uma “impressão digital mecânica” da resposta de um material à deformação por contato, e que nos últimos anos, focalizou-se muito a atenção na compreensão dos fatores que controlam as formas detalhadas das curvas de descarregamento e como podem ser obtidos parâmetros tais como a área de contato, o módulo de Young e a dureza.

Comentam também os autores [32] que no caso da curva de descarregamento ser bem comportada, isto é, quando é feito um ajuste por uma função de potência e o comportamento da função se aproxima do comportamento linear, então a análise é bem sucedida. Entretanto, quando são realizados testes em materiais que possuem uma recuperação elástica considerável quando a carga é removida, como muitos materiais rígidos e duros, ou sistemas não homogêneos como aqueles que empregam revestimentos finos e duros,

não existe um bom modelo para ajustar a curva de descarregamento. Isto traz muitas dificuldades para a obtenção de dados de propriedades mecânicas válidas para estes tipos de materiais.

Nesse trabalho Hainsworth et al. [32] propõem novas relações entre o módulo de Young, dureza, geometria do penetrador, e o deslocamento máximo para uma dada carga. Iniciam sua fundamentação comentando que quando um material rígido e plástico é indentado, um raio de contato característico a pode ser expresso por:

$$a = \sqrt{\frac{P}{H}} \quad (2.84)$$

onde P é a carga e H a dureza, que é considerada constante com o aumento da carga.

Para penetradores cônicos ou piramidais, a profundidade de penetração plástica h_p é diretamente relacionada com o raio de contato a pela expressão

$$h_p = \phi_1 \cdot a \quad (2.85)$$

onde ϕ é uma constante que depende da seção transversal e do ângulo do particular penetrador utilizado e então relaciona o raio de contato característico com a geometria do penetrador real. Daí, segue-se que:

$$h_p = \phi_1 \cdot \sqrt{\frac{P}{H}} \quad (2.86)$$

Além disso, há uma contribuição elástica instantânea, que, por análise dimensional, tem a forma dada por:

$$h_e = \psi_1 \cdot \frac{P}{E \cdot a} \quad (2.87)$$

onde E é o módulo de Young e ψ_1 é outra constante empírica.

Substituindo o valor do raio característico da expressão (2.84) e somando as contribuições elástica e plástica para se obter h , profundidade total da penetração, tem-se:

$$h = \phi_1 \sqrt{\frac{P}{H}} + \psi_1 \frac{P}{E} \sqrt{\frac{H}{P}} \quad (2.88)$$

Desta expressão, fatorando a termo $(P/E)^{1/2}$, tem-se:

$$h = \sqrt{\frac{P}{E}} \left(\phi_1 \sqrt{\frac{E}{H}} + \psi_1 \sqrt{\frac{H}{E}} \right) \quad (2.89)$$

de onde segue-se diretamente que [32]:

$$h^2 = \frac{P}{E} \left(\phi_1 \sqrt{\frac{E}{H}} + \psi_1 \sqrt{\frac{H}{E}} \right)^2 \quad (2.90)$$

Portanto, segundo Hainsworth [32] a força durante o carregamento pode ser expressa por:

$$P = K_m h^2 \quad (2.91)$$

onde K_m é um parâmetro elástico-plástico que é dado por:

$$K_m = E \left(\phi_1 \sqrt{\frac{E}{H}} + \psi_1 \sqrt{\frac{H}{E}} \right)^{-2} \quad (2.92)$$

Este valor pode ser comparado com o valor determinado experimentalmente com:

$$K_{\text{exp}} = \frac{P}{h^2} \quad (2.93)$$

Hainsworth et al. [32] ajustaram os valores de ϕ_1 e ψ_1 para chegar mais próximo possível a igualdade dos valores de K_m e de K_{exp} para uma grande relação de materiais e obtiveram os seguintes valores: $\phi_1 = 0,194$ e $\psi_1 = 0,930$.

Uma das aplicações do método acima é que caso se conheça o módulo de elasticidade, a dureza pode ser obtida e vice-versa. Outra aplicação é que se trata de uma alternativa atrativa para modelos de elementos finitos, e uma aproximação para aqueles casos em que a análise das curvas de descarregamento é impraticável. Os autores reconhecem que o modelo não se aplica para pequenas cargas e pequenas profundidades.

Malzbender et al. [33-34] utilizando o modelo anterior obtém para um penetrador Berkovich ideal a relação:

$$P = \frac{Eh^2}{\left(\sqrt{\frac{E}{(24,5)H}} + \varepsilon \sqrt{\frac{\pi}{4} \frac{H}{E}} \right)^2} \quad (2.94)$$

Consideram que para levar em conta a função área real, a expressão passa a ser dada por:

$$P = \frac{Eh^2}{\left(\sqrt{\frac{E}{(24,5 + 5,7/h_c)H}} + \varepsilon \sqrt{\frac{\pi}{4} \frac{H}{E}} \right)^2} = Kh^2 \quad (2.95)$$

Chamam h_c de profundidade permanente:

$$h_c = \frac{2}{\pi} h \quad (2.96)$$

Analisando as curvas de P em função de h e suas derivadas aplicam em revestimentos híbridos orgânicos e inorgânicos e vidro determinando dureza e módulo de elasticidade e também estimam fraturas.

2.8 DERIVADAS DAS FUNÇÕES DE CARGA E DESCARREGAMENTO

Em 1994 Rother [35-36], apresenta um método de análise de propriedades de materiais a partir das derivadas das curvas de carregamento, em relação à profundidade da penetração. Com este método avalia a resistência de materiais e também de sistemas com superfícies modificadas. Parte das seguintes hipóteses:

- 1) Um penetrador praticamente indeformável gera uma zona de deformação em sua vizinhança, durante a penetração na amostra material.
- 2) A zona de deformação pode ser considerada como um penetrador virtual que propaga na frente do penetrador real no interior do material ensaiado.
- 3) Podem ser obtidos os valores médios das densidades de energia para os diferentes processos de deformação relacionados com a propagação do penetrador virtual em relação ao volume, e também em relação à área da fronteira do penetrador virtual.

A Fig. (2.12) representa a formação e a propagação do penetrador virtual em consequência dos processos de deformações sob a ponta do penetrador, mostrando [35]:

- a pressão inicial do penetrador, que gera um encurvamento da superfície fronteira do material, com a conseqüente formação e separação dos contornos dos grãos (trincas);
- a formação do penetrador virtual dentro do material, o volume densificado de material dentro do volume do penetrador virtual e
- o deslocamento tangencial no contato entre o penetrador real e a superfície, gerando deformações por cisalhamento.

Desta forma, Rother [35] considera que o carregamento pode ser dividido em três fases, levando em conta os princípios de deformação e as energias correlatas, correspondentes às profundidades de penetração. Na primeira fase, de separação dos grãos e, ou geração de trincas, a energia total de deformação W_t é dada por:

$$W_t = \varepsilon_G \cdot h^2 \left(1 + \alpha_3 \cdot \ln \left(\frac{h}{h_0} \right) \right) \quad (2.97)$$

onde ε_G é a densidade de energia relativa à separação dos contornos de grãos, α_3 é um fator de proporcionalidade entre a deformação e a trinca do contorno de grão e h_0 é a profundidade inicial da trinca do contorno de grão.

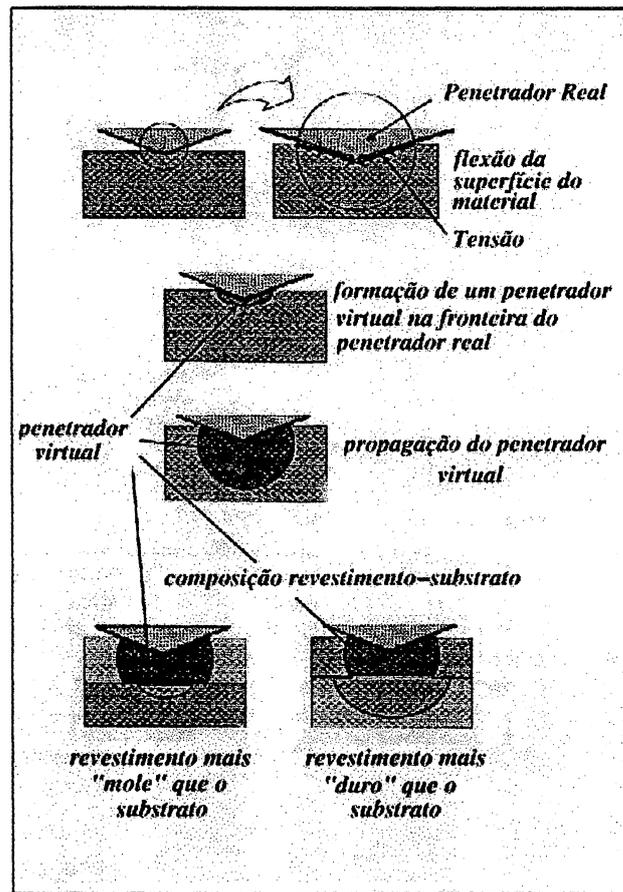


Fig. 2.12: Reprodução da figura do trabalho de Rother [35].

Assim pode-se obter que:

$$P_l = \frac{dW}{dh} = 2 \cdot \varepsilon_G \cdot h \cdot \left(1 + \alpha_3 \cdot \ln \left(\frac{h}{h_0} \right) \right) \quad (2.98)$$

$$S_l = \frac{dP_l}{dh} = 2 \cdot \varepsilon_G \cdot \left(1 + \alpha_3 \cdot \ln \left(\frac{h}{h_0} \right) \right) + 3 \cdot \varepsilon_G \cdot \alpha_3 \quad (2.99)$$

Na segunda fase, de densificação isotrópica do volume e de deformações cisalhantes na zona de deformação, o trabalho pode ser dado por:

$$W = \varepsilon_V \cdot h^3 + \varepsilon_A \cdot h^2 \quad (2.100)$$

na qual ε_V é a densidade de energia relativa à densificação volumétrica e ε_A é a densidade de energia relativa às deformações cisalhantes.

Da expressão (2.100) segue-se que:

$$P_l = 3.\varepsilon_V.h^2 + 2.\varepsilon_A.h \quad (2.101)$$

$$S_l = 6.\varepsilon_V.h + 2.\varepsilon_A \quad (2.102)$$

Na terceira fase, referente as deformações cisalhantes na fronteira da zona de deformação sem densificação volumétrica:

$$W = \varepsilon_B.h^2 \quad (2.103)$$

$$P_l = 2.\varepsilon_B.h \quad (2.104)$$

$$S_l = 2.\varepsilon_B \quad (2.105)$$

A Fig. (2.13) representa esquematicamente o resultado de uma penetração em um material em um gráfico de S_l em função da profundidade. Mostra que a curva poderia ser dividida em duas as partes: a primeira, em que a dependência entre as variáveis seria logarítmica e a segunda linear. Considerando-se um material composto, as linhas tracejadas ilustram qual seria a forma esperada do gráfico após a penetração do penetrador virtual através da interface entre o revestimento e o substrato material.

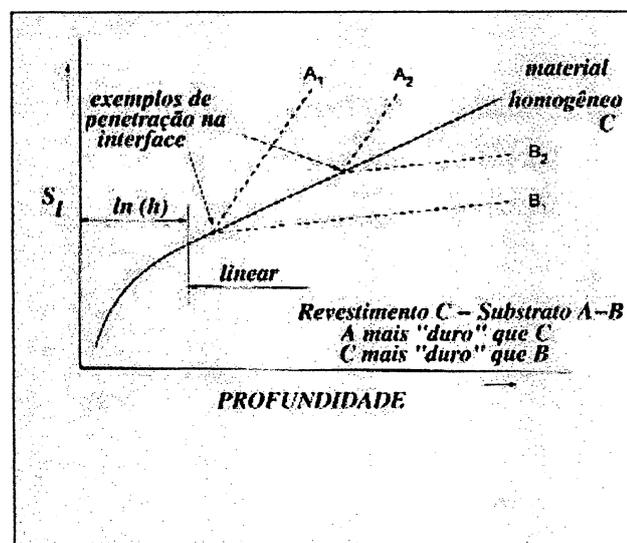


Fig. 2.13: Rigidez do carregamento em função da profundidade [35].

No entanto, os dados experimentais mostram um aspecto ligeiramente diferente do esperado, assumindo a forma da Fig. (2.14), mostrando uma região que caracteriza os desvios quando o penetrador cruza a região da interface. A diferença na área representada por ΔA entre a curva ideal (na ausência de qualquer interação de resposta do material em consequência de sua proximidade com a interface), e a curva obtida dos dados experimentais, dentro das profundidades que limitam as respostas do revestimento puro e do substrato puro, corresponde a uma força que é acumulada na deformação da zona de transição na região próxima à interface. Isto implica em contribuições para o penetrador virtual admitido no revestimento, assim como um deslocamento da face da fronteira entre as camadas de material. A energia correspondente ao deslocamento total pode ser calculada via integração da força.

Desta forma, a energia de deformação específica da zona de transição pode ser calculada por:

$$\varepsilon_{de} = \int_{h_1}^{h_2} F_d dh \quad (2.106)$$

onde ε_{de} é a energia de deformação específica, F_d é a força de deformação, h_1 e h_2 são as profundidade que limitam a interface. Aplica este método para vários materiais mostrando a utilidade do parâmetro ε_V para caracterizá-los.

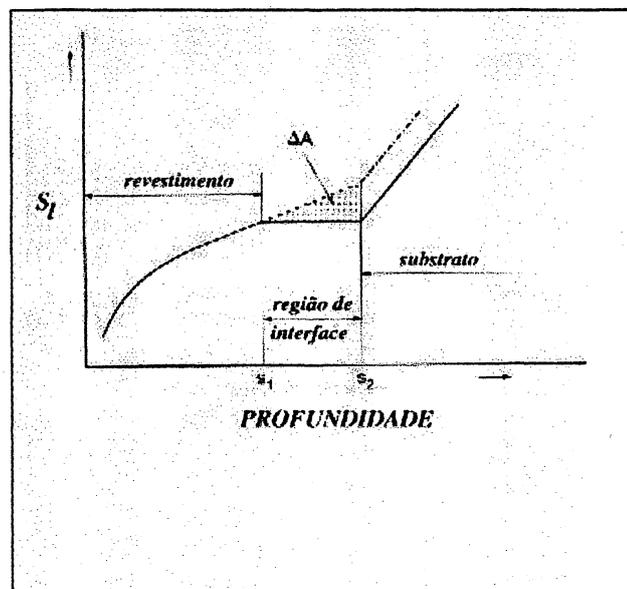


Fig. 2.14: Rigidez do carregamento mostrando o aparecimento da região de interface [35].

Hay et al. [37] reportando-se ao trabalho de Bolshakov et al. [24], mostram que a razão entre as derivadas das curvas de carregamento e de descarregamento, S_l / S_u é um parâmetro que se relaciona diretamente com a razão h_f / h_m . Para obter a relação entre as derivadas desenvolve a seqüência de cálculos mostrados a seguir. Eles consideram que a força no carregamento e no descarregamento podem ser dadas, respectivamente, pelas funções potência expressões (2.51) e (2.28) de onde segue-se que:

$$S_l = n.B_1.h^{n-1} \quad (2.107)$$

$$S_u = m.B_2.(h - h_f)^{m-1} \quad (2.108)$$

Dividindo-se as expressões (2.51) por (2.107) e (2.28) por (2.108) tem-se, respectivamente:

$$\frac{P}{S_l} = \frac{h}{n} \quad (2.109)$$

$$\frac{P}{S_u} = \frac{1}{m}.(h - h_f) \quad (2.110)$$

Destas expressões segue-se que, no ponto de carga máxima [27]:

$$\frac{S_l}{S_u} = \frac{n}{m} \left(1 - \frac{h_f}{h_m} \right) \quad (2.111)$$

2.9 MIGRAÇÃO IÔNICA EM VIDROS

Os vidros quando sujeitos à ação de um campo elétrico intenso comportam-se como um eletrólito no qual os íons alcalinos (Na^+ e K^+), presentes em sua constituição, movimentam-se em direção ao cátodo. Este fenômeno, conhecido como migração iônica envolve processos de transporte e de acúmulo de íons produzindo modificações no seu interior e nas regiões onde estão aplicados os eletrodos, e pode ser uma das causas de falhas que ocorrem em isoladores de transmissão de energia elétrica em alta tensão e corrente contínua.

2.9.1 ISOLADORES DE LINHAS DE TRANSMISSÃO DE ALTA TENSÃO

Os isoladores convencionais para as linhas de transmissão em alta tensão (AT), tanto para corrente alternada (CA) como para corrente contínua (CC), são fabricados utilizando vidro ou cerâmica como material isolante. Sob o ponto de vista mecânico, os isoladores de suspensão são projetados para que o vidro ou a cerâmica sejam solicitados a esforços de compressão, mesmo havendo uma tração entre as partes metálicas (pino e campânula), pois esses materiais são pouco resistentes quando tracionados. Na Fig. (2.15 a) apresenta-se o desenho de um isolador, mostrando a atuação dos esforços mecânicos. [39]

A ocorrência de uma alta taxa de falha de isoladores de suspensão para linhas de transmissão de energia em alta tensão em corrente contínua (ATCC), superior a que acontece em isoladores de corrente alternada sob condições semelhantes foi o motivo que provocou o desencadeamento de inúmeros estudos com esses isoladores que, em geral, são fabricados com vidro ou cerâmica [39-41].

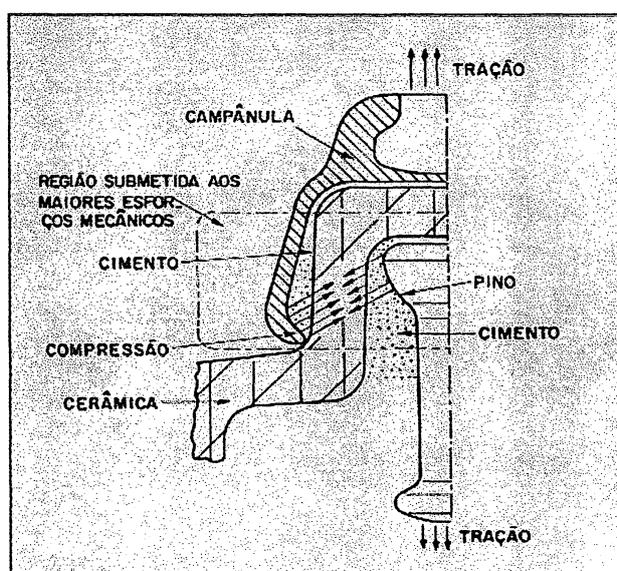


Fig. 2.15 a: Esforços mecânicos que atuam sobre um isolador de suspensão de alta tensão [39].

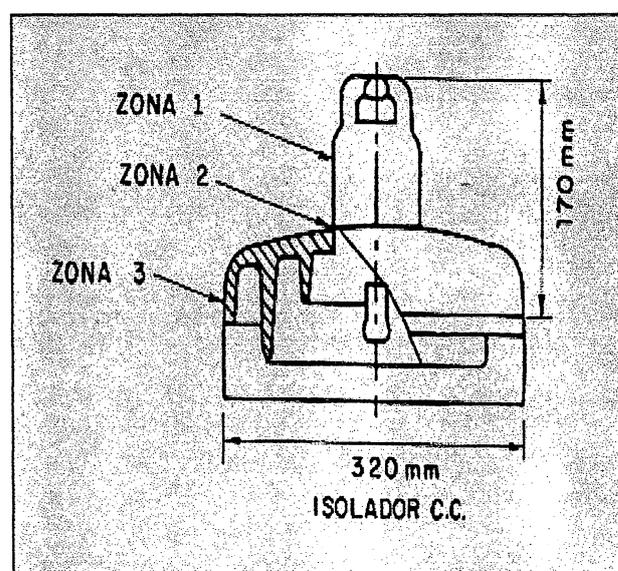


Fig. 2.15 b: Diferentes zonas de um isolador de CC [39].

Peixoto et al. [40] comentam que os isoladores de suspensão de cerâmica (vidro ou porcelana), sujeitos a alta tensão em corrente contínua apresentam uma taxa de falhas que é substancialmente maior que a observada nos isoladores de linhas de alta tensão em corrente alternada. Nas linhas de transmissão de ATCC são utilizados isoladores de suspensão de vidro

temperado e de cerâmica havendo a possibilidade de se utilizar também isoladores poliméricos.

Crusius et al. [41] analisando as falhas de isoladores na linha de transmissão de Itaipú (800 km de extensão – 600 kV – bipolar), concluíram que 40% das falhas ocorreram na cabeça do isolador, representado na zona 1 da Fig. (2.15 b), acima, 40% na saia (zona 3) e 20% na nervura anticorona (zona 2). Outra constatação importante é a de que 81% dos isoladores danificados estavam sob polaridade negativa (-600 kV), com o pino do isolador sob polaridade negativa enquanto que a campânula estava sob polaridade positiva. No mesmo artigo são apresentados dados de outras linhas de transmissão com resultados diversos, sendo que numa delas 100% de falhas ocorreram nos isoladores sob polaridades positiva.

Dentre os mecanismos considerados como causadores das falhas dos isoladores estão a avalanche térmica, a degradação da saia devido a descargas superficiais, a não homogeneidade do dielétrico que poderia conter inclusões que afetariam o comportamento eletro-mecânico e a migração iônica [39].

2.9.2 MIGRAÇÃO IÔNICA

O comportamento do vidro como eletrólito, quando sujeito a altos campos elétricos, tem sido objeto de estudo por parte de muitos pesquisadores que propuseram várias teorias para explicar como ocorre a condução e os fenômenos desta eletrólise.

Um dos pontos principais no estudo da condutividade elétrica nos vidros é a variação com a sua composição química. Kingery et al. [42] afirmam que o tipo e a quantidade de óxidos alcalinos é o fator predominante na condutividade, pelo fato da mesma ser predominantemente iônica em vidros que contenham óxidos alcalinos. Os portadores de carga, nesse caso são os íons de Na^+ e K^+ , sendo a mobilidade desses íons alcalinos muito maior do que a dos demais elementos que formam o vidro, em todas as temperaturas de interesse.

Longyel e Boksay [43] verificaram a variação da resistividade do vidro com a variação da concentração de íons de sódio. Este efeito é interessante uma vez que torna possível aumentar a resistividade do vidro sem alterar a quantidade de total de óxidos, que é um parâmetro importante na fabricação dos vidros.

Outro ponto importante no estudo da condutividade elétrica nos vidros é a dependência com a temperatura, apresentada por Lepienski [39]:

$$\zeta = \zeta_0 \cdot \exp\left(-\frac{(k_\zeta - \beta_\zeta \cdot U)}{T}\right) \quad (2.112)$$

onde ζ é a condutividade, ζ_0 , k_ζ e β_ζ constantes, T a temperatura e U a tensão aplicada para medir a condutividade.

Maslenikova et al. [44] relatam que no vidro ou na cerâmica sob a ação da ATCC ocorre a formação de cargas volumétricas dentro da amostra e próxima dos eletrodos, há o

estabelecimento de uma eletrólise do material e uma limpeza eletroquímica com a formação de resistência elevada e crescimento de dendritos condutores dentro da amostra. Afirmam, também, que o material do eletrodo tem grande influência no envelhecimento dos dielétricos sob ATCC, especialmente em altas temperaturas. Por exemplo, íons de prata e de alguns outros metais que entram na composição dos eletrodos podem penetrar no dielétrico, sob a ação do campo elétrico, podendo acelerar o processo de degradação.

Carlson et al. [45] apresentam uma teoria para a formação de camada de depleção em vidros alcalinos com eletrodos bloqueantes no ânodo. O modelo teórico assume que somente um tipo de íon positivo é móvel, com energia de ativação bem menor que a dos íons de oxigênio não ligados da camada de depleção. Segundo os autores a aplicação de uma diferença de potencial ao vidro, em altas temperaturas, cria uma região de depleção de íons alcalinos adjacente ao ânodo, mas são os íons de oxigênio não ligados que ficam na região de depleção e que determinam as características da condução elétrica do vidro nessa região. Afirmam ainda que na presença de vapor de água na vizinhança do eletrodo de grafite, utilizado para a aplicação do campo elétrico, pode ocorrer a penetração de hidrogênio no vidro. O ensaio realizado entre 300° C e 500° C dificultam a generalização dos resultados para temperaturas mais baixas.

Kaneko [46] fez um estudo a respeito da penetração da prata no vidro sob a ação de um campo elétrico, onde o interesse do seu trabalho era determinar as modificações das propriedades ópticas do vidro com a penetração da prata na superfície. Mostrou neste estudo que para cada íon de sódio que deixa a região próxima do ânodo um íon de prata penetra no vidro.

Krieger et al. [47] apresentam resultados da variação da corrente com o tempo, discutem as características dos mecanismos da condutividade na região de depleção e fazem a correlação desses resultados com a modificação do perfil de concentração dos elementos constituintes do vidro devido a ação do campo elétrico. Mostram no trabalho que é possível relacionar quantitativamente a corrente que passa através do vidro alcalino com a redistribuição dos íons positivos na região do ânodo. Para que se pudesse medir essa relação foram usados contatos bloqueantes para que não ocorresse a penetração de íons do próprio eletrodo, como também bloquear a injeção de hidrogênio da eletrólise da água do ambiente. A corrente no vidro foi atribuída ao movimento dos íons positivos (Na^+ , H^+ , Ca^{2+}) e, sob campos extremamente elevados pode também ser devida ao movimento de elétrons. Não observaram movimento significativo dos íons de oxigênio. No trabalho os autores comentam que para não ocorrer penetração de hidrogênio no vidro a camada metalizada de alumínio no ânodo deve ser recoberta com uma sobrecamada de cobre. A experiência foi realizada a uma temperatura de 150° C.

Freire et al. [48] estudam a migração iônica em vidros alcalinos e caracterizam o perfil de concentração em profundidade dos elementos constituintes das diversas amostras que se diferenciavam pelos diferentes tipos de eletrodos utilizados. Recorrendo às técnicas de espectrometria de íons retroespalhados de Rutherford (RBS), detecção de recuo elástico (ERD) e análises de ressonância de reações nucleares (NRA), verificam uma concentração de hidrogênio nas camadas depletadas bem próxima à concentração de sódio em regiões não alteradas indicando que a mobilidade do hidrogênio é menor do que a do sódio sob a ação do campo elétrico externo pois só ocupa os sítios deixados vagos pelos íons de sódio.

Lepienski et al. [49] estudam os mecanismos de condutividade no vidro e a formação de regiões de carga espacial e altos campos elétricos internos utilizando eletrodos de alumínio

e observam uma camada de íons de hidrogênio na região próxima ao ânodo. Neste caso uma região carregada próxima à superfície é formada. Para o caso de vidro alcalino foi observado por que a largura da camada de depleção é linearmente relacionada com a quantidade de carga que passou pela amostra durante a aplicação do campo elétrico. Assim, em primeira aproximação, a quantidade de carga que circula pela amostra é igual ao número de átomos de sódio que deixou a região da superfície multiplicado pela carga eletrônica, e portanto:

$$Q = N_s \cdot A_{el} \cdot d_c \cdot e \quad (2.113)$$

onde N_s é a densidade de íons de sódio, A_{el} a área dos eletrodos, d_c a largura da camada de depleção e e a carga do elétron.

Verificam que existe uma redução do tempo de ruptura dielétrica, durante a aplicação de campos não muito elevados. Foram observados também os efeitos de presença de trincas na superfície do vidro e da inversão do sentido do campo elétrico aplicado [49].

Berg et al. [50] apresentam os efeitos mecânicos da troca química de Ag^+ por Na^+ , obtidas por tratamento químico em amostras de vidro num banho de $AgNO_3$. Utilizaram o método de fraturas induzidas por indentação para medir as modificações na resistência à fratura do vidro após a troca iônica. Observaram que na troca iônica realizada em vidros, as tensões nas regiões próximas à superfície são devidas principalmente as diferenças nos diâmetros dos íons que participam do processo. Estas tensões serão de tração, se os íons incidentes forem menores do que os íons trocados, ou de compressão, no caso contrário.

A penetração de íons de diferentes tamanhos no material pode causar uma tensão residual na amostra. Miltat [51] desenvolve um modelo teórico de distribuição tensão-deformação baseado na densidade de defeitos pontuais que pode ser aplicado a estes casos. A tensão de compressão, ou de tração, induzida pela penetração de um íon que incide num material contendo vacâncias, pode ser dada por:

$$\sigma_s = \sigma_x^s - 2.G \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right) \cdot \varepsilon_i \quad (2.114)$$

onde ε_i é a deformação isotrópica plástica imposta ao material, σ_x^s representa a tensão extra presente no material se uma lâmina com deformação ε e extensão infinita, estiver limitada na camada depletada. G e ν são, respectivamente, o módulo de cisalhamento e a razão de Poisson do material.

No caso, para a camada depletada situada na fronteira da superfície, considera-se nula a tensão σ_x^s . Da teoria da elasticidade dos materiais a relação entre o módulo de elasticidade e o módulo de cisalhamento é dada por:

$$E = 2.G.(1+\nu) \quad (2.115)$$

Portanto, em primeira aproximação, a tensão de compressão induzida fica dada por:

$$\sigma_s = \left(\frac{E}{1-\nu} \right) \varepsilon_i \quad (2.116)$$

A deformação linear ε_i pode ser obtida em função da variação volumétrica induzida pela substituição iônica ΔV , e do volume V da camada depletada pela seguinte expressão:

$$\varepsilon_i = \frac{\Delta V}{3.V} \quad (2.117)$$

2.10 FRATURAS POR INDENTAÇÃO

Segundo Lawn e Wilshaw [52], as microtrincas que ocorrem nos sólidos frágeis após o contato entre corpos explicam o mecanismo básico de um grande número de fenômenos aplicados: a erosão e desgaste de superfícies, a transformação de materiais por corte, abrasão, fragmentação, e moagem, são alguns exemplos de processos que dependem de como as trincas iniciam e se propagam dentro de campos de tensões intensos e localizados.

Uma forma de se analisar estes fenômenos é através de ensaios de penetração para a indução de trincas no material. Este tipo de análise apresenta algumas vantagens sobre os ensaios convencionais, por exemplo, economia de material e de tempo, reprodutibilidade de resultados, simplicidade, uma vez que utiliza equipamentos de ensaio padrão, e possibilidade de se avaliar propriedades de superfícies não homogêneas. A sua desvantagem é o fato de que as propriedades determinadas com este método estão sujeitas a uma incerteza considerável. Embora os cálculos dos parâmetros absolutos de fratura possam não ser confiáveis, determinações relativas podem ser feitas com uma precisão que comparável a maioria das técnicas convencionais de fratura.

De acordo com os mesmos autores [52], dado um campo de tensões provocado por um penetrador, é possível, em princípio, determinar a mecânica e a conseqüente configuração da fratura produzida. O início e a propagação das trincas são dois aspectos importantes deste problema. As trincas começam em falhas pré-existentes ou induzidas no próprio processo. Uma dada falha tornará crítica dependendo do seu tamanho, posição e orientação dentro do campo de tensões. Quando alcança uma configuração crítica, uma falha dominante, desenvolve-se para uma trinca definida e propagante.

Existem uma diversidade de padrões de trincas que dependem de como é realizado o ensaio, por exemplo, a geometria do penetrador utilizado, a natureza do meio, a taxa de carga, etc. É razoável supor que as trincas tendem a se iniciar em um dos locais favorecidos pelas altas tensões atuantes.

Uma seqüência básica dos eventos subsequentes de propagação de trincas, geradas por um penetrador piramidal são descritas sumariamente por McColm [53]:

- (i) o penetrador pontiagudo produz uma zona de deformação inelástica;
- (ii) em algum limiar, desenvolve-se repentinamente uma pequena trinca no plano de simetria que contem o eixo de contato, denominada mediana;
- (iii) o aumento da carga provoca um crescimento estável das medianas;
- (iv) no descarregamento as medianas se fecham;
- (v) no transcurso da remoção do penetrador se desenvolvem trincas laterais ;

(vi) até a remoção completa as trincas laterais continuam se estendendo em direção à superfície, e podem conduzir a tirar cavacos da amostra.

Na maioria dos materiais frágeis, trincas radiais claramente visíveis emanam da penetração, e o comprimento destas trincas podem ser relacionados com a resistência à fratura. Em filmes de materiais frágeis, como as cerâmicas a dureza ou o a tensão de escoamento é tão baixa que a formação de uma borda ao redor da indentação é mínima e o material deslocado pelo penetrador é acomodado pelas deformações elásticas fora da região deformada elasticamente [54].

No desenvolvimento da resistência à fratura, Marshall e Lawn [55] usando o conceito de cavidade expandida, encontraram o fator de intensificador de tensão K_r dado por:

$$K_r = \alpha_4 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c_t^{3/2}} \right) = \chi_r \cdot \frac{P}{c_t^{3/2}} \quad (2.118)$$

onde α_4 é uma constante que depende da geometria do penetrador, E o módulo de Young, H a dureza, P a carga sobre o penetrador, c_t o comprimento da trinca e χ_r é o fator de tensão residual.

Segundo Reed-Hill [56] quando a tensão aplicada atingir o ponto em que a trinca é capaz de se mover rapidamente, obtém-se um valor crítico para o fator intensificador de tensão.

Este valor caracteriza a propriedade chamada de tenacidade à fratura K_c que é uma medida da resistência do material à propagação da trinca, que é dada por [55]:

$$K_c = \chi_r \cdot \frac{P}{c_{tc}^{3/2}} \quad (2.119)$$

onde c_{tc} é o comprimento da trinca para o valor crítico.

Para uma ponta Vickers padrão, Anstis et al. [57] determinaram o valor $\chi_r = 0.016 \pm 0.004$, calibrando os parâmetros medidos da tenacidade à fratura por penetração com as técnicas mecânicas convencionais de tenacidade à fratura.

Considerando a presença de uma tensão residual, σ_a , na superfície da amostra, Chantikul et al. [58] propõem a seguinte expressão para o fator intensificador de tensão:

$$K_t = K_r + K_a = \chi_r \frac{P}{c_t^{3/2}} + \phi_t \cdot \sigma_a \cdot c_t^{1/2} \quad (2.120)$$

onde K_r é o fator de intensificação de tensão devido a indentação e K_a é o fator de intensificação de tensão devido à tensão residual σ_a . P , c_t , e χ_r foram anteriormente definidos. ϕ_t é um fator de geometria de trinca que pode ser avaliado a partir da forma da trinca.

Baseados nesta relação Zeng e Rowcliffe [59] propõem que as expressões das medidas das tensões residuais para a tensão de tração ou de compressão são dadas por:

$$\sigma_t = K_c \frac{1 - (c_{t0} / c_{t1})^{3/2}}{\phi_t \cdot c_{t1}^{1/2}} \quad (2.121)$$

onde para uma dada carga de indentação, c_{t0} é o comprimento da trinca para uma amostra não tensionada; c_{t1} é o comprimento da trinca devido a tensão residual.

Desde que somente consideramos trincas superficiais, o estado de tensão pode ser simplificado como de tensão plana e ϕ_t pode ser considerado igual a $\pi^{1/2}$.

Salomonson et al. [60] utilizam a teoria acima para estudar o decaimento das tensões residuais num campo de tensões produzidos por penetrações Vickers durante o envelhecimento de vidro em ar úmido. Encontraram um decaimento significativo do campo de tensões residuais quando se produz trincas com crescimento lento devido a um controle do ambiente. Concluíram que o aumento da estabilidade observado nas trincas envelhecidas, quando comparadas com as amostras com trincas novas, deve-se provavelmente à relaxação de tensões durante o crescimento lento das trincas.

Dukino et al. [61] fazem uma comparação das medidas da tenacidade à fratura utilizando penetradores Vickers e Berkovich para uma série de materiais. Concluem que os penetradores do tipo Berkovich são mais vantajosos porque os resultados da tenacidade obtidos para baixas cargas são mais consistentes do que os obtidos com penetrador Vickers.

Pharr et al. [62] apresentam outro caminho para se obter a tenacidade a partir do nanoindentador. Substituindo-se a ponta de Berkovich por uma ponta cuja geometria é a ponta de um cubo, as cargas limites para formação das trincas diminuiriam e um número significativo de valores de resistência à fratura pode ser obtido por nanoindentação.

Xiadong Li et al. [63], estudaram os mecanismos de fratura de filmes finos de carbono amorfo utilizando uma ponta canto de cubo e analisando as curvas de carga e descarregamento obtidas em nanoindentação, em conjunção com as observações das superfícies trincadas com diferentes cargas, utilizando imagens produzidas por microscópio eletrônico de varredura.

Para uma ponta muito aguda como no caso da ponta canto de cubo, a carga mínima para gerar trincas radiais para muitos materiais frágeis é muito baixa, ao redor de 5 mN, à qual corresponde uma profundidade de penetração ao redor de 250 nm. Geralmente esta profundidade de penetração excede os 10% da espessura de filmes ultra-finos e a zona elástico-plástica pode expandir-se até o substrato. Para estes casos, a medida da resistência à fratura convencional, baseada no trincamento radial, não pode ser usada.

Além disso, para pequenas profundidades de penetração é difícil medir o comprimento da trinca radial mesmo com o microscópio eletrônico de varredura. Por isso, a necessidade de se desenvolver outros métodos para se medir a resistência à fratura de filmes finos. Estimam a energia de deformação através do passo observado durante o ciclo de carga na curva-deslocamento, e através dela determinam a resistência à fratura de filmes finos. Os valores obtidos são comparados com os determinados pelos métodos convencionais.

CAPÍTULO 3

NOVO MÉTODO PARA O CÁLCULO DA DUREZA E DO MÓDULO DE ELASTICIDADE

No capítulo 2 fez-se uma revisão de nanoindentação onde foram apresentados alguns artigos que tratam dos embasamentos teóricos desta técnica. Esses trabalhos mostram que os fundamentos da nanoindentação estão sendo estabelecidos, procurando se apoiar na teoria da deformação elástico-plástica, em modelos teóricos da interação ponta-amostra, em métodos numérico-analíticos aplicados a modelos de elementos finitos e em ajustamento de curvas, e, em análises e medições da impressão residual através de microscopia óptica, eletrônica de varredura, ou de força atômica.

Um dos pontos críticos da aplicação da nanoindentação para medir a dureza e o módulo de elasticidade é a determinação da área de contato entre um penetrador e a amostra. Neste sentido, o método desenvolvido por Oliver e Pharr [1], que é utilizado como padrão em muitos equipamentos de nanoindentação, serve como ponto de referência para estudos comparativos porque apresenta uma maneira de se determinar a profundidade de contato, e propõe uma forma de se calibrar a função área do penetrador, através de penetrações em amostras de materiais com propriedades conhecidas.

As informações referentes aos erros inerentes à nanoindentação são importantes para se estabelecer as reais potencialidades e limitações desta técnica, auxiliar a programação dos ensaios e a análise dos resultados obtidos. Foram apontadas as sugestões feitas por alguns autores para se corrigir os valores obtidos no método de Oliver e Pharr quando se tem empilhamento ou afundamento de material.

Também foram vistos, no capítulo passado, artigos que tratam de métodos e formulações para se obter propriedades mecânicas, ou propostas para se instituir novos parâmetros que caracterizem o material ensaiado, a partir das curvas de carga e descarregamento de um ensaio de nanoindentação.

Neste capítulo é apresentado um novo método para o cálculo da dureza e do módulo de elasticidade a partir das curvas de nanoindentação, em três versões equivalentes, chamadas, respectivamente, de método da rigidez, método geométrico e método do trabalho. Este novo método se insere naturalmente no formalismo teórico atual da nanoindentação, propicia uma visão integrada a respeito dos diagramas carga-penetração e das propriedades mecânicas, generaliza e sintetiza vários estudos anteriores.

Este método é comparado com desenvolvimentos teóricos apresentados por outros autores, onde se constata a generalização que proporciona para as expressões da dureza e do módulo de elasticidade. Além de possibilitar uma visão diferente destas propriedades mecânicas, o novo método apresenta alguns parâmetros que auxiliam na análise e interpretação dos resultados de um ensaio de nanoindentação. A validação do método da rigidez é feita mediante a comparação com o método de Oliver e Pharr dos valores obtidos em ensaios realizados com diferentes materiais. Discute-se a aplicação do método em filmes finos e materiais com superfícies rugosas, e vantagens que apresenta em relação ao método de Oliver e Pharr.

3.1 MÉTODO DA RIGIDEZ

Considere-se os dados fornecidos em um ensaio de nanoindentação formados por pares de carga P_j e de profundidade h_j . Estes dados colocados num gráfico da carga em função da profundidade apresentam a forma representada na figura (3.1), onde se tem representadas duas curvas correspondentes às fases de aplicação e de alívio das cargas, que se denomina, respectivamente, de carregamento e descarregamento.

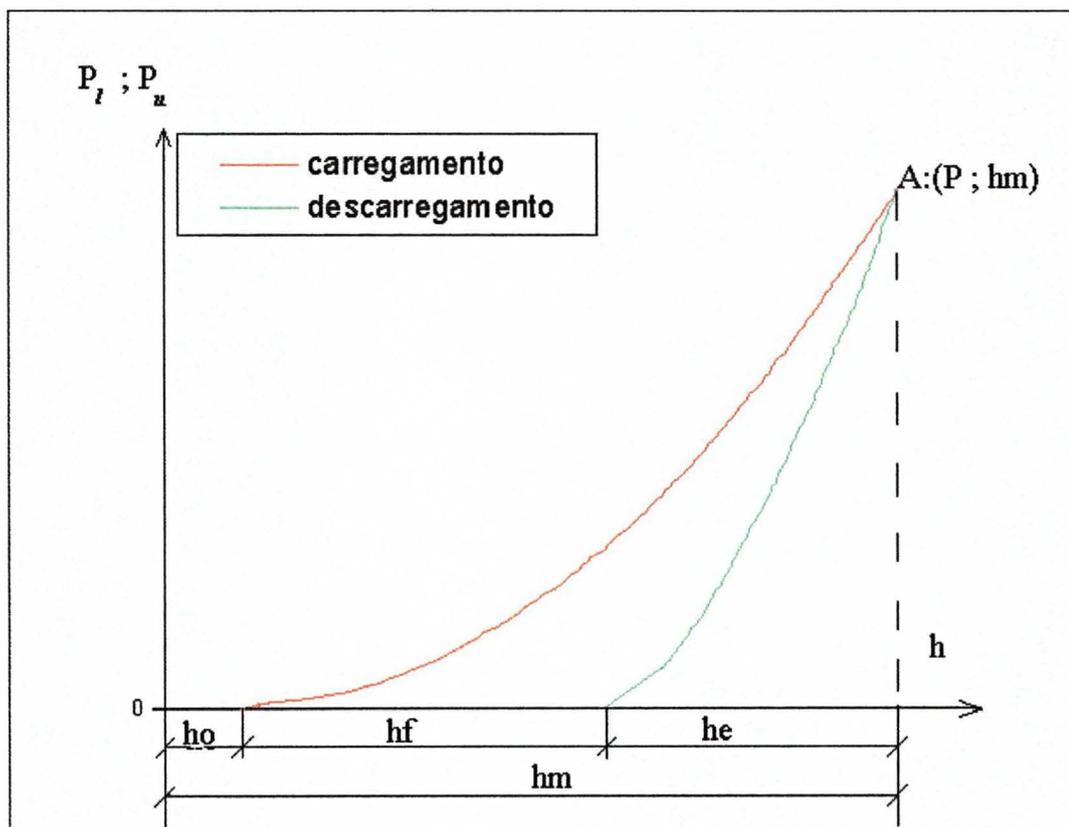


Fig. 3.1: Diagrama carga-profundidade mostrando as curvas de carregamento e descarregamento.

Como foi visto [7], existem vários motivos que justificam a utilização de uma expressão mais geral, ao invés de uma quadrática, para se fazer o ajuste da curva de carga: o penetrador não é idealmente pontiagudo; as deformações plásticas influenciam a resposta somente após o penetrador ter atingido uma certa profundidade; a existência do atrito entre o penetrador e a superfície; a falta de homogeneidade do material ensaiado; a densificação do material, o surgimento de trincas, etc.

Por outro lado, foi visto também, que podem existir erros devidos à profundidade inicial, h_i , ao arredondamento da ponta, h_{ind} , à rugosidades na amostra, e também outros motivos associados com a aplicação desta técnica, que fazem com que algumas vezes o equipamento não consiga determinar perfeitamente a origem para as medidas de deslocamento [20]. Estes motivos induzem a fazer o ajuste da curva de carregamento por uma função de potência mais geral, e a introdução do parâmetro h_0 possibilita a correção destes efeitos. Assim, os valores experimentais do carregamento são ajustados por uma lei de potência onde a carga P_l é dada em função da profundidade h , por uma expressão do tipo:

$$P_l = B_1.(h - h_0)^n . \quad (3.1)$$

A determinação dos parâmetros B_1 , h_0 e n é descrita no item 3.6.1.

No ponto de profundidade máxima h_m , o valor da carga máxima é P , dado por:

$$P = B_1.(h_m - h_0)^n \quad (3.2)$$

A derivada da carga em relação à profundidade é dada por:

$$S_L = n.B_1.(h - h_0)^{n-1} . \quad (3.3)$$

Considerando como rigidez do carregamento a grandeza S_l dada pelo valor da derivada da carga no ponto de profundidade máxima:

$$S_l = S_L(h_m) = n.B_1.(h_m - h_0)^{n-1} , \quad (3.4)$$

das equações (3.2) e (3.4), tem-se:

$$h_m - h_0 = n. \frac{P}{S_l} \quad (3.5)$$

Os dados experimentais do descarregamento são, também, ajustados por uma função de potência porque, além dos motivos citados para o carregamento, podem ocorrer nessa fase outros fenômenos como: a adesão do penetrador na amostra, o surgimento de trincas, e o fluxo plástico reversivo no material indentado. Uma vez que a resposta no começo do descarregamento é elástica, conforme Doerner e Nix [17], utiliza-se a teoria para o contato elástico-plástico, desenvolvida por Oliver e Pharr [1], baseada nos estudos de Sneddon [13]. Desta forma, o ajuste da curva de descarregamento dada pela função de potência abaixo:

$$P_u = B_2.(h - h_0 - h_f)^m = B_2.h_e^m \quad (3.6)$$

onde B_2 , h_f , e m , são obtidos pelo método dos mínimos quadrados. Para o ponto de profundidade máxima, o valor da carga máxima P é dado por:

$$P = B_2.(h_m - h_0 - h_f)^m = B_2.h_{em}^m \quad (3.7)$$

A derivada da força no descarregamento em relação à profundidade de carga é dada por:

$$S_2 = m.B_2.(h - h_0 - h_f)^{m-1} = m.B_2.h_e^{m-1} \quad (3.8)$$

Considere-se como rigidez da amostra a grandeza S_u dada pelo valor da derivada da força durante esta fase de alívio de carga no ponto de deslocamento elástico máximo, isto é:

$$S_u = S_2(h_m) = m.B_2.(h_m - h_0 - h_f)^{m-1} . \quad (3.9)$$

Das expressões (3.7) e (3.9) segue-se, para o ponto de carga máxima:

$$\frac{P}{S_u} = \frac{1}{m}.h_{em} = \frac{1}{m}.(h_m - h_0 - h_f) \quad (3.10)$$

Relembrando a expressão do deslocamento do perímetro de contato [1] :

$$h_s = \varepsilon. \frac{P}{S_u} , \quad (2.30)$$

e que a profundidade de contato h_c é dada pela diferença entre o deslocamento máximo real do penetrador e o deslocamento do perímetro de contato, tem-se:

$$h_c = h_m - h_0 - \varepsilon. \frac{P}{S_u} \quad (3.11)$$

onde ε é um fator que depende da geometria e que assume os valores 1,0 ; 0,72 ; 0,75 , conforme a ponta seja considerada plana, cônica ou derivada de um parabolóide de revolução, como visto em [1].

Substituindo-se a eq. (3.5) na eq. (3.11) tem-se:

$$h_c = P \left(\frac{n.S_u - \varepsilon.S_l}{S_l.S_u} \right) \quad (3.12)$$

Sendo ε um parâmetro determinado pelo tipo de ponta utilizada, a expressão (3.12) acima mostra aparentemente que a profundidade de contato depende de quatro variáveis P , n , S_l , e S_u . No entanto, a rigidez do carregamento S_l e o expoente n da função de potência estão intrinsecamente relacionados pela função ajustada, através da grandeza S_r , denominada rigidez reduzida do carregamento e dada por:

$$S_r = \frac{S_l}{n} . \quad (3.13)$$

Assim, a expressão da profundidade de contato fica sendo:

$$h_c = P \left(\frac{S_u - \varepsilon.S_r}{S_r.S_u} \right) \quad (3.14)$$

Na maioria dos casos das pontas Berkovich utilizadas em nanoindentação adota-se uma função área dada por uma expressão do tipo:

$$A = 24,5.h_c^2 + C_1.h_c \quad (3.15)$$

onde C_1 é uma constante que se obtém na calibração da ponta.

Uma vez determinada a profundidade de contato o valor da área de contato projetada pode ser obtida pela expressão acima possibilitando, desta forma, calcular a dureza e o módulo de elasticidade através das seguintes expressões vistas anteriormente:

$$H = \frac{P}{A} \quad (2.4)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2.\beta} \cdot \frac{S_u}{\sqrt{A}} \quad (2.27)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2.12)$$

Pode-se particularizar os valores da dureza e do módulo de elasticidade reduzido para o caso de um penetrador com ponta Berkovich ideal. Neste caso, a função área é dada por:

$$A = 24,5.h_c^2 \quad (2.40)$$

Considerando as expressões (3.12) e (2.40) e substituindo-se nas eq. (2.4) e (2.27), obtém-se a dureza e o módulo de elasticidade dados por:

$$H = \frac{1}{24,5} \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{(S_l.S_u)^2}{(n.S_u - \varepsilon.S_l)^2} \quad (3.16)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2.\sqrt{24,5}} \cdot \frac{1}{\beta.P} \cdot \frac{S_l.S_u^2}{(n.S_u - \varepsilon.S_l)} \quad (3.17)$$

A razão entre dureza e módulo de elasticidade é dada por:

$$\frac{H}{E_r} = \frac{2.\beta}{\sqrt{\pi}.\sqrt{24,5}} \cdot \frac{S_l}{(n.S_u - \varepsilon.S_l)} \quad (3.18)$$

Por outro lado, foi visto no capítulo 2 que a razão entre profundidade final e a profundidade máxima, h_f/h_m , é um parâmetro importante para identificar a ocorrência do empilhamento. Considerando as equações (3.5) e (3.10), tem-se:

$$\frac{S_l}{S_u} = \frac{n}{m} \left(1 - \frac{h_f}{h_m - h_0} \right) \quad (3.19)$$

ou, equivalentemente,

$$\frac{h_f}{h_m - h_0} = 1 - \frac{m}{n} \cdot \frac{S_l}{S_u} \quad (3.20)$$

3.2 MÉTODO GEOMÉTRICO

Este método é uma visualização gráfica das expressões obtida no método anterior. Considerando o mesmo desenvolvimento anterior, a rigidez do carregamento dada pela equação (3.4) é numericamente igual à tangente do ângulo ϕ , apresentado no gráfico da figura (3.2), isto é:

$$S_l = \left(\frac{dP_c}{dh} \right)_{h=h_m} = tg(\phi) \quad (3.21)$$

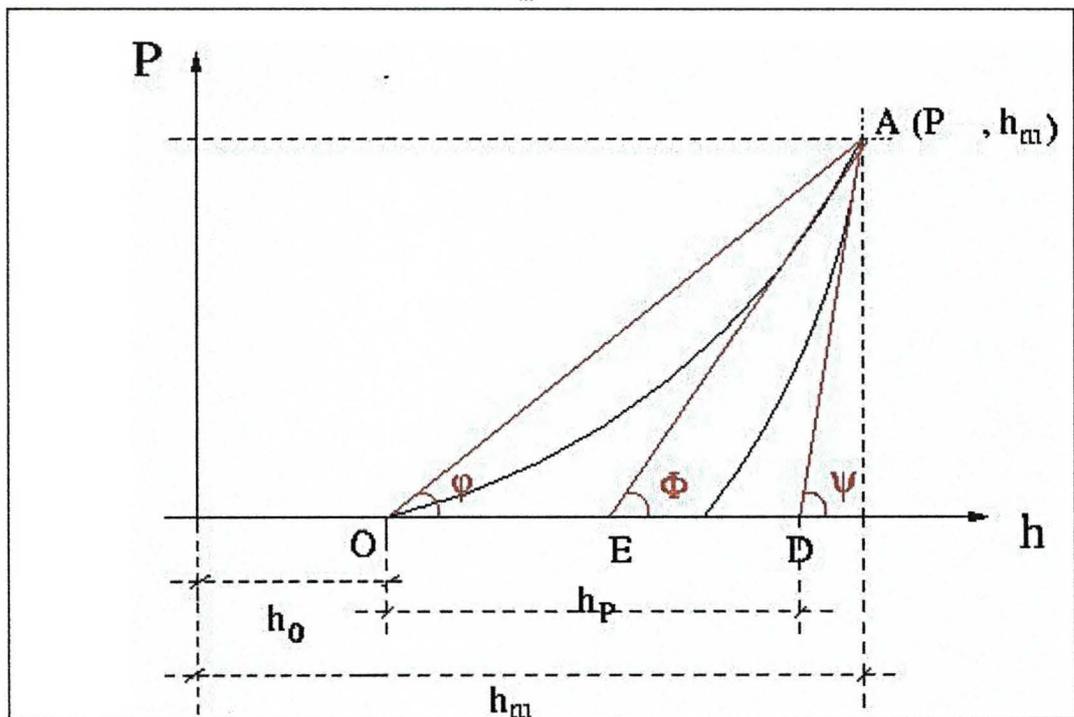


Fig. 3.2: Representação dos ângulos das tangentes

Da equação (3.5) e considerando o gráfico acima, tem-se:

$$h_m - h_0 = n \cdot \frac{P}{S_l} = \frac{P}{tg(\phi)} \quad (3.22)$$

onde ϕ é o ângulo que o segmento de reta AO forma com o eixo das profundidades.

Portanto, das equações (3.13) e (3.22), segue-se que a tangente do ângulo ϕ é numericamente igual ao valor da rigidez reduzida, isto é:

$$S_r = \frac{S_l}{n} = tg(\phi) \quad (3.23)$$

Mas, a rigidez da amostra é numericamente equivalente à:

$$S_u = \operatorname{tg}(\psi) \quad (3.24)$$

Substituindo as equações (3.23) e (3.24) na equação (3.14) tem-se:

$$h_c = \frac{P}{\operatorname{tg}(\phi)} - \frac{\varepsilon.P}{\operatorname{tg}(\psi)} = P \left(\frac{\operatorname{tg}(\psi) - \varepsilon \operatorname{tg}(\phi)}{\operatorname{tg}(\phi) \operatorname{tg}(\psi)} \right) \quad (3.25)$$

Uma vez determinada a profundidade de contato, tendo-se a expressão da função área o problema do cálculo da dureza e do módulo de elasticidade fica resolvido, como visto anteriormente. De forma análoga ao método da rigidez, para o caso de um penetrador Berkovich ideal, obtém-se a dureza e o módulo de elasticidade e os seus valores são dados por:

$$H = \frac{1}{24,5} \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{(\operatorname{tg}(\phi) \operatorname{tg}(\psi))^2}{(\operatorname{tg}(\psi) - \varepsilon \operatorname{tg}(\phi))^2} \quad (3.26)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{24,5}} \cdot \frac{1}{\beta.P} \cdot \frac{\operatorname{tg}(\phi) \operatorname{tg}^2(\psi)}{(\operatorname{tg}(\psi) - \varepsilon \operatorname{tg}(\phi))} \quad (3.27)$$

A razão entre estas duas grandezas é dada por:

$$\frac{H}{E_r} = \frac{2.\beta}{\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{24,5}} \cdot \frac{\operatorname{tg}(\phi)}{(\operatorname{tg}(\psi) - \varepsilon \operatorname{tg}(\phi))} \quad (3.28)$$

Considerando as equações (3.19), (3.21) e (3.24) tem-se:

$$\frac{S_l}{S_u} = \frac{\operatorname{tg}(\phi)}{\operatorname{tg}(\psi)} = \frac{n}{m} \left(1 - \frac{h_f - h_0}{h_m - h_0} \right) \quad (3.29)$$

ou, equivalentemente,

$$\frac{h_f}{h_m - h_0} = 1 - \frac{m}{n} \cdot \frac{\operatorname{tg}(\phi)}{\operatorname{tg}(\psi)} \quad (3.30)$$

3.3 MÉTODO DO TRABALHO

De forma análoga ao método da rigidez, são obtidas as expressões da dureza e do módulo de elasticidade a partir das definições de trabalho. Considere-se mesma função de potência definida anteriormente para ajustar a curva de carregamento:

$$P_l = B_1 \cdot (h - h_0)^n \quad (3.1)$$

O trabalho realizado W_t pelo penetrador durante todo o carregamento é dado por:

$$W_t = \int_{h_0}^{h_m} P_t \cdot dh = \frac{B_1 \cdot (h_m - h_0)^{n+1}}{n+1} \quad (3.31)$$

A razão entre estas duas grandezas, para o ponto de carga máxima é dada pela expressão:

$$\frac{W_t}{P} = \frac{h_m - h_0}{n+1} \quad (3.32)$$

Portanto, tem-se:

$$h_m - h_0 = (n+1) \cdot \frac{W_t}{P} \quad (3.33)$$

Considere-se o ajuste da curva de descarregamento dada pela função de potência abaixo:

$$P_u = B_2 \cdot (h - h_0 - h_f)^m = B_2 \cdot h_e^m \quad (3.6)$$

A derivada da força no descarregamento em relação à profundidade de carga é dada por:

$$S_2 = m \cdot B_2 \cdot (h - h_0 - h_f)^{m-1} = m \cdot B_2 \cdot h_e^{m-1} \quad (3.8)$$

Por outro lado, o trabalho de restituição elástica realizado pelo material sobre o penetrador, é dado por:

$$W_e = \int_{h_f}^{h_m} P_u \cdot dh_e = \frac{B_2}{m+1} \cdot h_{em}^{m+1} \quad (3.34)$$

Dividindo esta expressão pela eq. (3.1), e rearranjando os termos, obtem-se:

$$h_{em} = (m+1) \cdot \frac{W_e}{P} \quad (3.35)$$

Substituindo as expressões (3.33) e (3.35) na eq. (3.11), tem-se a profundidade de contato:

$$h_c = \frac{1}{P} \cdot \left((n+1) \cdot W_t + \varepsilon \cdot \frac{(m+1)}{m} \cdot W_e \right) \quad (3.36)$$

Com a expressão analítica da profundidade de contato pode-se determinar a dureza, o módulo de elasticidade e as demais relações que envolvem estas grandezas. Assim, de forma análoga aos métodos anteriores, para o caso do penetrador Berkovich ideal obtem-se para a dureza a seguinte relação:

$$H = \frac{P^3}{24,5} \cdot \frac{1}{((n+1)W_t - \varepsilon.(m+1)W_e / m)^2} \quad (3.37)$$

Das expressões (3.10) e (3.35), tem-se que:

$$S_u = \frac{m}{m+1} \cdot \frac{P^2}{W_e} \quad (3.38)$$

Das equações (2.27), (2.40), (3.36) e (3.38), obtem-se:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2.\beta.\sqrt{24,5}} \cdot \frac{m}{m+1} \cdot \frac{P^3}{W_e} \cdot \frac{1}{((n+1)W_t - \varepsilon.(m+1)W_e / m)} \quad (3.39)$$

A razão entre a dureza e o módulo de elasticidade é dada por:

$$\frac{H}{E_r} = \frac{2.\beta}{\sqrt{\pi}.\sqrt{24,5}} \cdot \frac{W_e}{\left(\frac{m.(n+1)}{m+1} W_t - \varepsilon.W_e \right)} \quad (3.40)$$

Por outro lado, das equações (3.31) e (3.34), segue-se que:

$$\frac{W_e}{W_t} = \frac{n+1}{m+1} \cdot \frac{h_{em}}{h_m - h_0} = \frac{n+1}{m+1} \cdot \frac{(h_m - h_0 - h_f)}{(h_m - h_0)} \quad (3.41)$$

De onde tem-se:

$$\frac{h_f}{h_m - h_0} = 1 - \frac{m+1}{n+1} \cdot \frac{W_e}{W_t} \quad (3.42)$$

3.4 DISCUSSÃO SOBRE O NOVO MÉTODO

Como os ensaios de nanoindentação fornecem resultados bem precisos de força, deslocamento e de tempo, alguns autores considerando que os diagramas de carga e de deslocamento contem informações sobre os testes realizados que ainda não foram suficientemente explorados, propuseram, novos parâmetros para caracterização das amostras, outras maneiras de se calcular a dureza e o módulo de elasticidade, a partir destes gráficos. Neste item é feita uma comparação entre o novo método e alguns dos trabalhos desenvolvidos anteriormente.

3.4.1 SOBRE A UTILIZAÇÃO DA FUNÇÃO POTÊNCIA

A função de potência, adotada para ser feito o ajuste do carregamento, foi também utilizada por outros autores, mas, com objetivos diferentes:

1. foi adotada por Meyer, conforme citado em [2], para estudar ensaios com penetradores de ponta esférica;
2. depois utilizada por Tabor [8] para estudar os fenômenos de escoamento em metais;
3. foi sugerida e utilizada por Mencík e Swain [7], para obter as relações de trabalho total, plástico, elástico, e também, a razão h_f/h_m dada em função dos trabalhos.
4. A mesma função de potência foi utilizada por Hay et al. [27], para obter a relação entre a razão h_f/h_m e razão entre os valores de rigidez S_l/S_u visando a utilização na identificação do fenômeno do empilhamento.
5. Briscoe et al. [64] utilizam funções de potência para ajustar as curvas de carga e de descarregamento, para estudar os efeitos da geometria do penetrador em ensaios de materiais elásticos ou elástico-plástico.

No presente trabalho, as funções de potência foram adotadas para desenvolver um novo método de cálculo da dureza e do módulo de elasticidade dos materiais.

3.4.2 SOBRE A DETERMINAÇÃO DA DUREZA E DO MÓDULO DE ELASTICIDADE A PARTIR DA FUNÇÃO ÁREA

Um fator importante para o cálculo da dureza e do módulo de elasticidade em nanoindentação é a escolha da profundidade para ser utilizada no cálculo da área projetada. No método de Oliver e Pharr se propõem que a profundidade escolhida seja a profundidade de contato dada por:

$$h_c = h_m - h_s = h_m - \varepsilon \cdot \frac{P}{S_u} \quad (2.37)$$

No método da rigidez a profundidade de contato, aglutinando as expressões vistas anteriormente, é dada por:

$$h_c = h_m - h_0 - \varepsilon \cdot \frac{P}{S_u} = n \cdot \frac{P}{S_l} - \varepsilon \cdot \frac{P}{S_u} = \frac{P}{S_r} - \varepsilon \cdot \frac{P}{S_u} \quad (3.43)$$

Comparando as duas expressões, verifica-se que a profundidade máxima h_m , do método de Oliver e Pharr foi substituída, no método da rigidez, pelo termo $n \cdot P/S_l$. Nesta substituição ficam implícitas algumas diferenças entre os métodos. No método de Oliver e Pharr a dureza, e o módulo de elasticidade dependem da profundidade máxima h_m , da carga máxima P , e da rigidez da amostra S_u , portanto, visualizando-se novamente a Fig. (3.2), estas propriedades dependem da posição do ponto A: (P ; h_m) e da forma geométrica apresentada pela curva de descarregamento, nas vizinhanças deste ponto dada pela tangente do ângulo ψ . No método da rigidez a dureza e o módulo de elasticidade dependem da geometria das curvas de carga e de descarregamento nas imediações do ponto A, ou seja, estas propriedades dependem da carga máxima P e das tangentes dos ângulos φ e ψ .

A determinação de h_0 utilizado na função de ajuste da curva de carregamento possibilita corrigir os casos em que o método de Oliver e Pharr falha quando, por exemplo, erra na determinação do ponto de encontro da superfície de contato, ou quando se tem superfícies rugosas.

No novo método a dureza e módulo de elasticidade passam a depender da geometria das duas curvas nas vizinhanças do ponto de carga máxima, ou seja, estas propriedades passam a ser dependentes de como se processa o carregamento. Assim, enquanto que no método de Oliver e Pharr a dureza e o módulo de elasticidade são propriedades de “estado”, no novo método elas também são propriedades de “estado”, mas dependentes do “processo”, isto é, do caminho pelo qual chegam a este “estado”.

Esta visão diferente da dureza e do módulo de elasticidade como dependentes do “caminho” para se chegar a um determinado “estado”, é apropriada quando se trata do método do trabalho, já que, durante a penetração da ponta no material, tem-se um processo que envolve trocas de energia, como, por exemplo, a energia de deformação plástica e a de restituição elástica do material, as perdas de energia por atrito entre o penetrador e a amostra, as perdas de energia por geração de trincas, etc. E, também, para o método da rigidez ela fica adequada, uma vez que a rigidez do carregamento e a rigidez da amostra podem ser entendidas como densidades de energia.

As expressões analíticas da dureza e o módulo de elasticidade como funções também, dos valores da rigidez do carregamento, possibilitam associar, na interpretação dos resultados destas propriedades, a teoria de caracterização de materiais desenvolvida por Rother [35], ou por Hainsworth [32]. Assim, variações de dureza ou do módulo de elasticidade com a profundidade, podem ser relacionadas com efeitos de substrato, interfaces, mudanças de fases em multicamadas, etc. O valor do expoente da função de potência, ao indicar uma característica da plasticidade da amostra, pode ser, também, incorporado na análise dos resultados de um ensaio.

3.4.3 SOBRE A DETERMINAÇÃO DA DUREZA E DO MÓDULO DE ELASTICIDADE A PARTIR DO TRABALHO

Na revisão bibliográfica, do capítulo anterior, citam-se três artigos científicos propondo o cálculo da dureza a partir das curvas de carregamento e descarregamento, que apresentam como uma característica comum a consideração dos ajustes das curvas por funções quadráticas. Lembrando a notação vista : W_t corresponde à energia total empregada durante a penetração do penetrador no material e W_e a energia devolvida pelo sistema durante o descarregamento. A diferença, $W_r = W_t - W_e$ expressa a energia retida, consistindo no trabalho gasto na deformação plástica, ou outros processos irreversíveis. De uma forma sucinta tem-se:

Sakai [28], considerando:

$$P_t = A_t \cdot h^2 \quad (2.59)$$

$$P_u = A_e \cdot h_e^2 = A_e \cdot (h - h_f)^2 \quad (2.60)$$

obtem:

$$W_r = \left(\frac{1}{3} \cdot \sqrt{\frac{1}{\alpha_0 \cdot t g^2 \psi}} \right) \cdot \frac{1}{H} \cdot P^{3/2} \quad (2.62)$$

onde α_0 e ψ são constantes referentes ao penetrador Vickers.

Gubicza et al. [29] com desenvolvimento análogo ao anterior obtém:

$$H_v = \alpha_1 \cdot c_1 \cdot \frac{W_t}{W_r} \quad (2.73)$$

$$E = \alpha_2 \cdot c_1 \cdot \frac{W_t}{W_e} \quad (2.74)$$

onde os parâmetros são constantes geométricas para o penetrador Vickers.

Tuck et al. [30] desenvolvem um método para o cálculo da dureza em materiais, similar aos anteriores, obtendo duas expressões para a dureza:

$$H = \frac{k \cdot P^3}{9W_t^2} \quad (2.79)$$

$$H_p = \frac{k \cdot P^3}{9W_r^2} \quad (2.80)$$

As expressões que obtidas no método do trabalho para a determinação da dureza e do módulo de elasticidade, para o caso de um penetrador com ponta Berkovich ideal, foram as seguintes:

$$H = \frac{P^3}{24,5} \cdot \frac{1}{((n+1) \cdot W_t - \varepsilon \cdot (m+1) \cdot W_e / m)^2} \quad (3.37)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{24,5}} \cdot \frac{m}{m+1} \cdot \frac{P^3}{W_e} \cdot \frac{1}{((n+1) \cdot W_t - \varepsilon \cdot (m+1) \cdot W_e / m)} \quad (3.39)$$

É interessante notar os seguintes pontos:

1. É a primeira vez que se determina a dureza e o módulo de elasticidade a partir do trabalho utilizando funções de potência para ajustar as curvas de carga e descarregamento.
2. As expressões que obtidas para estas propriedades são gerais; os desenvolvimentos anteriores podem ser deduzidos a partir destas expressões particularizando-se os valores dos expoentes das funções de potência para o caso de quadráticas.

3.4.4 SOBRE A RAZÃO H/E E GRANDEZAS AFINS

Alguns autores determinaram a razão entre dureza e módulo de elasticidade, H/E , e a razão entre profundidade final e a profundidade máxima, h_f/h_m em função dos valores de rigidez ou em função dos valores do trabalho total realizado e restituído elasticamente. Para efeitos comparativos apresentam-se novamente os resultados obtidos.

Mencík e Swain [7], utilizando funções de potência para o carregamento e descarregamento obtém:

$$1 - \frac{h_f}{h_m} = \frac{m+1}{n+1} \frac{W_e}{W_t} \quad (2.57)$$

Hay et al. [27] utilizando funções de potência, mostram que S_l/S_u é um parâmetro que se relaciona com a razão h_f/h_m :

$$\frac{S_l}{S_u} = \frac{n}{m} \left(1 - \frac{h_f}{h_m} \right) \quad (2.112)$$

Cheng et al. [31], utilizando análise dimensional e cálculos de elementos finitos, apresentam uma relação entre dureza, módulo de elasticidade e os trabalhos total e elástico dada por:

$$\frac{H}{E_r} = \Pi_\theta \left(\frac{W_t - W_e}{W_t} \right) \quad (2.84)$$

onde Π_θ é uma função adimensional.

Hainsworth et al. [32] e Malzbender et al. [25], utilizando uma função quadrática:

$$P_l = K_m h^2 \quad (2.92)$$

obtém que:

$$K_m = E \left(\phi_1 \sqrt{\frac{E}{H}} + \psi_1 \sqrt{\frac{H}{E}} \right)^{-2} \quad (2.93)$$

onde ϕ_1 e ψ_1 são valores ligados à geometria do penetrador.

Com os valores experimentais da força e da profundidade determinam-se K_m , e, portanto, a relação H/E .

Com o novo método aqui apresentado, foram obtidas as seguintes expressões para a razão H/E , considerando um penetrador de ponta Berkovich ideal.

Para o método da rigidez:

$$\frac{H}{E_r} = \frac{2 \cdot \beta}{\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{24,5}} \cdot \frac{S_l}{(n \cdot S_u - \varepsilon \cdot S_l)} \quad (3.18)$$

$$\frac{h_f}{h_m - h_0} = 1 - \frac{m}{n} \cdot \frac{S_l}{S_u} \quad (3.20)$$

Para o método do trabalho:

$$\frac{H}{E_r} = \frac{2 \cdot \beta}{\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{24,5}} \cdot \frac{W_e}{\left(\frac{m \cdot (n+1)}{m+1} \cdot W_t - \varepsilon \cdot W_e \right)} \quad (3.40)$$

$$\frac{h_f}{h_m - h_0} = 1 - \frac{m+1}{n+1} \cdot \frac{W_e}{W_t} \quad (3.42)$$

Desta forma, constata-se que o novo método fornece:

1. expressões analíticas para a razão entre a dureza e o módulo de elasticidade, em função dos valores de rigidez ou dos trabalhos.
2. relações entre as profundidades mais gerais, recaindo nos casos obtidos pelos outros autores adotando o valor nulo para h_0 .

3.5 OUTRAS VANTAGENS DO NOVO MÉTODO

Os trabalhos Bolshakov et al. [26] e Hay et al. [27] sobre a correção à ser feita no método de Oliver e Pharr na equação que relaciona E_r e S_u , com a introdução do fator γ ou γ_c podem também ser incorporadas no método da rigidez.

Outro aspecto interessante no novo método é a possibilidade de integrar as metodologias desenvolvidas por diversos autores com relação à caracterização de materiais. Hainsworth et al. [32] e também Malzbender et al. [25] desenvolveram alguns trabalhos onde fizeram aproximações da curva de carga por uma funções quadráticas a fim de caracterizar comportamento de materiais, efeitos de trincas em amostras com revestimentos duros, em compostos híbridos orgânicos e inorgânicos, analisando o coeficiente do polinômio e suas derivadas em relação a h e h^2 . Por outro lado, Rother et al. [27-28] apresentaram métodos de caracterização de materiais e de efeitos no substrato a partir das derivadas das curvas de carregamento, considerando uma combinação de funções particulares. O método da rigidez, utilizando funções de potência, generaliza as funções apresentadas e possibilita a integração dos desenvolvimentos anteriores.

No método da rigidez foram obtidas as expressões da dureza e do módulo de elasticidade em função dos valores da rigidez do carregamento e da rigidez da amostra. Desta forma, esta relação de dependência torna-se um instrumento útil para a análise dos resultados destas propriedades mecânicas num ensaio de nanoindentação.

3.6 VALIDAÇÃO DO NOVO MÉTODO

Com o objetivo de verificar a validade do novo método, são apresentados os resultados comparativos de ensaios com vidro alcalino, aço, alumínio, e vidro de sílica com a aplicação dos métodos da rigidez e de Oliver e Pharr. Descrevem-se algumas características do programa desenvolvido e os procedimentos dos ensaios realizados. A análise dos resultados destes ensaios mostra uma equivalência entre os dois métodos, comprovando que, para o método da rigidez, não há limitações para cargas e profundidades pequenas.

3.6.1 EXPLICAÇÕES SOBRE O MÉTODO UTILIZADO

O método da rigidez foi desenvolvido baseando-se no ajuste das curvas de carga e descarregamento de um ensaio de nanoindentação, por funções de potência. A primeira providência para realizar o ajuste de uma curva experimental é definir quais dados experimentais que serão adotados, pois, a qualidade da função analítica ajustada, e os valores de todas grandezas que dela derivam, dependem da quantidade e da localização dos pontos utilizados nesta operação. Isto significa que se pode obter resultados diferentes quando se utilizam todos os dados experimentais de força e deslocamento para se ajustar a curva de carregamento, ou quando se utilizam, por exemplo, os dados do trecho final da curva a partir de 90% da carga máxima. Deste fato deriva a necessidade de se especificar os pontos adotados no ajuste da curva, tanto de carregamento, como de descarregamento.

A função de potência expressa pela eq. (3.1) é uma função não linear que apresenta três parâmetros a serem determinados, a saber: B_1 , h_0 e n . Este problema não tem uma solução simples, pois, uma regressão linear do tipo $\ln(P_l)$ como função de $\ln(h-h_0)$ é muito sensível para um valor desconhecido de h_0 gerando uma grande incerteza no cálculo dos parâmetros B_l e n . Briscoe et al. [64] desenvolvem um método onde contornam este problema. Existem outros métodos numéricos, onde este problema pode ser resolvido por um processo iterativo, como, por exemplo, as iterações de Levenberg-Marquardt, desenvolvidas na planilha do Origin 6.0 da Microsoft.

Considerando os dados de carga e deslocamento fornecidos pelo equipamento, foi desenvolvido um programa numérico em linguagem “Basic”, para a aplicação do método da rigidez. Uma das tarefas deste programa é ajustar uma curva para o carregamento, dada por uma função de potência do tipo:

$$P_l = B_1 \cdot (h - h_0)^n \quad (3.1)$$

Inicialmente, o programa numérico oferece duas opções para fazer a aplicação do método: a primeira onde considera o valor de h_0 como sendo nulo, e na outra opção o próprio programa calcula um h_0 .

A primeira opção ($h_0 = 0$), aplica-se a ensaios nos quais não é necessária a correção do ponto de encontro da superfície da amostra. Neste caso a eq. (3.1) reduz-se para a equação já vista:

$$P_l = B_1 \cdot h^n \quad (2.51)$$

Os parâmetros B_1 e n , são obtidos através do método dos mínimos quadrados, linearizando-se a eq. (2.51) com o logaritmo de ambos os membros, ou seja:

$$\ln(P_l) = n \cdot \ln(h) + \ln(B_1). \quad (3.44)$$

Uma vez determinado estes parâmetros o programa parte para o cálculo dos valores de rigidez, como será visto mais adiante.

A segunda opção interessa em amostras onde não se tem corretamente determinada a posição do contato com a superfície, ou onde é difícil esta determinação, como é o caso de amostras com superfícies que apresentam rugosidades. Este problema é resolvido, em primeira aproximação, determinando inicialmente o deslocamento h_0 , através da extrapolação de uma função quadrática, dos pontos que formam um trecho intermediário da curva de carga. Em seguida, utilizando novamente o método dos mínimos quadrados, aplicado aos pontos de um trecho nas vizinhanças do ponto de carga máxima, calculam-se os valores dos parâmetros B_1 , n . Uma vez definido todos os parâmetros, tem-se as condições de obtenção do valor da rigidez do carregamento S_l , pela expressão:

$$S_l = n \cdot B_1 \cdot (h_m - h_0)^{n-1} \quad (3.4)$$

Adotando os mesmos valores de S_u , disponibilizados pelo equipamento, o programa calcula o valor da profundidade de contato pela expressão:

$$h_c = h_m - h_0 - \varepsilon \cdot \frac{P}{S_u} = n \cdot \frac{P}{S_l} - \varepsilon \cdot \frac{P}{S_u} \quad (3.11)$$

onde o valor de ε adotado é de 0,75, e os valores de P , S_l , e S_u são referidos ao ponto de carga máxima.

Em seguida a área de contato é obtida através da eq. (3.15), que no caso da ponta Berkovich instalada no equipamento utilizado, com a unidade de medida da profundidade de contato dada em nm, é expressa, atualmente, pela seguinte função:

$$A = 24,5 \cdot h_c^2 + 400 \cdot 10^{-9} \cdot h_c \quad (3.44)$$

Uma vez encontrada a área de contato, a dureza e o módulo de elasticidade são obtidas pelas equações:

$$H = \frac{P}{A} \quad (2.4)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot \beta} \cdot \frac{S_u}{\sqrt{A}} \quad (2.27)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (2.12)$$

Os valores utilizados pelo programa para a constante geométrica, razão de Poisson, e módulo de elasticidade do penetrador são, respectivamente, dados por: $\beta = 1,034$; $\nu_i = 0,07$ e $E_i = 1.141$ GPa.

O programa admite, também, duas opções para realizar o ajuste da curva de carregamento: considerar os pontos experimentais a partir de uma dada porcentagem da carga máxima, ou desconsiderar uma certa quantidade de pontos iniciais. Foi adotada nas aplicações seguintes a segunda opção, onde comenta-se em cada ensaio qual número de pontos iniciais desconsiderados.

Assim, as possíveis diferenças entre os resultados obtidos pelos dois métodos são devidas ao valor da grandeza S_i/n utilizada nos cálculos do método da rigidez, ao invés de h_m utilizado pelo equipamento. Portanto, na análise das diferenças encontradas entre os dois métodos existem duas possibilidades: as diferenças são causadas por desvios decorrentes do processo de ajustamento da curva, ou por uma informação diferente fornecida pela geometria da curva de carga caracterizada pela rigidez reduzida.

3.6.2 ENSAIOS PARA VALIDAÇÃO

Para fazer a comparação entre o método da rigidez e o método de Oliver e Pharr, escolheu-se quatro tipos de materiais: vidro comum de lâmina de microscopia, aço inoxidável tipo 304-L, alumínio e sílica.

No caso do vidro o método da rigidez foi aplicado em três ensaios realizados, com os seguintes valores de carga máxima aplicada: 1, 10 e 100 mN. Em cada ensaio foram realizados 20 testes, isto é, 20 penetrações em diferentes posições do material. A figura (3.3) ilustra o gráfico da carga em função do tempo, de um destes testes. Este gráfico apresenta quatro fases do processo: inicialmente, a fase de aplicação de carga que corresponde à variação da carga desde o valor zero até a carga máxima de 10 mN, durante os primeiros 10 s. Portanto, a taxa de aplicação de carga, neste teste, é constante e igual a 1 mN/s. Na segunda a força aplicada permanece constante por cerca de 10 s. Nesta etapa, dependendo do material, ocorrem os efeitos de recuperação elástica, visco-elásticos e fluência. Em seguida tem-se a fase do descarregamento, onde a força decresce desde o valor máximo até 10 % deste valor. Na última fase, a força é mantida constante por aproximadamente 100 s, e o equipamento efetua as medidas necessárias para as corrigir eventuais desvios térmicos. Não estão representados no gráfico uma fase preliminar onde são feitos os procedimentos de aproximação da ponta da amostra. Toda seqüência de operações descritas é programável e, em geral, pode levar de 6 a 10 minutos. Maiores detalhes sobre o equipamento são apresentados no apêndice 1

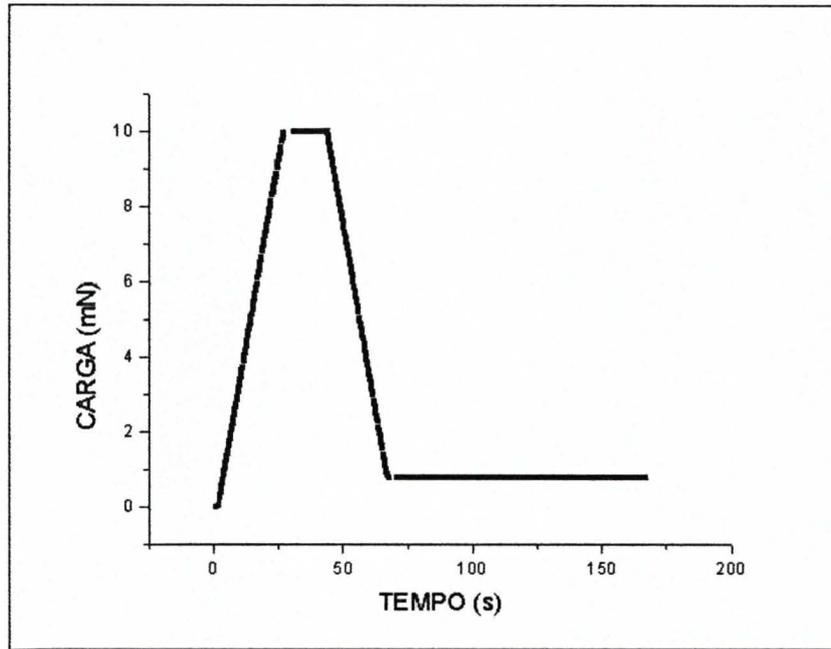


Fig. 3.3: Diagrama carga-tempo para um dos testes realizados em vidro.

A figura (3.4) apresenta o diagrama da carga em função da profundidade correspondente ao mesmo teste descrito anteriormente. Neste gráfico, os pontos pretos representam os dados experimentais das curvas de carregamento e de descarregamento. Os pontos em vermelho, que aparecem sobrepostos a alguns pontos pretos, foram obtidos através do ajuste da curva de carregamento, no qual foram desconsiderados os dados correspondentes aos primeiros 50 pontos.

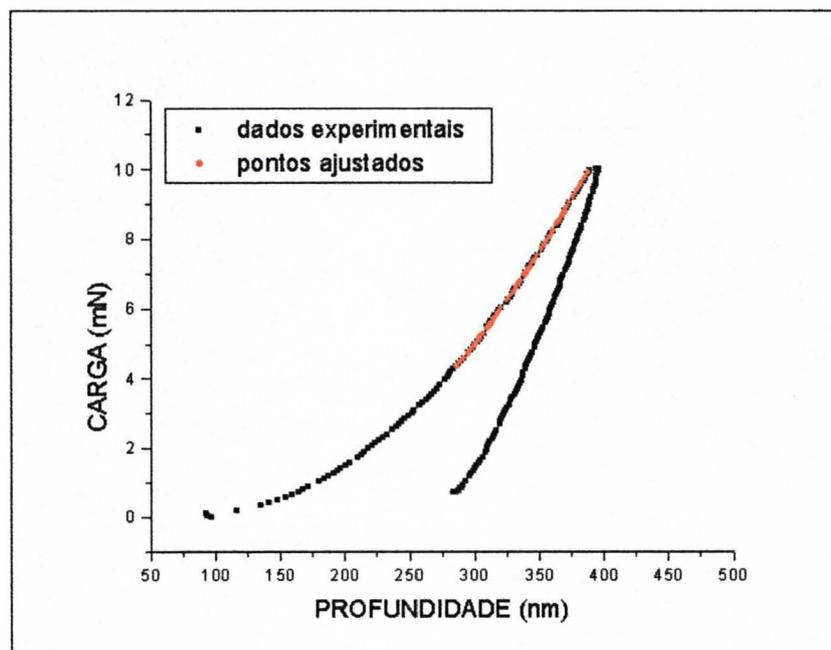


Fig. 3.4: Diagrama carga profundidade para o vidro

A tabela (3.I) fornece os resultados obtidos para os três ensaios realizados com o vidro, na qual a coluna “No. Testes” apresenta o número de testes considerados para fazer os cálculos estatísticos:

Tabela 3.I – Comparação entre os resultados obtidos pelo método de Oliver e Pharr e pelo método da rigidez para o vidro.

Amostra	Método	P (mN)	No. Testes	Dureza (GPa)	M. Elast. (GPa)
Vidro	Oliver-Pharr	1	15	$6,8 \pm 0,4$	76 ± 5
				da rigidez	$7,0 \pm 0,4$
Vidro	Oliver-Pharr	10	18	$7,1 \pm 0,2$	78 ± 2
				da rigidez	$7,3 \pm 0,2$
Vidro	Oliver-Pharr	100	20	$7,0 \pm 0,1$	76 ± 2
				da rigidez	$6,9 \pm 0,1$

Foram também realizados ensaios com as mesmas características dos anteriores em alumínio e em aço inoxidável para carga máxima de 10 mN. Os ajustes das curvas de carregamento foram feitos desconsiderando os 50 pontos iniciais. Os diagramas carga-profundidade e a curvas de ajustes para testes realizados nestes ensaios são representados nas figuras (3.5) e (3.6) :

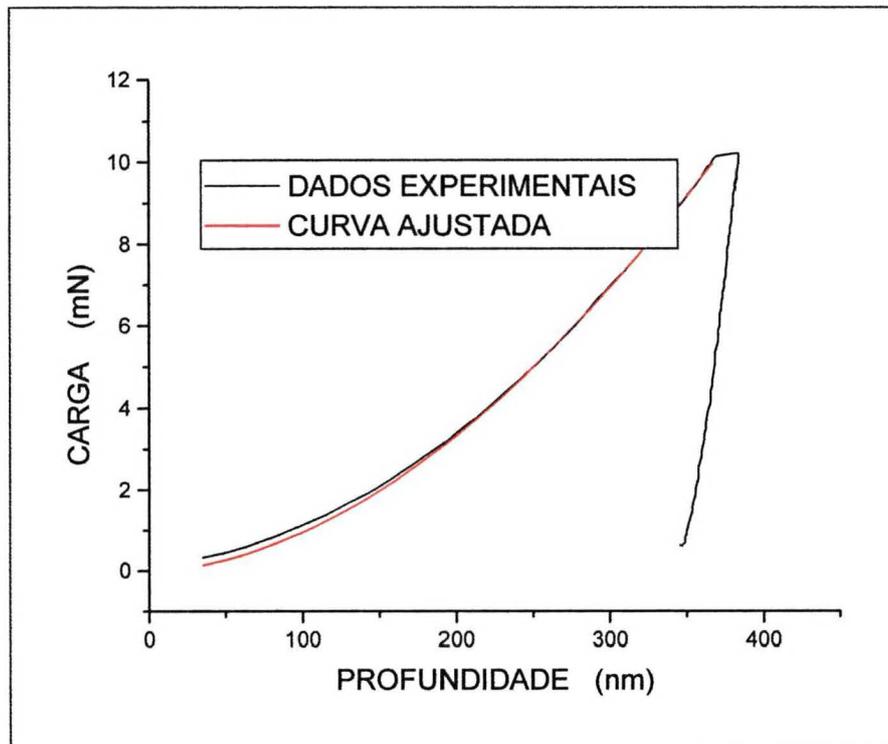


Fig. 3.5 : Diagrama carga-profundidade para o aço.

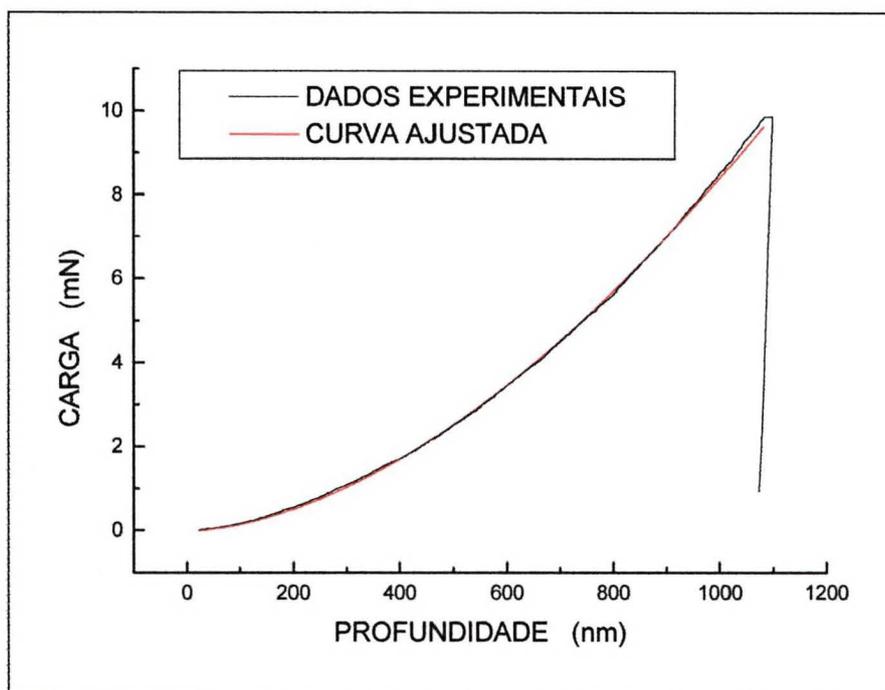


Fig. 3.6: Diagrama carga-profundidade para o alumínio.

E os resultados obtidos são esquematizados na tabela (4.II):

Tabela 3.II - Comparação entre os resultados obtidos pelo método de Oliver e Pharr e pelo método da rigidez para o aço e para o alumínio.

Amostra	Método	P (mN)	No. Testes	Dureza (GPa)	M. Elast. (GPa)
Aço	Oliver-Pharr da rigidez	10	15	$2,7 \pm 0,1$	184 ± 13
				$2,9 \pm 0,1$	191 ± 13
Alumínio	Oliver-Pharr da rigidez	10	19	$0,32 \pm 0,015$	66 ± 9
				$0,32 \pm 0,015$	66 ± 9

Esta tabela mostra que os resultados obtidos com o método da rigidez e os valores obtidos com o método de Oliver e Pharr são praticamente os mesmos, dentro da precisão que se obtém nos cálculos destas propriedades mecânicas. Esta constatação não é surpreendente porque, ambos métodos utilizam o mesmo do modelo de deformação elástico-plástica. O interessante, é saber se existem casos em que fornece valores diferentes e o seu significado físico, e também se apresenta vantagens em relação ao método de Oliver e Pharr, que são assuntos dos próximos itens.

Um dos testes feito com o vidro, para a carga máxima de 10 mN, apresentou os seguintes resultados, que não foram incluídos na elaboração da tabela (4.I): 3,5 GPa para a dureza e 61,3 GPa para o módulo de elasticidade. O gráfico carga-penetração deste teste, mostrado na Fig. (3.7) abaixo, apresenta um deslocamento do ponto de contato inicial. Este tipo de erro, chamado de erro de determinação da superfície, é passível de ser corrigido pelo operador do equipamento após a realização do teste. Quando esta correção não é feita, o teste

deve ser descartado, pois irá distorcer os resultados estatísticos do ensaio. O programa desenvolvido para a aplicação do novo método possibilita este tipo de correção, através da opção h_0 diferente de zero. Assim, para este caso, foi determinado um deslocamento h_0 de 84 nm, e se obteve os valores de 6,7 GPa para a dureza e de 84 GPa para o módulo de elasticidade para uma correção com 50 pontos desprezados. O método da rigidez possibilita, desta forma, recuperar dados de ensaios quando existem erros não corrigidos na determinação da superfície de contato.

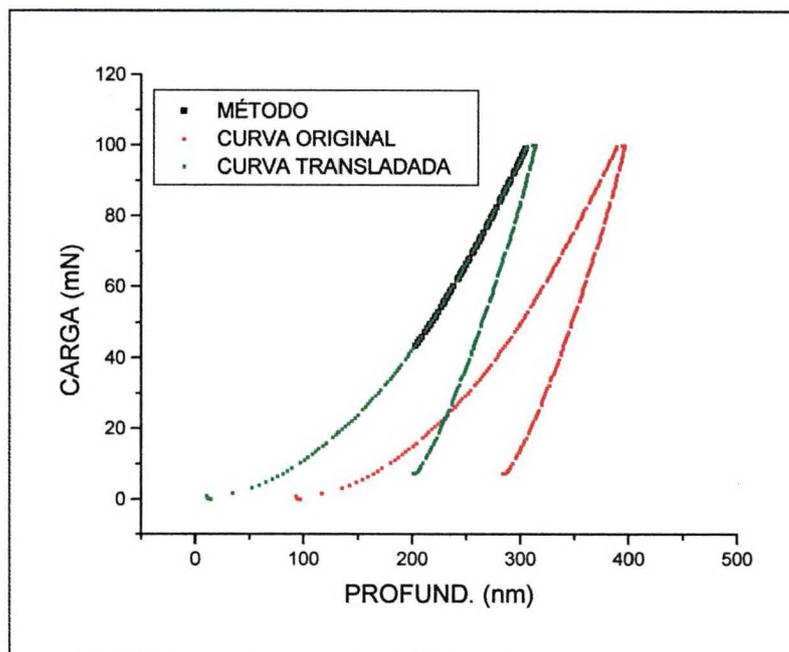


Fig. 3.7: Diagrama carga-profundidade de dois ensaios.

3.6.3 MÚLTIPLOS CARREGAMENTOS

Todos ensaios anteriores foram baseados em testes chamados de simples carregamento, isto é, testes onde o ciclo completo de carga formado das seguintes fases: aproximação da ponta, aplicação da carga, retenção da carga no valor de carga máxima, alívio da força, retenção na carga no valor da carga mínima, como mostrado na figura (3.3). A primeira e a última fase são as mais demoradas, consumindo a maior parte do tempo necessário para a realização do ensaio. Com a finalidade de se aumentar a otimização do equipamento são feitos ensaios de múltiplos carregamentos, onde se tem sucessivas fases de aplicação e de alívio de carga para uma mesma penetração, com cargas máximas crescentes, como mostrado na figura (3.8 a).

A sílica é um dos materiais utilizados como padrão nos ensaios de calibração da função área do penetrador, por apresentar propriedades bem definidas e conhecidas. Foi feito um ensaio de múltiplo carregamento com este material, para ilustrar novos elementos de análise que o método da rigidez propicia. Este ensaio foi realizado com 8 ciclos de carga e descarregamento, sendo a carga máxima de 160 mN. A Fig. (3.8 a) mostra o diagrama da carga em função do tempo, programada para cada um dos testes realizados. As cargas máximas utilizadas, dadas em mN, eram as seguintes: 1,25 ; 2,5 ; 5,0 ; 10,0 ; 20,0 ; 40,0 ; 80,0 e 160,0 .

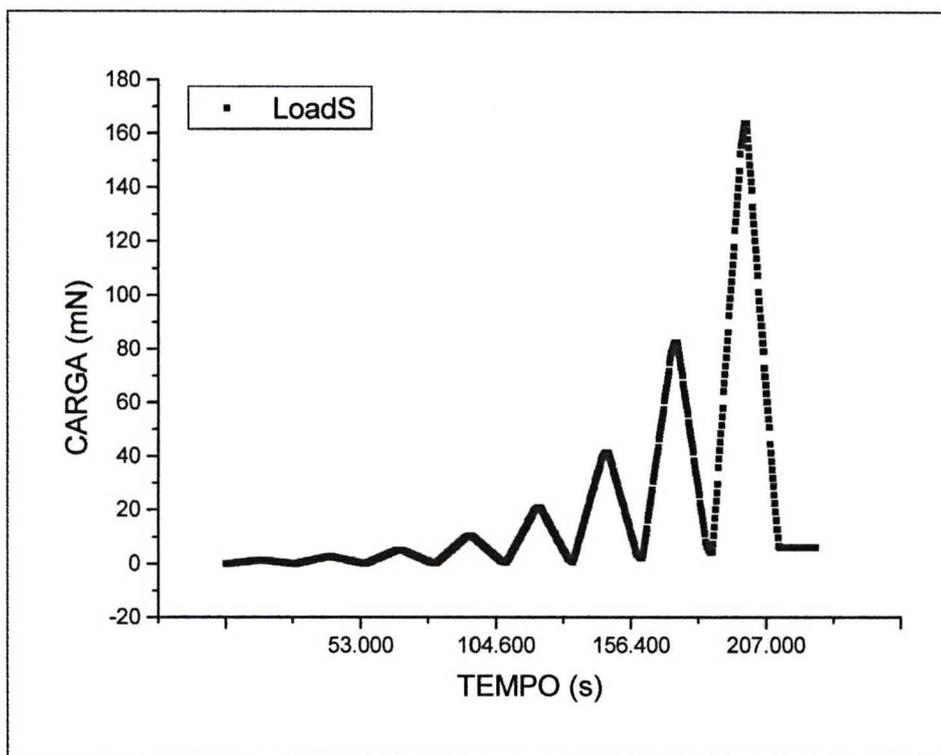


Fig. 3.8 a: Gráfico da carga em função do tempo para a sílica.

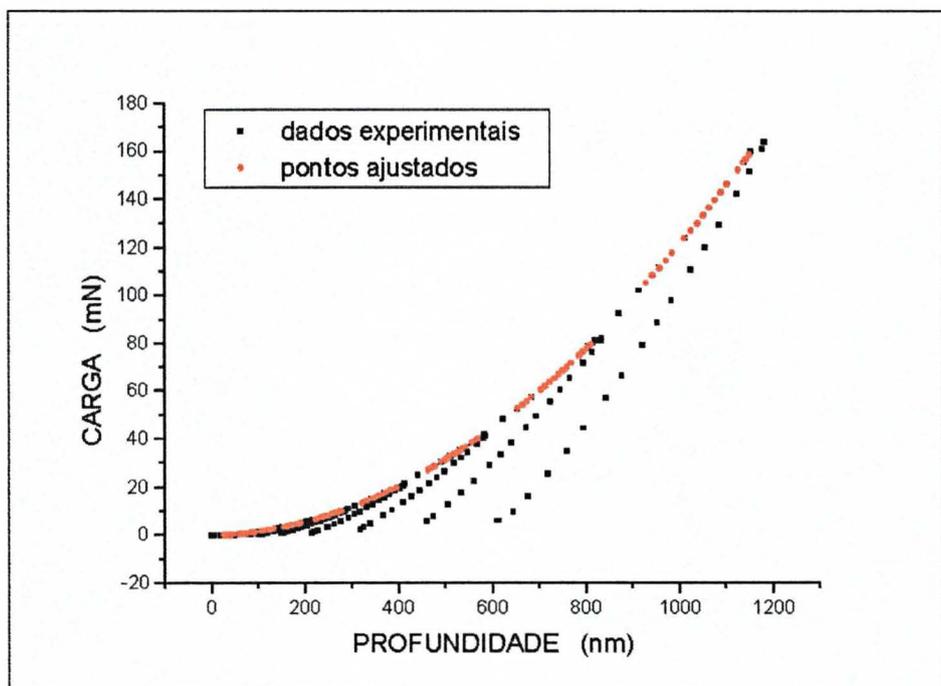


Fig. 3.8 b: Diagrama carga-profundidade; 8 carregamentos.

A Fig. (3.8 b), ilustra o diagrama da carga pela profundidade de um desses ensaios. Neste mesmo gráfico estão representados, em cor vermelha, os pontos obtidos pelo ajuste da função de potência para o carregamento e em cor preta os pontos experimentais, fornecidos

pelo equipamento. O ajuste foi realizado desconsiderando 5 pontos iniciais de cada carregamento.

A Fig. (3.8 c) mostra o gráfico da variação da dureza em função da profundidade para um único ensaio. Verifica-se que os valores calculados pelo método da rigidez e pelo método de Oliver e Pharr estão dentro dos desvios admissíveis para as medidas de nanoindentação.

Na Fig. (3.8 d) estão representados os valores da rigidez em função da profundidade, para o mesmo ensaio anterior; em cor preta a rigidez da amostra, e em cor vermelha a rigidez do carregamento. É interessante notar que para uma amostra homogênea, bem comportada, como neste caso da sílica, estas grandezas em função da profundidade são praticamente lineares. Este fato reflete na constância dos valores da dureza, e do módulo de elasticidade.

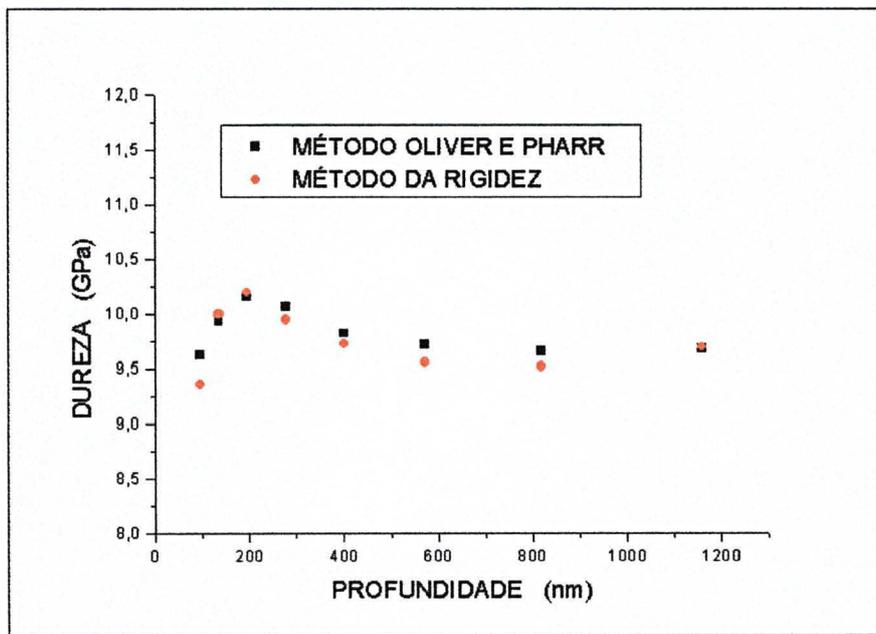


Fig. 3.8 c: Gráfico da dureza em função da profundidade para um teste.

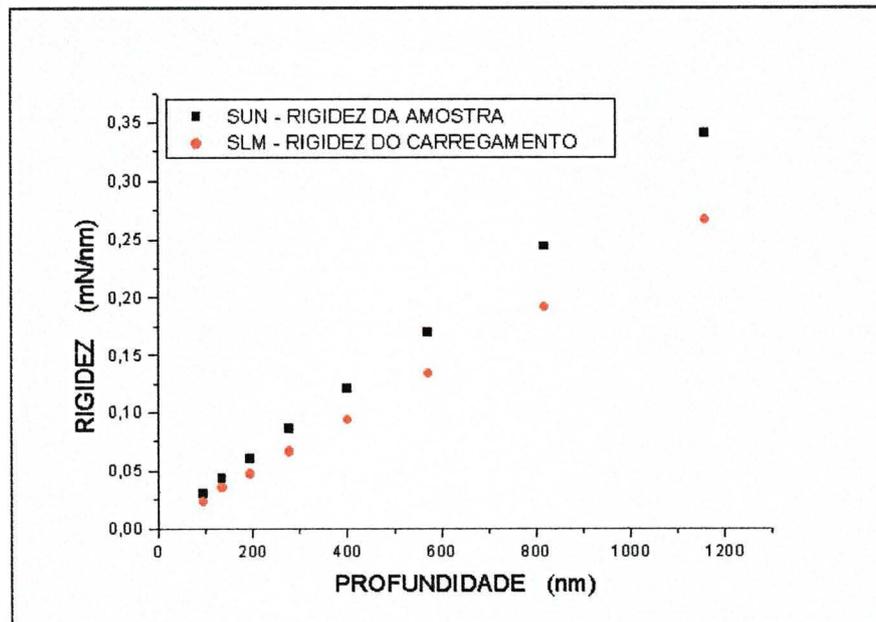


Fig. 3.8 d: Gráficos dos valores de rigidez em função da profundidade.

3.7 RESULTADOS DA COMPARAÇÃO

A comparação dos resultados obtidos com os métodos da rigidez e de Oliver e Pharr mostra que, dentro dos padrões de erros admissíveis neste tipo de ensaio, os valores são os mesmos. Outra característica constatada é que no método da rigidez não há a limitação para cargas e profundidades pequenas, pois, ao utilizar uma função de potência para ajustar as curvas de carregamento, o expoente da função pode assumir qualquer valor, não ficando limitado pelo vínculo imposto pela função quadrática. (A ponta do penetrador sendo arredondada, para pequenas cargas, o penetrador comporta-se como se fosse uma ponta esférica; neste caso, segundo a teoria de Sneddon, o expoente da função de potência seria $3/2$).

Verifica-se que nos casos dos materiais amorfos e dos metais apresentados, que são materiais bem comportados, isto é, homogêneos, isotrópicos, superfícies lisas, com bom acabamento, etc., os resultados entre os dois métodos são similares. Constata-se, também, no ensaio realizado com a sílica, que os gráficos dos valores de rigidez em função da profundidade, fora das regiões de pequenas cargas, podem ser assemelhados a uma reta. Este fato será utilizado, no próximo item, como um elemento auxiliar para análise de resultados.

Foi mostrada a eficiência do método da rigidez para determinar os valores das propriedades mecânicas quando existe um erro, não corrigido, na determinação do ponto inicial de contato com a superfície da amostra. Esta correção podendo ser efetuada para qualquer tipo de erro na determinação do ponto de encontro da superfície, induz que o método pode ser utilizado para corrigir alguns tipos de erros associados à nanoindentação como os devidos à carga inicial, ao arredondamento da ponta, excursões, etc.

Desde que o diagrama carga-profundidade da amostra apresente a forma característica do material nas imediações do ponto de carga máxima, pode-se, também, inferir que o método da rigidez possibilita a determinação de propriedades mecânicas de superfícies rugosas. Este fato deve ser ressaltado porque permite eliminar os efeitos de profundidades muito rasas e de superfície, que são causas de erros na determinação das propriedades mecânicas que o método de Oliver e Pharr não consegue contornar, possibilitando, assim, a resolução de um dos problemas que se tem em nanoindentação. Este será um dos assuntos a ser discutidos no próximo item.

3.8 DISCUSSÃO SOBRE APLICAÇÕES

Apresenta-se, neste item, alguns resultados obtidos com a aplicação do método da rigidez feitas em três tipos de amostras: um polímero PHB, um filme C_{60} sobre substrato de silício, e uma superfície de titânio modificada por nitretação a plasma. O objetivo é comentar e discutir outras características que o método da rigidez apresenta e mostrar outras vantagens que propicia em termos de análise e de solução de problemas, em relação ao método de Oliver e Pharr.

Todo desenvolvimento apresentado anteriormente foi baseado em um diagrama carga-penetração no qual não se levou em conta os efeitos do fator tempo no ponto de carga máxima durante a fase de retenção da carga. Durante esta fase ocorrem, em alguns tipos de

materiais, fenômenos de acomodação viscoelásticos ou de fluência, ou alguns efeitos de plasticidade que não são instantâneos.

Em termos de diagrama de carga-penetração estes efeitos ficam caracterizados pela formação de um patamar no valor da carga máxima onde temos dois valores de profundidades máximas: h_{lm} e h_{um} , respectivamente, profundidades máximas do carregamento e do descarregamento, que são distintos e podem ser fornecidos pelo equipamento. No método de Oliver e Pharr não se faz nenhuma restrição porque adotado h_{um} como profundidade máxima atingida pelo penetrador. Entretanto, no método da rigidez é necessária uma correção, para levar em conta este efeito. Isto é realizado pela introdução de um fator $\Delta h = h_{um} - h_{lm}$ acrescido ao valor da profundidade máxima h_{lm} . Assim, a profundidade de contato passa a ser dada pela seguinte expressão:

$$h_c = \frac{n.P}{S_l} + \Delta h - \frac{\varepsilon.P}{S_u} \quad (3.45)$$

3.8.1 FILME DE PHB

O poli - β - hidroxibutirato (PHB) é um polímero biodegradável que possui propriedades mecânicas semelhantes às do polipropileno. Trata-se de um poliéster termoplástico semicristalino que pode formar estruturas do tipo esferulíticas, cujas dimensões podem ser controladas durante a sua preparação. A amostra utilizada nos ensaios consistiu de um filme de PHB, com espessura estimada em 5 μm , preparado por “casting” em m-cresol a temperatura controlada, onde as esferulitas formadas apresentaram dimensões consideráveis, da ordem de centenas de micrometros [65].

Foram realizados ensaios de cinco carregamentos com a carga máxima de 20 mN. A figura (3.9 a) mostra o diagrama da carga em função do tempo onde, descontado o tempo de aproximação da ponta, o tempo total empregado na realização do ensaio era aproximadamente 550 s. O intervalo de tempo de retenção da carga máxima em cada um dos ciclos de carregamento era de 10 s.

A figura (3.9 b) mostra o diagrama da carga em função da profundidade, onde se nota o patamar devido a retenção da carga. Em geral, nos casos de polímeros, estes fenômenos são viscoelásticos, isto é, uma parte deste deslocamento é recuperada elasticamente, durante o alívio da carga. No entanto, durante o período de retenção, a manutenção da carga faz com que a profundidade de contato aumente continuamente, acarretando uma variação ininterrupta dos valores do módulo de elasticidade e da dureza. Por isso, para estes materiais que são mais sensíveis ao período de retenção de cargas, é necessário indicar, junto com os resultados obtidos, o valor do período de retenção utilizado. A figura citada mostra em pontos pretos os dados experimentais e em pontos vermelhos os pontos obtidos pelo programa no ajustamento das curvas de carregamento.

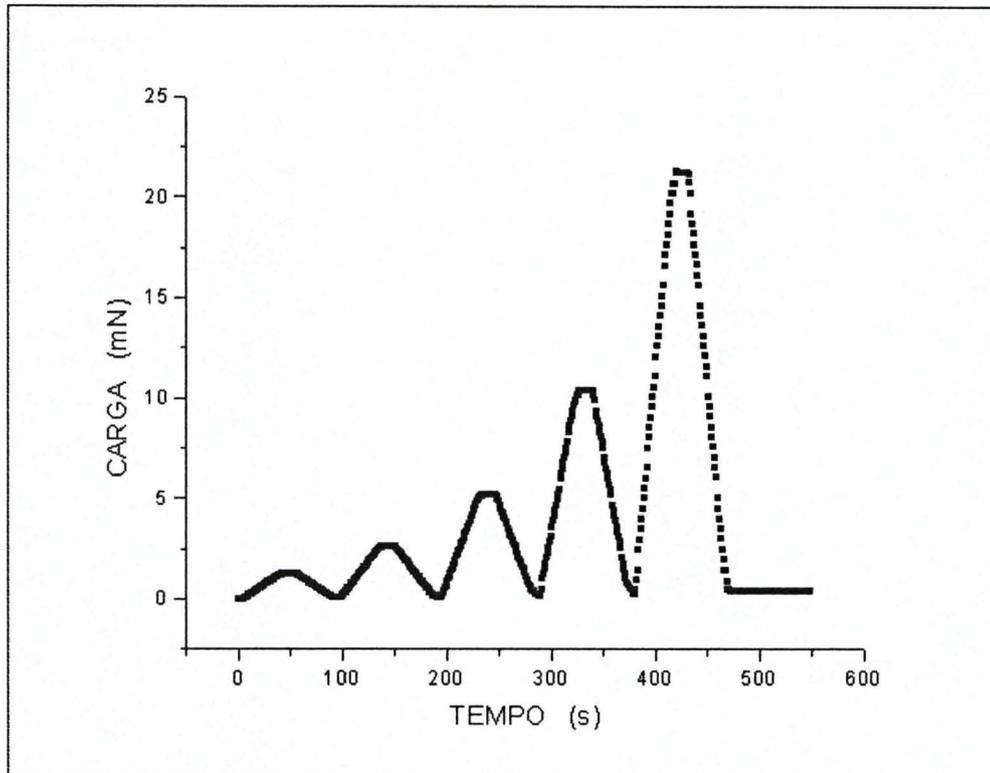


Fig. 3.9 a: Diagrama da carga em função do tempo para uma amostra de PHB.

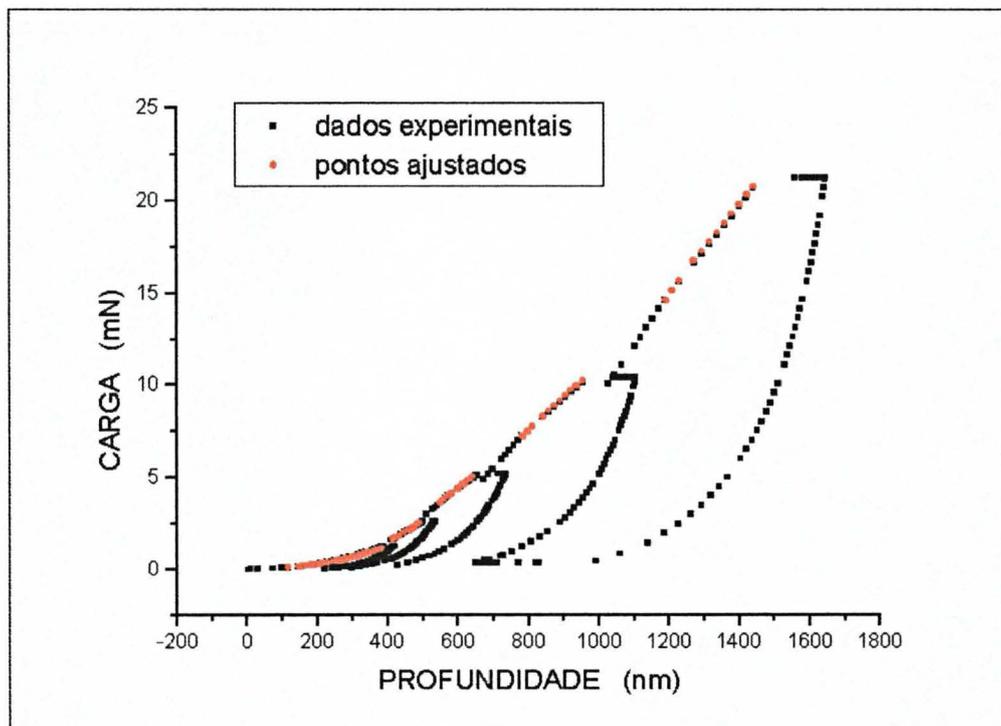


Fig. 3.9 b: Diagrama da carga em função da profundidade para uma amostra de PHB.

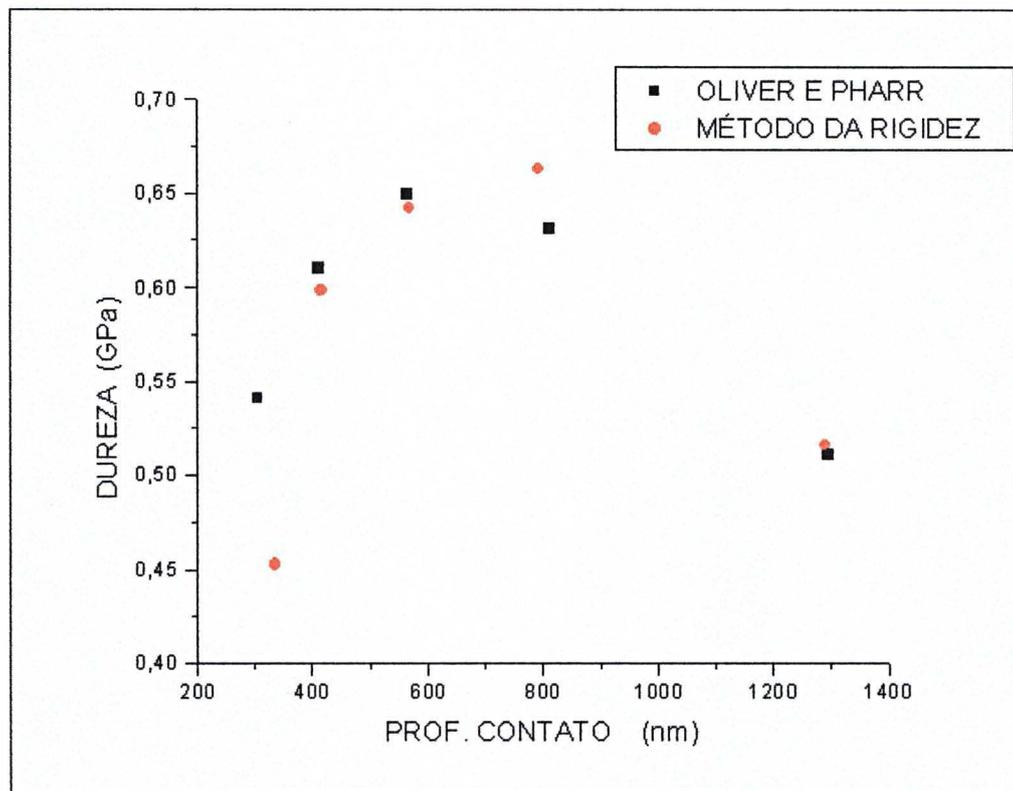


Fig. 3.9 c: Gráfico da dureza em função da profundidade de contato para uma amostra de PHB.

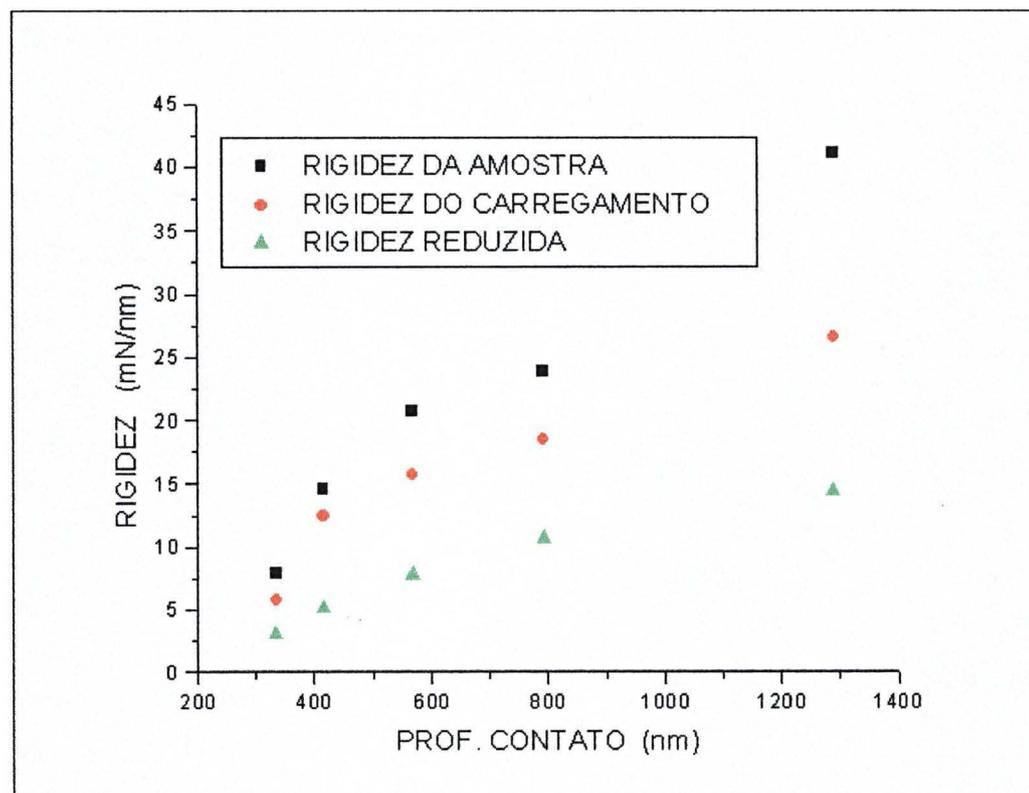


Fig. 3.9. d: Gráfico dos valores de rigidez da amostra, do carregamento e reduzida em função da profundidade de contato.

A figura (3.9 c) mostra os resultados da dureza em função da profundidade obtidos pela aplicação dos dois métodos para um teste deste ensaio. Na figura (3.9 d) tem-se a representação gráfica da rigidez do carregamento e da rigidez da amostra e da rigidez reduzida em função da profundidade, que são os parâmetros que entram no cálculo da dureza e do módulo de elasticidade. Uma vez que a rigidez da amostra é a mesma para os dois métodos, a diferença que se observa no gráfico da dureza é devida ao valor da rigidez do carregamento utilizado nos cálculos. Estes desvios são decorrentes dos pontos adotados para o ajuste das curvas de carregamento e que manifestam os efeitos da interação elástico-plástica entre o penetrador e a amostra ou do substrato na rigidez do carregamento.

3.8.2 FILMES FINO DE C₆₀

Foram realizados ensaios com múltiplos carregamentos, em 12 pontos com carga máxima de 20 mN e 8 descarregamentos em uma amostra de filme de carbono C₆₀, com cerca de 200 nm de espessura, depositado sobre um substrato de silício. Os filmes finos de C₆₀ foram preparados pelo método da evaporação do pó em vácuo à uma temperatura de aproximadamente 450° C e depositados sobre uma superfície polida de silício (111) no Instituto de Física da UFRGS. A espessura do filme foi determinada por RBS (espectrometria de retroespalhamento de Rutherford), e a estrutura do filme, cúbica de face centrada (fcc), por difração de raios-X. [66].

A figura (3.10 a) mostra o gráfico da dureza em função da profundidade de contato para todo ensaio onde estão representados os resultados obtidos pelos dois métodos. Nota-se através do gráfico que a dureza do filme é praticamente constante ao longo de toda espessura do filme. A partir da profundidade de 200 nm o penetrador começa a atingir o substrato e o gráfico registra uma variação crescente, uma vez que se trata de um filme mole sobre um substrato mais duro.

O gráfico da figura (3.10 b) mostra também que os resultados obtidos pelos dois métodos são também equivalentes na determinação do módulo de elasticidade, tanto em relação à média dos valores obtidos como também em relação aos desvios.

Na figura (3.10 c) estão representados os valores obtidos durante os ajustes das curvas de carregamento para o expoente da função potência. Nota-se que para os quatro primeiros carregamentos o expoente varia no entorno do valor 2. Enquanto que no terceiro carregamento tem-se as menores dispersões, no quarto carregamento ocorrem as maiores dispersões para o valor do expoente. Estas dispersões maiores estão ocorrendo na transição entre o filme e o substrato. Outro fato que chama a atenção diz respeito aos valores obtidos do expoente da função de potência nos quatro últimos carregamentos, quando o penetrador já atingiu o substrato. Nestes casos os valores médios são quase todos acima de 3. Teriam estes resultados alguma significação física? Para estes carregamentos os valores da dureza e do módulo de elasticidade não estariam sendo subestimados?

As próximas figuras referem-se a um mesmo teste pertencente à série da amostra ensaiada e que servirá para ilustrarmos alguns elementos de análise de resultados que o método da rigidez disponibiliza. A figura (3.10 d) abaixo mostra o gráfico da carga em função da profundidade de penetração na amostra.

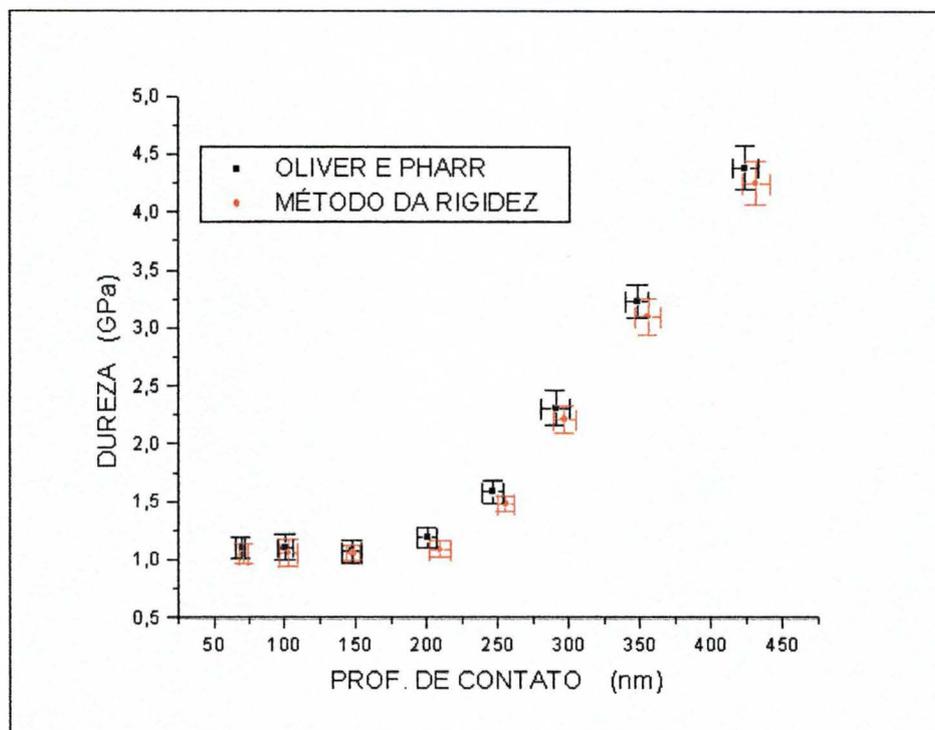


Fig. 3.10 a : Gráfico da dureza em função da profundidade de contato para 12 testes de carbono amorfo sobre substrato de silício.

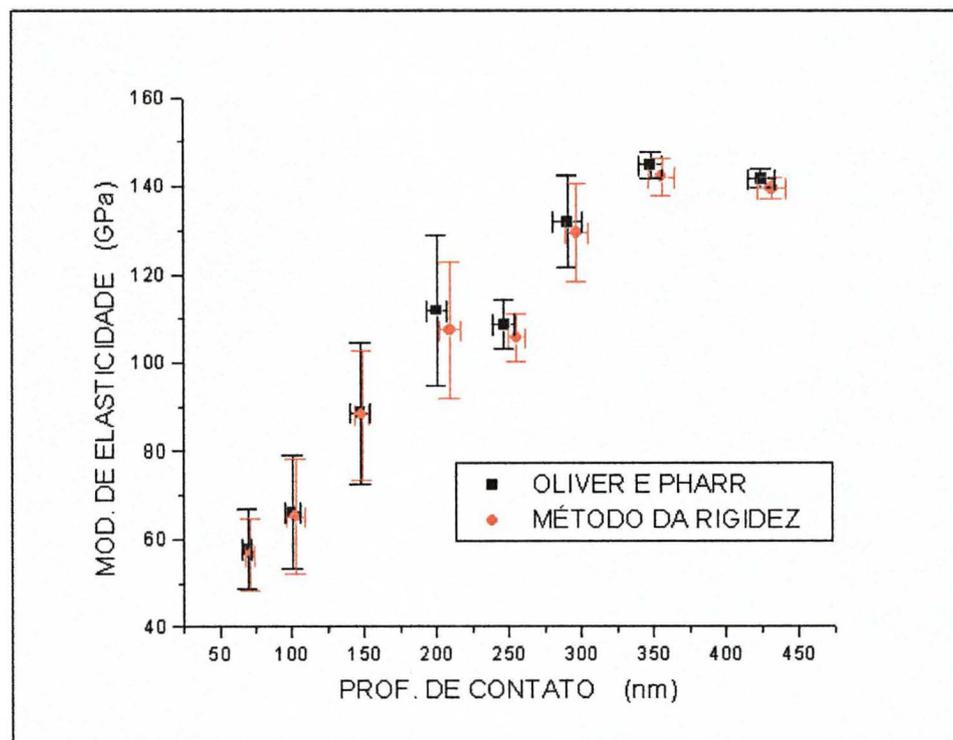


Fig. 3.10 b : Gráfico do módulo de elasticidade em função da profundidade de contato.

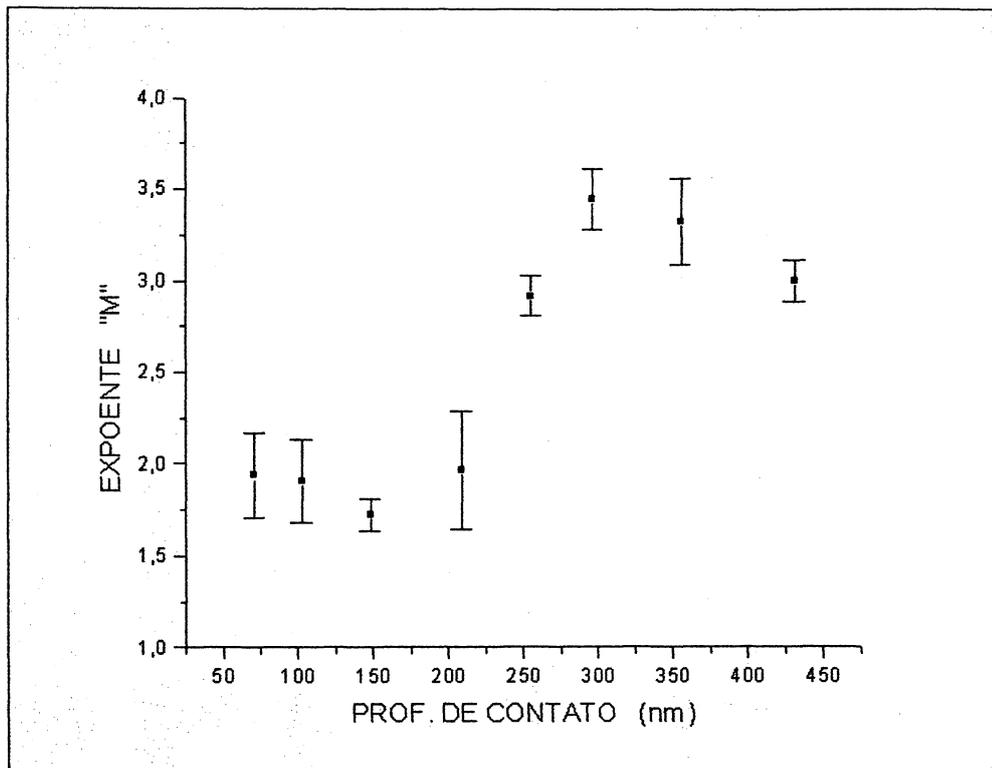


Fig. 3.10 c: Diagrama do expoente da função potência para os diversos carregamentos.

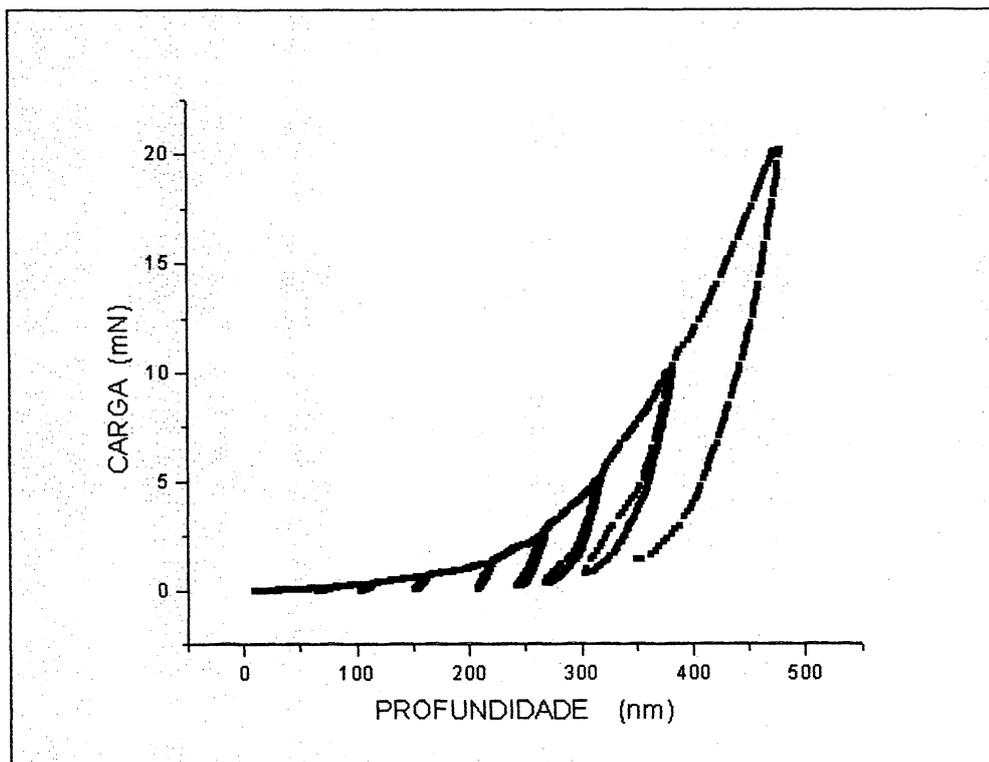


Fig. 3.10 d: Gráfico da carga em função da profundidade para um teste com filme de C_{60} sobre substrato de silício.

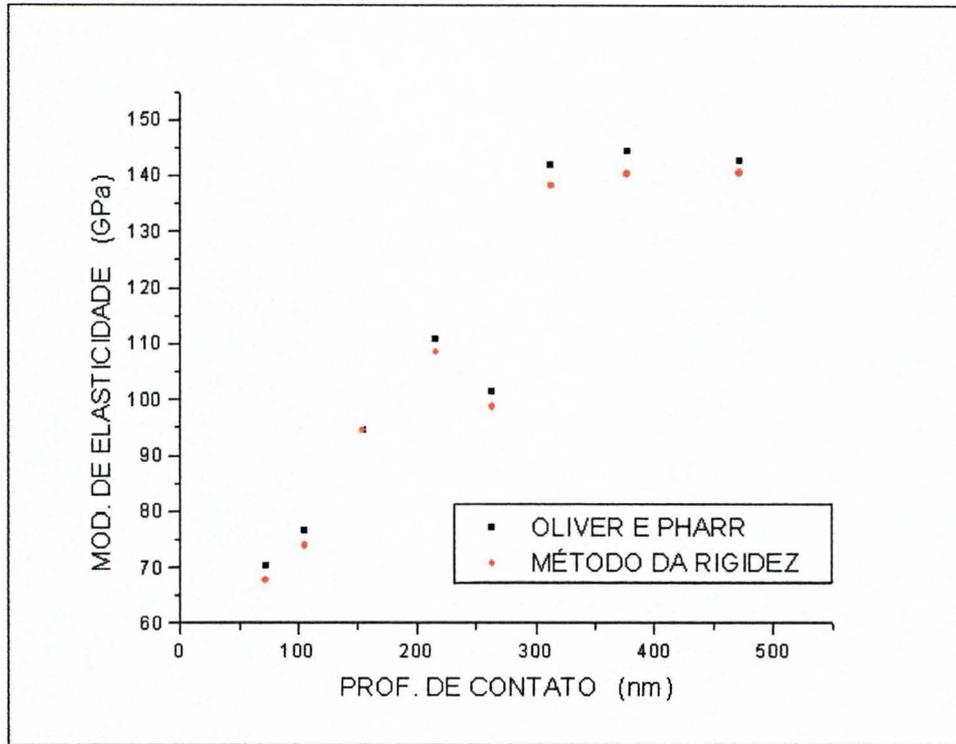


Fig. 3.10 e: Gráfico do módulo de elasticidade de um teste com C_{60} .

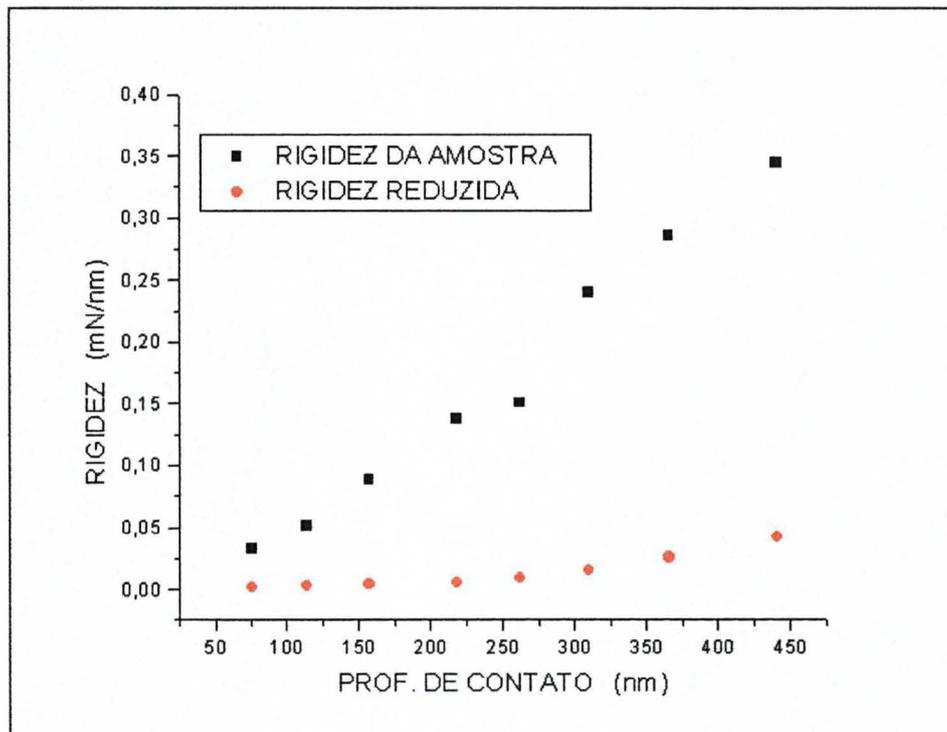


Fig. 3.10 f: Gráfico da rigidez da amostra e da rigidez reduzida de um teste com filme C_{60} sobre substrato de silício.

O gráfico da figura (3.10 e) apresenta os resultados para o módulo de elasticidade de um ensaio da amostra de C_{60} . Este gráfico mostra um comportamento diferente da amostra no quinto carregamento onde o valor esperado estaria no entorno de 120 GPa e o resultado foi de 100 GPa aproximadamente. O gráfico mostrado na figura (3.10 f) indica que houve algum tipo de anomalia, que poderia ser, por exemplo, a adesão do penetrador na amostra,

exatamente durante o quarto descarregamento. Esta é uma outra vantagem do método da rigidez: poder identificar algumas causas de distorções no comportamento dos ensaios, se foram devidas ao carregamento ou ao descarregamento.

A figura (3.10 g) mostra em outra escala o gráfico da rigidez reduzida em função da profundidade de contato, onde os pontos foram unidos por linhas para se ter uma visualização de continuidade. Comentou-se que a rigidez reduzida, para materiais homogêneos, apresenta em relação à profundidade de penetração uma variação próxima da linear. Desta forma, a figura indica a existência de dois materiais na amostra: um primeiro material até cerca de 200 nm, e outro a partir de 300 nm, ficando a interface entre estes dois valores.

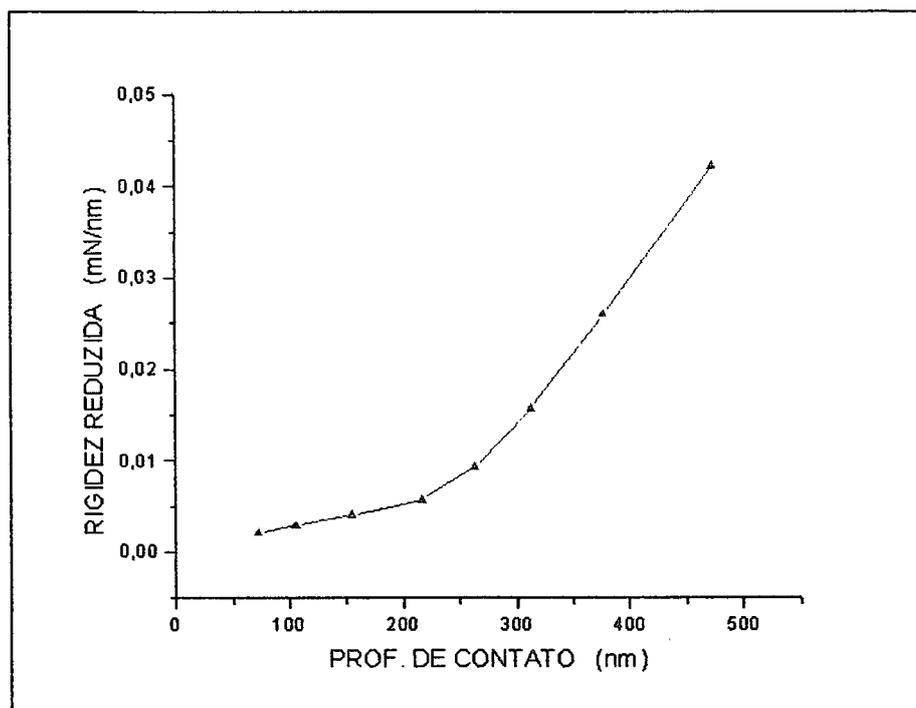


Fig. 3.10 g: Gráfico da rigidez reduzida de um teste com filme c_{60} sobre substrato de silício.

As comparações efetuadas com relação aos ensaios realizados com filmes finos apresenta uma outra característica do novo método: ser um instrumento auxiliar na análise e interpretação dos resultados de um ensaio de nanoindentação. O novo método possibilita incorporar outros dois elementos de análise que são a rigidez da amostra (S_u) e a rigidez reduzida do carregamento (S_l/m).

A rigidez reduzida é o elemento no método da rigidez equivalente à densidade de energia no método de Rother [27-28]. Portanto, é possível incorporar a teoria do penetrador virtual, em sistemas formados por filme-substrato, ou sistemas de múltiplas camadas, analisando o comportamento da rigidez do carregamento reduzida, ou a sua derivada, em função da profundidade. Da mesma maneira, os estudos da resistência de revestimentos, a detecção de efeitos do substrato em amostras de filmes finos, o surgimento de trincas, que podem ser estudados a partir da análise das curvas de carga e de descarregamento, podem também ser relacionados com a dureza e o módulo de elasticidade.

O novo método é neste sentido um instrumento que utilizado conjuntamente com o método de Oliver e Pharr, auxilia na análise e interpretação dos resultados obtidos em um ensaio de nanoindentação, fornecendo informações sobre a interação elástico-plástica entre o penetrador e a amostra, sobre a constituição do sistema filme-substrato, ou de fases em sistemas de múltiplas camadas.

3.8.3 SUPERFÍCIES MODIFICADAS

O método da rigidez foi aplicado para estudar as propriedades de amostras de titânio puro, cujas superfícies foram modificadas por nitretação à plasma, com uma combinação de 80% de gás nitrogênio e 20% de hidrogênio na temperatura de 800° C, durante 3 hs. As amostras foram testadas como recebidas, com as superfícies apresentando rugosidades inerentes ao processo da nitretação. Este ensaio ilustra um exemplo onde a aplicação do método de Oliver e Pharr fornece resultados errôneos.

Foram realizados 20 testes de múltiplos carregamentos, com carga máxima de 400 mN e 6 descarregamentos. Utilizando os procedimentos usuais determinou-se a posição da superfície em cada teste. Devido a rugosidade da amostra, os diagramas de carga e profundidade obtidos não ficam sobrepostos, como ocorre quando o material é homogêneo e apresenta uma superfície lisa. Tal fato é ilustrado na figura (3.11 a) que apresenta o gráfico da carga em função da profundidade, para três primeiros carregamentos, de 4 testes numerados de 1 a 4. Nota-se que as curvas representativas dos testes estão deslocadas umas em relação às outras, e que, à medida em que as cargas aumentam, as curvas são mais conformes.

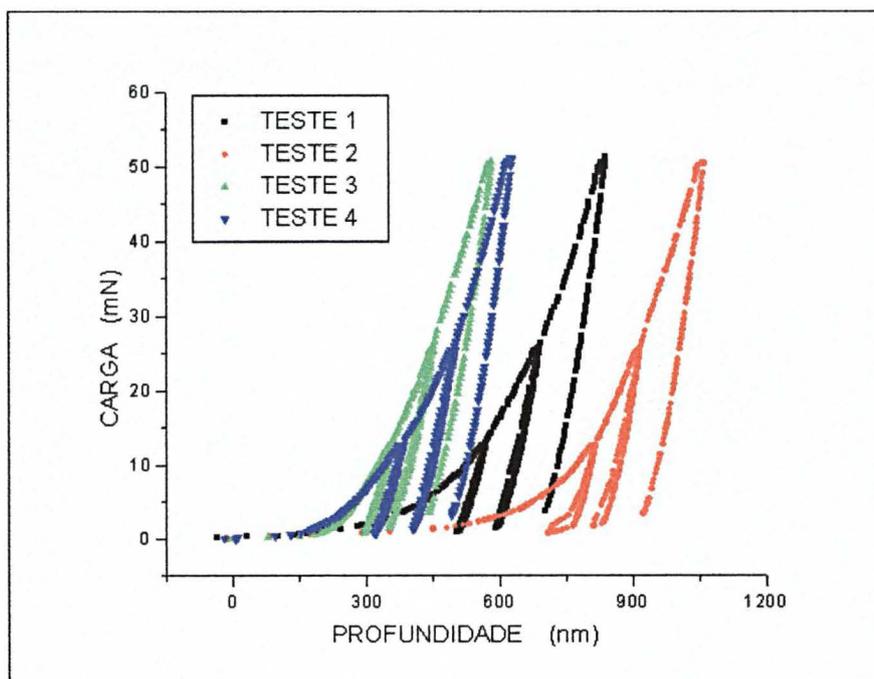


Fig. 3.11 a: Diagrama parcial da carga em função da profundidade para quatro testes realizados em amostras de titânio com superfícies modificadas por nitretação à plasma.

Os resultados dos valores de dureza e do módulo de elasticidade obtidos pelo métodos da rigidez e de Oliver e Pharr são comparados através das figuras (3.11 b) e (3.11 c).

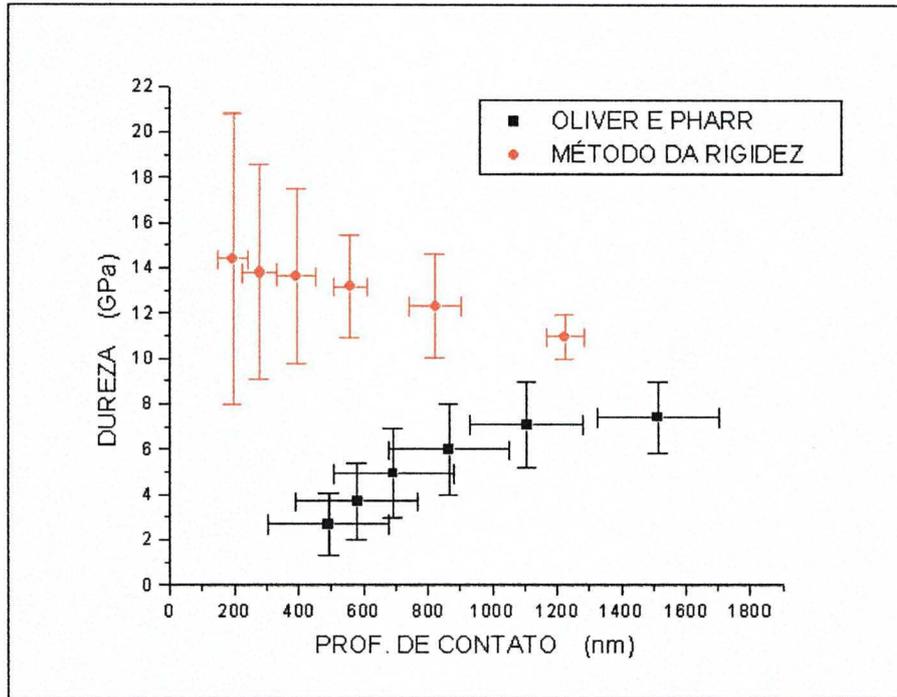


Fig. 3.11 b: Diagrama da dureza em função da profundidade de contato para superfície de titânio modificada com nitreto de titânio.

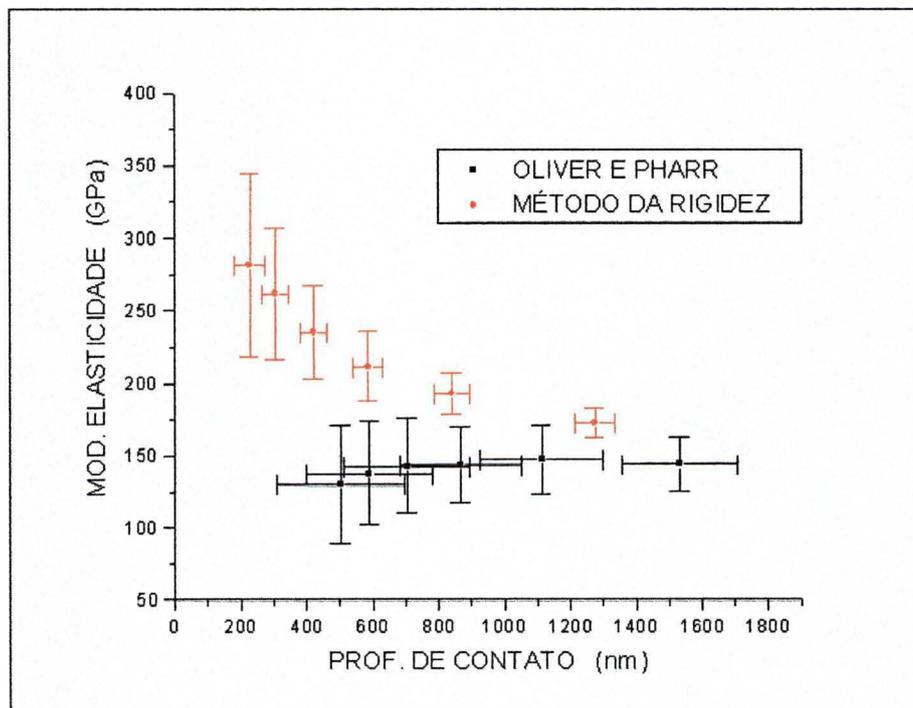


Fig. 3.11 c: Gráfico do módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para superfície de titânio modificada por nitreto de titânio.

A figura (3.11 b) mostra que os valores médios da dureza em função da profundidade de contato, dependendo do método utilizado, exibem comportamentos bem distintos. Pelo método de Oliver e Pharr, os valores de dureza crescem de aproximadamente de 3 até 8 GPa com desvios variando de 1,5 a 2,0 GPa, e através do método da rigidez decrescem de 14 a 11 GPa, enquanto que a dispersão varia desde 6 GPa, no início, até cerca de 1 GPa, para a carga de 400 mN. Observa-se, também, uma dispersão maior nas medidas das profundidades de contato no método de Oliver e Pharr do que no método da rigidez. A figura (3.11 c) ilustra a variação do módulo de elasticidade do material com a profundidade de contato; para essa grandeza, mudando-se os valores, são válidos os mesmos comentários já feitos neste parágrafo com relação à dureza.

Com relação aos resultados de dureza apresentados, sabe-se que o nitrato de titânio possui uma dureza maior do que o metal base, e que a concentração de nitrato de titânio, obtida pelo processo utilizado, diminui à medida em que se aumenta a profundidade de penetração da ponta. Assim sendo, é razoável esperar que os valores de dureza da amostra testada sejam maiores na superfície e diminuam à medida em que a profundidade de contato é aumentada.

Por outro lado, a análise dos resultados obtidos com outras amostras de nitrato de titânio com superfícies menos rugosas, obtidas à temperaturas diferentes, gerou a expectativa de que a dureza média para a amostra apresentada nesta discussão fosse acima de 12 GPa. Os gráficos apresentados mostram que os valores de dureza e do módulo de elasticidade obtidos pelo método da rigidez são, portanto, mais coerentes do que os valores obtidos pelo método de Oliver e Pharr. Devido a rugosidade apresentada pela superfície da amostra, não se fez uma análise microscópica das impressões deixadas pelo penetrador para que se pudesse comprovar os resultados obtidos.

Para se entender o motivo das falhas do método de Oliver e Pharr, como neste caso, é necessário conhecer o procedimento que se utiliza na determinação do ponto de contato inicial entre o penetrador e a superfície. Para uma amostra bem comportada, isto é, isotrópica, homogênea, com bom acabamento superficial, etc., este ponto é determinado através de um parâmetro, chamado rigidez do contato, que é dado pela razão do incremento da força pelo deslocamento do penetrador. A rigidez do contato, durante a fase de aproximação da ponta, é nula; quando o penetrador encontra a superfície este parâmetro assume valores crescentes. Assim, para amostras bem comportadas, com uma simples inspeção visual do gráfico da rigidez do contato em função do deslocamento, é possível verificar se o ponto obtido pelo equipamento é aceitável, ou então, fazer uma outra escolha para este ponto, que serve de referência para as medidas da profundidade de penetração.

No entanto, quando se realizam medidas em amostras com certa rugosidade, não é possível estabelecer uma correspondência bi-unívoca entre o ponto que a rigidez de contato começa a indicar os seus valores e o ponto que o penetrador, teoricamente, encontra a superfície. Para uma amostra rugosa, quando a rigidez de contato começa a indicar os seus valores, a área de contato real entre a ponta e a amostra é menor do que a área geométrica. Isto significa que, no início, o contato é feito em somente alguns pontos da amostra, onde atuam fortes pressões, e a rigidez de contato aparente é menor do que a rigidez de contato verdadeira. Estas pressões são aliviadas através de deformações elásticas e plásticas fazendo com que mais pontos entrem em contato com o penetrador. Como a carga é crescente, ocorrerem vários ciclos destas reações, até que a pressão exercida pelo penetrador seja

distribuída entre todos os pontos de contato possíveis, e a resposta da amostra torna-se correspondente cada vez mais às suas verdadeiras propriedades.

Algumas vezes, para contornar o problema da rugosidade, faz-se um polimento na amostra; no entanto, com este procedimento as propriedades medidas podem ser diferentes das propriedades desejadas, uma vez que se altera a superfície original da amostra ao eliminar parte do material. Desta forma, perde-se uma parcela importante da informação, que é a variação das propriedades mecânicas ao longo de toda profundidade da camada modificada, sobretudo das camadas mais externas.

Portanto, com os procedimentos usuais da técnica da rigidez de contato, é difícil de se determinar o ponto de contato nos ensaios de amostras com superfícies rugosas. Isto faz com que o método de Oliver e Pharr obtenha resultados errados da dureza e do módulo de elasticidade, uma vez que estas propriedades são dependentes da localização deste ponto. Desta forma, para solucionar o problema de amostras com rugosidades, a origem para os deslocamentos do penetrador deve ser determinada por outra técnica diferente da apresentada. No método da rigidez a determinação desta origem é feita por extrapolação de uma parte da curva do carregamento, como foi comentado no item 3.6.1.

A figura (3.11 d) apresenta o gráfico da variação do expoente da função potência com a profundidade de contato, e finalmente, a figura (3.11 e) mostra como variam os valores da rigidez da amostra, do carregamento e reduzida, com a profundidade de contato.

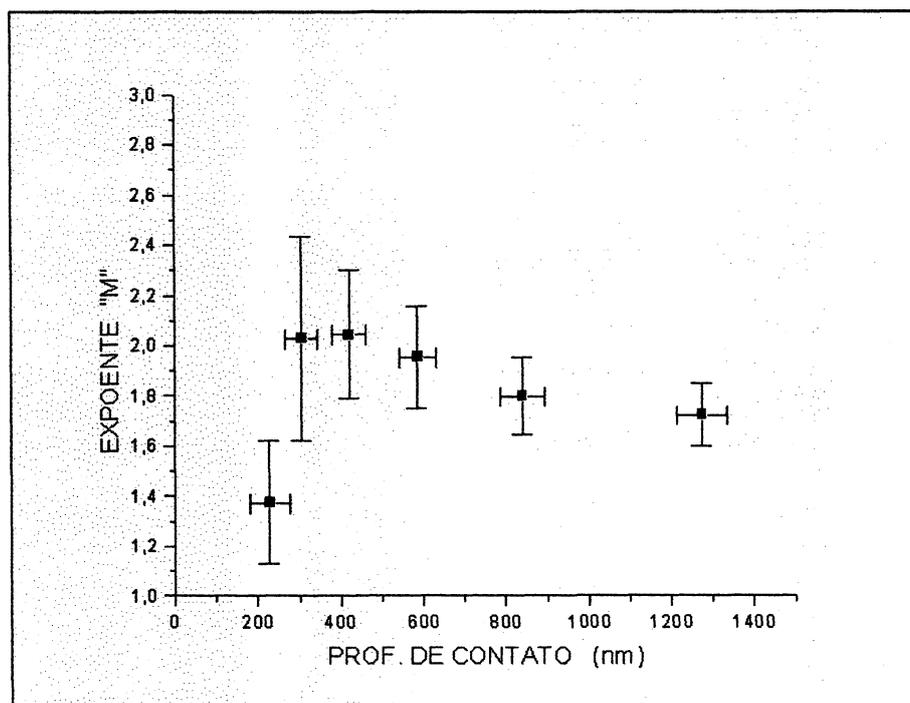


Fig. 3.11 d: Gráfico do expoente da função potência para cada carregamento.

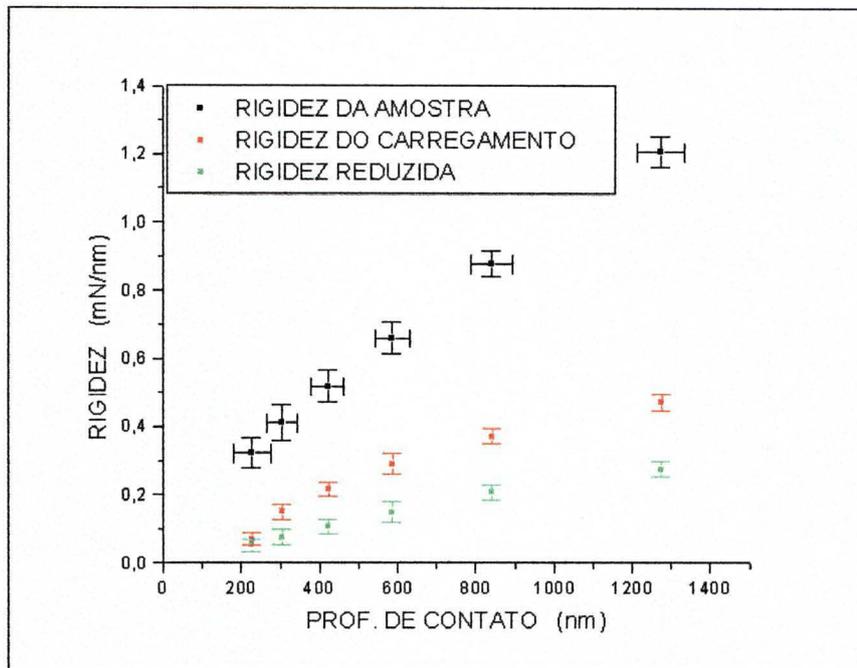


Fig. 3.11 e: Gráfico dos valores da rigidez da amostra, rigidez do carregamento e rigidez reduzida em função da profundidade de contato.

3.9 OUTROS COMENTÁRIOS

A nanoindentação é uma técnica que fornece, de uma maneira rápida, uma grande quantidade de medidas altamente precisas de forças, deslocamentos e tempos de um ensaio de penetração de uma ponta em uma amostras. Estes resultados, colocados em um diagrama carga-profundidade, fornecem elementos que possibilitam caracterizar uma determinada amostra.

A análise destes resultados deve ser cuidadosa, pois existem vários erros inerentes aos ensaios de nanoindentação. São possíveis de correção os erros devidos à submissão elástica do sistema de medição, através de um processo de calibração do sistema de medição e os referentes aos desvios térmicos, através de medidas e de correções que faz após o ensaio. Os erros devidos às medidas de carga e de profundidade são pequenos e podem ser desprezados, em vista da precisão com que estas medidas são obtidas pelo equipamento. Da mesma forma, podem ser desconsiderados eventuais desvios apresentados nos valores das constantes elásticas do penetrador, pela pequena influência nos resultados. Os erros devidos à dispersão de medidas podem ser minimizados com arranjos convenientes dos ensaios e tratamento estatístico dos dados obtidos.

O método de Oliver e Pharr é frequentemente utilizado para o cálculo da dureza e do módulo da elasticidade porque estabelece uma maneira de se determinar a área de contato a partir dos dados de carga e de profundidade de penetração obtidos em um ensaio; corrige os erros devidos à forma da extremidade do indentador, através da calibração da função área; e corrige os erros devidos aos ruídos e outros efeitos no sistema de descarregamento, através do ajuste de uma função de potência no descarregamento.

Todo material apresenta uma curva que o caracteriza num diagrama carga-deslocamento. Ao longo de um teste de penetração podem ocorrer alguns fenômenos como deslizamentos da ponta do penetrador, excursões do penetrador provocadas por falhas na amostra, ou mesmo a rugosidade superficial da amostra, que fazem com que a curva se apresente transladada em relação à curva característica do material. Nestes casos, o método de Oliver e Pharr erra no cálculo da dureza e do módulo de elasticidade, e o novo método possibilita a determinação destas propriedades.

Este método foi apresentado em três versões equivalentes chamadas, respectivamente, de método da rigidez, método geométrico e método do trabalho. O método da rigidez é um método analítico-numérico que mostra como as derivadas das curvas de carga e de descarregamento influenciam nos valores da dureza e do módulo de elasticidade, e propicia a incorporação dos valores da rigidez do carregamento e da rigidez da amostra como elementos de análise na interpretação dos valores destas propriedades mecânicas.

Comentou-se que no método de Oliver e Pharr a dureza e o módulo de elasticidade podem ser entendidas como propriedades de “estado”, isto é, dependem da posição final e da derivada do descarregamento num diagrama de carga-profundidade. No novo método estas propriedades são funções da geometria das curvas nas vizinhanças da carga máxima, e neste sentido, podem ser consideradas como propriedades de “estado”, mas, dependentes do “processo”, ou seja, do caminho para chegar ao estado final.

O método geométrico é uma representação gráfica do método da rigidez. Possibilita uma visualização geométrica das grandezas envolvidas no cálculo da dureza e do módulo de elasticidade, facilitando assim o entendimento da seqüência de operações efetuadas. Analogamente o método do trabalho demonstra de uma forma analítica como o trabalho total realizado e o trabalho restituído, dados pelas áreas sob as curvas de carga e de descarregamento, influenciam nos valores da dureza e do módulo de elasticidade.

A comprovação experimental do novo método foi feita através dos ensaios de validação, onde se verificou que os resultados obtidos pelo método da rigidez estão de acordo com os resultados apresentados pelo método de Oliver e Pharr. Foi comprovada também a sua utilidade na análise dos valores da dureza em termos da rigidez, nos casos de múltiplos carregamentos, ao identificar se a origem de dispersão dos seus valores eram devidos ao carregamento ou ao descarregamento. O método da rigidez, que utiliza os dados já corrigidos fornecidos pelo equipamento, possibilita a correção da profundidade inicial, da forma da extremidade do indentador, de uma eventual posição inicial errada, caso não se tenha feito a correção da superfície de contato. Não foi analisado, neste trabalho, os efeitos de empilhamento e de afundamento nos resultados obtidos pelo método da rigidez.

Finalmente foi mostrada a eficiência do novo método ao determinar, em primeira aproximação, os valores da dureza e do módulo de elasticidade em casos de amostras com superfícies levemente rugosas.

CAPÍTULO 4

MIGRAÇÃO IÔNICA EM VIDROS

A obtenção de propriedades mecânicas de vidros sujeitos à migração iônica pode fornecer subsídios para explicar um dos possíveis mecanismos da diminuição da resistência mecânica dos isoladores de suspensão de cerâmica ou de vidro em linhas de transmissão em alta tensão e corrente contínua.

O objetivo deste trabalho foi determinar as propriedades mecânicas em vidros com superfícies modificadas por migração iônica. Foram feitos ensaios de migração iônica em vidro alcalino comum gerando dois tipos de superfícies modificadas na região do ânodo: superfícies onde na camada depleta os íons de sódio foram substituídos, ou por íons de hidrogênio provenientes do ar ambiente, ou por íons de prata pertencentes ao eletrodo de prata depositado sobre o vidro.

Os valores de dureza e de módulo de elasticidade nestes vidros foram determinados através de ensaios de nanoindentação; a tensão residual através da técnica de geração de trincas com penetradores com pontas de diamante. Nos casos em que o hidrogênio substituiu o sódio foi obtida uma tensão residual de tração, e no caso em que a prata substituiu o sódio, obteve-se uma tensão residual compressiva. Em ambos os casos a dureza encontrada foi menor do que a dureza de um vidro comum sem migração.

Foram feitos, também, ensaios de migração iônica em amostras de vidro temperado, onde íons de sódio foram substituídos por íons de hidrogênio. Determinou-se, também, as tensões residuais em amostras de vidros temperados e vidros temperados submetidos à migração iônica. E foi encontrada uma diminuição da tensão residual compressiva. Modificações na superfície como estas, podem levar a falhas dos isoladores ao criar condições de nucleação de trincas e alterar o estado de tensões superficiais no vidro sob efeito de migração iônica por longos períodos.

4.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A motivação do trabalho se originou da ocorrência de grande número de falhas em isoladores de suspensão de vidro para linhas de transmissão de alta tensão em corrente contínua. Devido a impossibilidade de se estudar os mecanismos de condutividade iônica e de propagação de fraturas trabalhando diretamente com os isoladores, ou com o vidro desses isoladores, optou-se por uma linha de trabalho que estudasse as propriedades do vidro alcalino comum utilizando amostras que apresentassem dimensões menores.

O procedimento experimental desta parte do trabalho foi desenvolvido em três etapas: preparo das amostras; migração iônica; e caracterização mecânica das amostras através de ensaios de nanoindentação e de geração de trincas com pontas Vickers. Foram utilizados dois tipos de amostras: amostras de vidro alcalino comum e amostras de vidro alcalino temperado.

4.1.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

Para confeccionar as amostras que seriam utilizadas nos diversos ensaios foram escolhidas pequenas peças de vidro alcalino comum e de vidro temperado.

As peças de vidro alcalino comum eram provenientes de lâminas de microscopia, que tem dimensões padronizadas de 76 mm x 25 mm x 1,2 mm, e apresentam uma boa reprodutibilidade. Embora não se tenha controle e nem certificado de fabricação, procurou-se utilizar lâminas de um mesmo fabricante, produzidas num mesmo lote. A composição química destas lâminas (dada em % de massa), obtida por meio de análise química quantitativa, apresentou os seguintes resultados: 72,9 % de SiO₂, 12,6% de Na₂O, 7,9% de CaO, 2,4 % de MgO, 2,2% de Al₂O₃, 2,0% de outros componentes.

As amostras de vidro temperado utilizadas neste trabalho eram peças, homogêneas, com as seguintes dimensões dadas em mm: 20 x 40 x 5. Estas peças foram obtidas através de têmpera por choque térmico e possuíam espessura maior que as anteriores em vista das dificuldades técnicas de se obter vidros temperados com espessura menores do que 5 mm. A composição do vidro dessas amostras era a seguinte: 70,6 % de SiO₂; 16,0 % de Na₂O; 10,2% de CaO; 1,1% de K₂O e 2,1 % de outros elementos.

Inicialmente todas as amostras foram limpas com desengraxante, e em seguida com um banho de 30 minutos em solução sulfonítrica (elaborada com 50% de H₂SO₄ e 50% HNO₃ em volume). Depois algumas amostras foram separadas para a confecção de eletrodos através de deposição metálica. A deposição metálica foi feita por evaporação dos metais, numa área circular de aproximadamente 1,75 cm², em uma evaporadora Siemens com uma pressão de 2×10^{-5} Torr.

Os eletrodos utilizados em ensaios de migração iônica com vidros desempenham um papel de fundamental importância, pois são responsáveis pelos diferentes efeitos produzidos nas camadas modificadas próximas as regiões de aplicação do campo elétrico. Foram utilizados três tipos de eletrodos, chamados de eletrodos bloqueantes, eletrodos de prata e eletrodos de alumínio, cujas características são as seguintes:

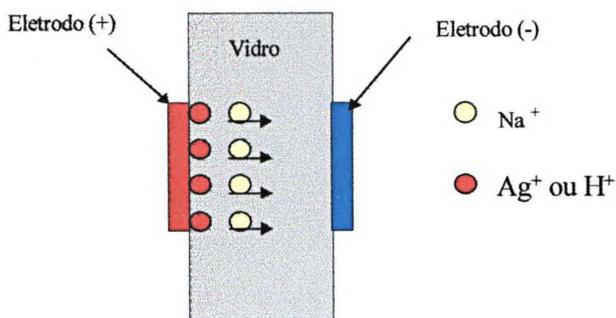
- a) *eletrodos bloqueantes*: são eletrodos feitos de alumínio depositado sobre o vidro com cerca de 100 nm de espessura e com uma camada sobreposta com cerca de 150 nm de espessura de cobre. Com este tipo de eletrodo não há a introdução de elementos externos, devidos ao eletrodo ou ao meio ambiente, no vidro. Assim forma-se uma região de carga espacial no interior do vidro devido a migração do sódio.
- b) *eletrodos de prata*: foram feitos de forma análoga aos eletrodos bloqueantes, onde o metal depositado é a prata. Uma característica interessante deste eletrodo é que, utilizado como eletrodo positivo (ânodo), se desgasta ao fornecer íons de prata para a amostra, os quais tendem ocupar os sítios deixados pelos íons de sódio.

- c) *eletrodos de alumínio*: são eletrodos constituídos por cilindros de alumínio polidos mantidos pressionados sobre a amostra. Com este tipo de montagem os altos campos fazem com que o hidrogênio proveniente da umidade do ar se ionize e penetre no vidro ocupando os lugares deixados pelos íons alcalinos.

4.1.2 ENSAIO DE MIGRAÇÃO IÔNICA

Como foi visto no capítulo 2, um material vítreo quando sujeito a um campo elétrico intenso, comporta-se como um eletrólito no qual os íons alcalinos (Na^+ , K^+) movimentam-se em direção ao cátodo. Este fenômeno envolve processos de transporte e acúmulo de íons, formando regiões distintas no material: uma camada de depleção de íons alcalinos junto ao ânodo, uma região com excesso destes íons junto ao cátodo, e uma terceira região que forma uma zona de transição entre as duas regiões anteriores. Na Fig. (4.1) tem-se uma representação esquemática deste fenômeno.

Início da aplicação do campo elétrico externo



Formação das regiões alteradas Após certo tempo de aplicação Do campo

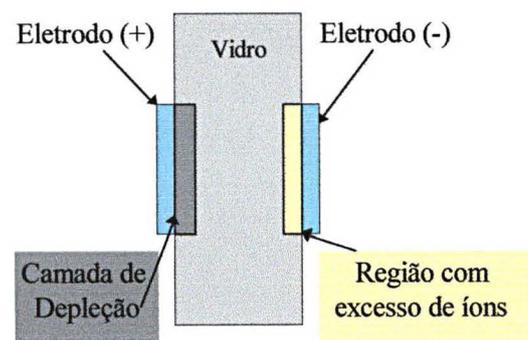


Fig. 4.1: Representação esquemática da migração iônica em vidros sob um campo elétrico.

Dependendo do tipo de eletrodo utilizado no ânodo, podem ocorrer três tipos de fenômenos: substituição dos íons de sódio por íons de prata, se o eletrodo utilizado for a prata depositada no vidro por evaporação; substituição dos íons de sódio por íons de hidrogênio provenientes da umidade do ar ambiente, ou simplesmente ser criada uma zona de depleção de íons.

A migração iônica em vidros se caracteriza por submeter as amostras a processos irreversíveis que podem ser entendidos como um envelhecimento do material, querendo significar um desgaste, uma deterioração de suas propriedades devido ao tempo. Este processo é acelerado quando se eleva a temperatura do experimento, causada pela diminuição da resistividade do vidro com a temperatura. Para a realização desse processo de envelhecimento as amostras foram colocadas em suportes no interior de uma estufa com a temperatura controlada na faixa de 100° a 200° C. O esquema dos suportes utilizados está apresentado na Fig. (4.2).

Acelerar o envelhecimento é um processo que requer muitos cuidados, pois nem sempre se tem a certeza de que as modificações das propriedades físicas durante o envelhecimento acelerado sejam as mesmas modificações que ocorreriam no envelhecimento normal em serviço. Assim, procurou-se trabalhar nas tensões mais elevadas possíveis, em cada temperatura, visando ter um campo elétrico elevado. Os valores máximos para a diferença de potencial que se pode aplicar às amostras estão limitadas pelos processos de descarga superficial e pelo fenômeno da avalanche térmica. Em temperaturas mais elevadas é mais crítico o problema da avalanche térmica. Nas temperaturas mais baixas podem ser utilizadas tensões mais elevadas, sendo limitadas agora pela ocorrência de descarga superficial.

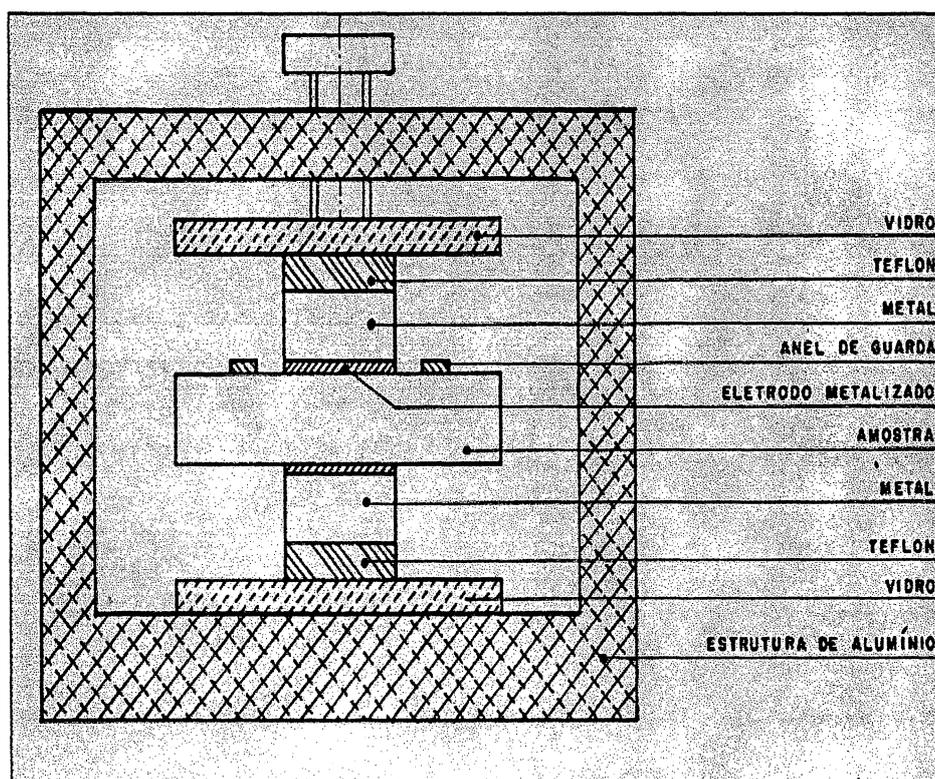


Fig.4.2: Montagem experimental utilizada no ensaio de envelhecimento termo-elétrico das amostras de vidro [53].

Os ensaio de envelhecimento sob alta tensão em corrente contínua foram realizados no Laboratório de Materiais do Departamento de Física da UFPR. Foram utilizadas fontes de alta tensão em corrente contínua, com valores no intervalo de 0 a 2 kV. A estufa utilizada tem controle de temperatura com variação de $\pm 2^\circ \text{C}$. As correntes nas amostras de vidro sob tensão foram medidas através da queda de potencial em um resistor colocado entre a amostra e um condutor aterrado, e a corrente medida, conforme mostrado no esquema da Fig. (4.3).

Para o caso de vidro alcalino foi observado que a largura da camada de depleção é linearmente relacionada com a quantidade de carga que passou pela amostra durante a aplicação do campo elétrico. Assim, em primeira aproximação, a quantidade de carga que circula pela amostra é igual ao número de átomos de sódio que deixou a região da superfície multiplicado pela carga eletrônica, e portanto [39]:

$$Q = N_s A_{el} d_c e \quad (2.114)$$

onde: N_s é a densidade de íons de sódio, A_{el} a área dos eletrodos, d_c a largura da camada de depleção e e a carga do elétron.

Da expressão anterior, tem-se:

$$d_c = \frac{Q}{N_s \cdot A_{el} \cdot e} \quad (4.1)$$

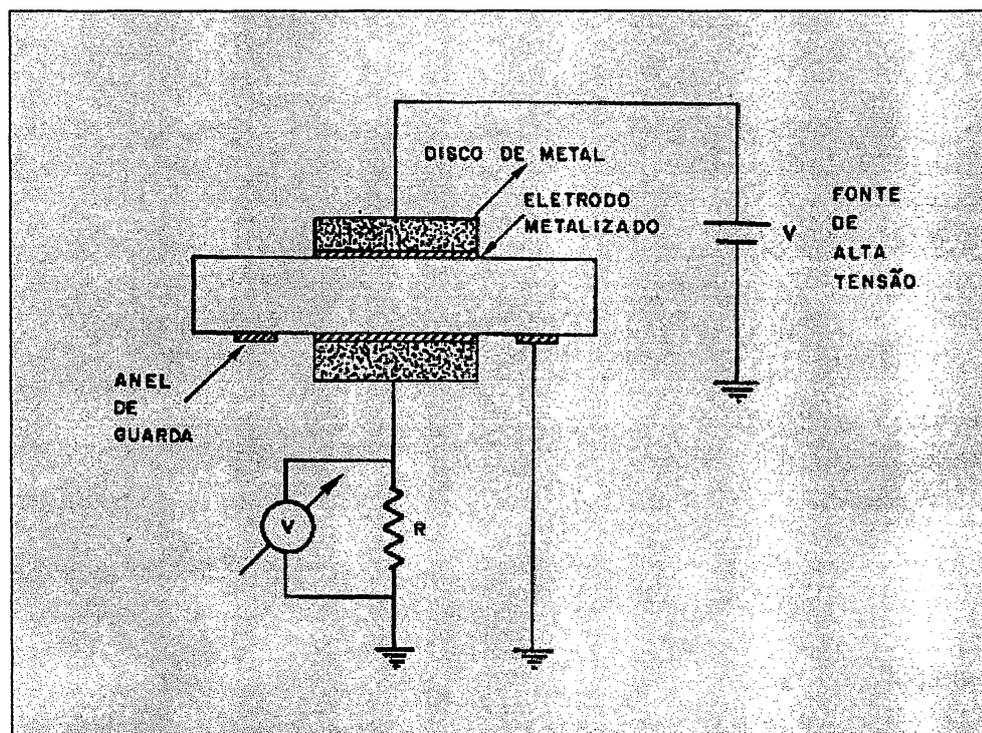


Fig.4.3: Esquema das ligações para medir corrente durante a aplicação da tensão [39].

Registrando-se os valores da corrente e o correspondente instante, pode-se obter uma curva da corrente em função do tempo e assim determinar a quantidade de carga que passa pela amostra, dada por:

$$Q = \int_0^t i(t).dt \quad (4.2)$$

Conhecendo a densidade de íons de sódio $N_s = 5 \times 10^{21}$ íons /cm³, a área do eletrodo $A_{el} = 1,75 \times 10^{-4}$ m² e utilizando a carga do elétron $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C, é possível produzir amostras com camadas de depleção de espessuras previamente determinadas.

A figura (4.4) mostra dois resultados da variação da corrente em função do tempo em ensaios de migração feitos em amostras de vidro alcalino comum com eletrodos de alumínio pressionado (pontos pretos) e eletrodos de prata depositada (pontos vermelhos) no ânodo.

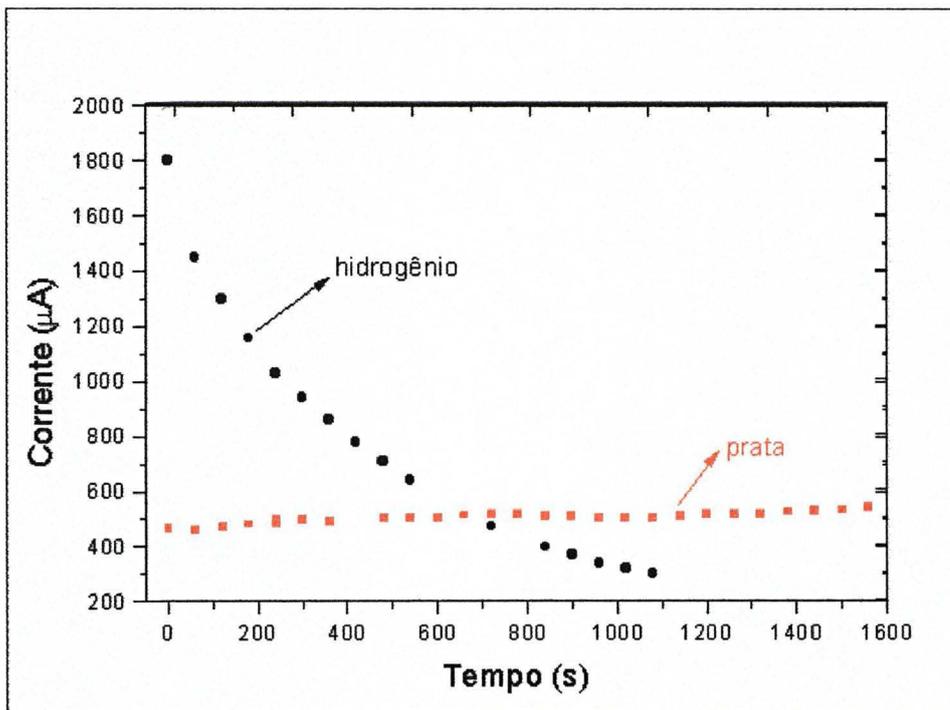


Fig. 4.4: Gráfico das curvas de corrente em função do tempo.

O ensaio com eletrodos de alumínio foi realizado a uma temperatura de 220° C e tensão de 1100 V. A curva da corrente apresenta um decaimento exponencial em função do tempo. Neste caso, o ensaio terminou em 18 min, gerando uma espessura de camada depletada de 5µm.

Os pontos vermelhos indicam os resultados de um ensaio realizado com eletrodos de prata onde, nas migrações iônicas produzidas no vidro, íons de prata substituíram os íons de sódio na região do ânodo. Este ensaio foi realizado a uma temperatura de 200° C e tensão de 75 V, levando 27 min para gerar uma região de substituição iônica, estimada em 5 µm de espessura. Com este tipo de eletrodo a tensão utilizada é bem menor que a usada com eletrodos bloqueantes ou de alumínio. Outra característica da migração iônica com eletrodos de prata é que, praticamente, a corrente não varia em função do tempo. Isto significa que a

corrente é iônica, fazendo com que os íons de prata substituam os íons do sódio migrante. O processo termina quando ocorre uma queda brusca na corrente, significando que toda prata foi consumida na migração.

Foram feitas migrações iônicas em vidro comuns com eletrodos de alumínio, simplesmente pressionados na amostra, onde o campo elétrico era da ordem de 1000 V/mm à temperatura de 150° C. O tempo de migração foi monitorado, de tal forma que pudessem ser produzidas camadas depletadas de 1 μm, 3 μm e 5 μm de espessura.

Assim, obteve-se alguns tipos de amostras distintas entre si, relativamente à composição de seus constituintes na região do ânodo: amostras com camadas depletadas de íons de sódio acrescidas de íons de prata ou de íons de hidrogênio na camada de depleção de íons. Após a aplicação do campo elétrico, os resíduos dos eletrodos de prata foram dissolvidos em ácido nítrico.

Para a realização da migração iônica em vidros temperados, aplicou-se uma diferença de potencial de 1 kV nas amostras. A fim de acelerar os processos de migração iônica, a aplicação do campo elétrico externo foi realizada na temperatura de 190 °C. Foram produzidas amostras com espessuras de camada depletada de 8 μm, na qual os íons de sódio migrantes foram substituídos por íons de hidrogênio.

Fez-se tratamento térmico de alívio de tensões em algumas amostras de vidro temperado. Estas amostras foram submetidas a um processo de recozimento até a temperatura de 550° C, seguido de um resfriamento lento de 24 hs até a temperatura ambiente. Com isto foram aliviadas as tensões residuais inerentes ao processo de têmpera, antes de se realizar a aplicação dos campos elétricos externos com os eletrodos de alumínio.

Ao analisar as amostras submetidas às migrações iônicas observa-se, facilmente, as regiões onde ocorreram estas migrações, uma vez que apresentam alterações no relevo da superfície (pequenas saliências ou crateras), e variações na coloração. Estas alterações são mais ou menos intensas, dependendo do tipo e da quantidade da substituição iônica efetuada. Nas migrações onde houve a substituição do sódio pela prata, a região apresenta uma coloração amarelada, já observada por Berg [63] em seus estudos de troca iônica de vidros em banho de nitrato de prata. Nas migrações onde houve a substituição de sódio por hidrogênio, a região apresenta uma coloração levemente esbranquiçada.

Lepienski [53] havia caracterizado quantitativamente, por técnicas nucleares, que na camada alterada na região do anodo, para cada íon de sódio migrante havia a introdução de um íon de hidrogênio. Como não havia na literatura nenhuma indicação com relação substituição do sódio pela prata, foi feita esta caracterização quantitativa através de um ensaio de RBS (espectrometria de retroespalhamento de Rutherford), no Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, em uma amostra de vidro com uma camada modificada de espessura estimada em 5 μm. Neste ensaio a quantidade de prata encontrada era cerca de 50% do valor estimado pela eq. (4.1). Como este foi o único ensaio realizado, optou-se por simplesmente fazer este registro e não apresentar os gráficos de contagens dos elementos obtidos.

4.2 RESULTADOS

Neste ítem são apresentados os valores de dureza, obtidos nos ensaios de nanoindentação, e os valores da tensão residual, obtidos pela técnica da tenacidade à fratura por geração de trincas, de dois tipos de amostras de vidro comum com superfícies alteradas por migração iônica: o primeiro quando os íons de hidrogênio substituem os íons de sódio, e o segundo quando os íons de prata ocupam os sítios deixados pelos íons de sódio.

Também são apresentados os valores da tensão residual, obtidos pela técnica da tenacidade à fratura por geração de trincas, de amostras de vidro temperado, e também, de amostras de vidro temperado com superfícies alteradas por migrações iônicas com substituição de íons de sódio por íons de hidrogênio.

4.2.1. VALORES DE DUREZA

Foram realizados ensaios nas superfícies modificadas da região positiva de amostras onde houve a substituição dos íons de sódio migrantes por íons de prata ou por íons de hidrogênio e os seus resultados comparados com os resultados de um vidro de referência. As penetrações foram realizadas com as seguintes cargas, dadas em mN: 4,0; 8,0; 16,0; 30,0; 60,0 e 90,0. Os resultados são apresentados nas figuras (4.5) e (4.6).

Na figura (4.5) estão representados os valores de dureza em função da profundidade de contato para as amostras submetidas à migração iônica utilizando eletrodos de alumínio simplesmente pressionados contra a amostras de vidro. Com este tipo de eletrodo os íons de hidrogênio penetram dentro do vidro ocupando vacâncias deixadas pelos íons de sódio nas camadas próximas da superfície na região do ânodo. A figura apresenta os resultados das amostras com camadas modificadas por migração iônica de 1, 3 e 5 μm , de espessura. Estes resultados indicam que os valores da dureza de todas as amostras que foram submetidas à migração iônica são menores, em relação a amostra referência. A amostra de referência é uma amostra similar às outras, mas, sem nenhuma modificação superficial. Nota-se, nesta figura, que os valores de dureza das amostras com espessura de camada de 3 e de 5 μm apresentam um comportamento semelhante, em função da profundidade de contato, sendo decrescentes da origem até atingir o valor mínimo em cerca de 600 nm; a partir desta profundidade os valores são crescentes. A amostra com 1 μm de espessura de camada apresenta um comportamento sempre crescente e tendendo aos valores de dureza da amostra de referência. Em geral, os desvios apresentados por todas as amostras são maiores para profundidades menores.

Na figura (4.6) está representada a dureza como função da profundidade de contato para as amostras nas quais o campo elétrico foi aplicado utilizando eletrodos feitos com deposição de prata. Para este tipo de eletrodo, os íons de prata substituem os íons de sódio no vidro na camada de troca iônica $\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+$, de espessuras calculadas em 1, 3 e 5 μm . Nesta figura são apresentados os resultados das amostras de 1 e 3 μm , pois, como os valores de dureza da amostra com 5 μm de camada de depleção apresentaram uma grande dispersão eles não foram incluídos no gráfico. Observa-se, também nestes casos, que os valores de dureza são ligeiramente menores do que os valores apresentados pelo vidro com superfície inalterada. No entanto, comparando os valores da dureza das superfícies alteradas pela presença da prata com os valores da dureza apresentados pelas superfícies alteradas com o hidrogênio, verifica-se que os primeiros são, ligeiramente, maiores que os segundos.

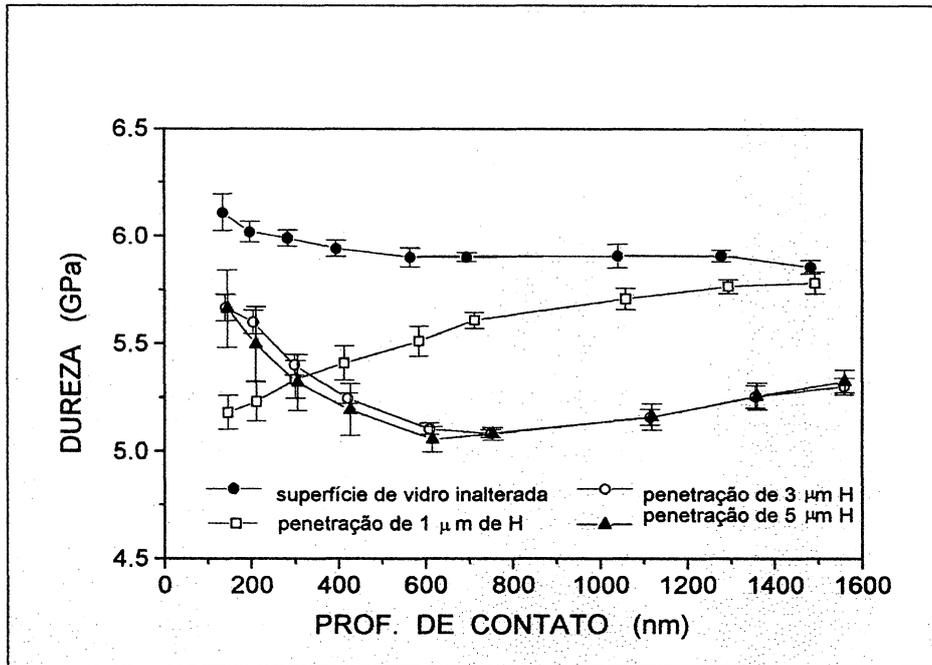


Fig. 4.5: Diagrama dureza em função da profundidade de contato para superfícies modificadas com a penetração de íons de hidrogênio, obtidas com eletrodos de alumínio.

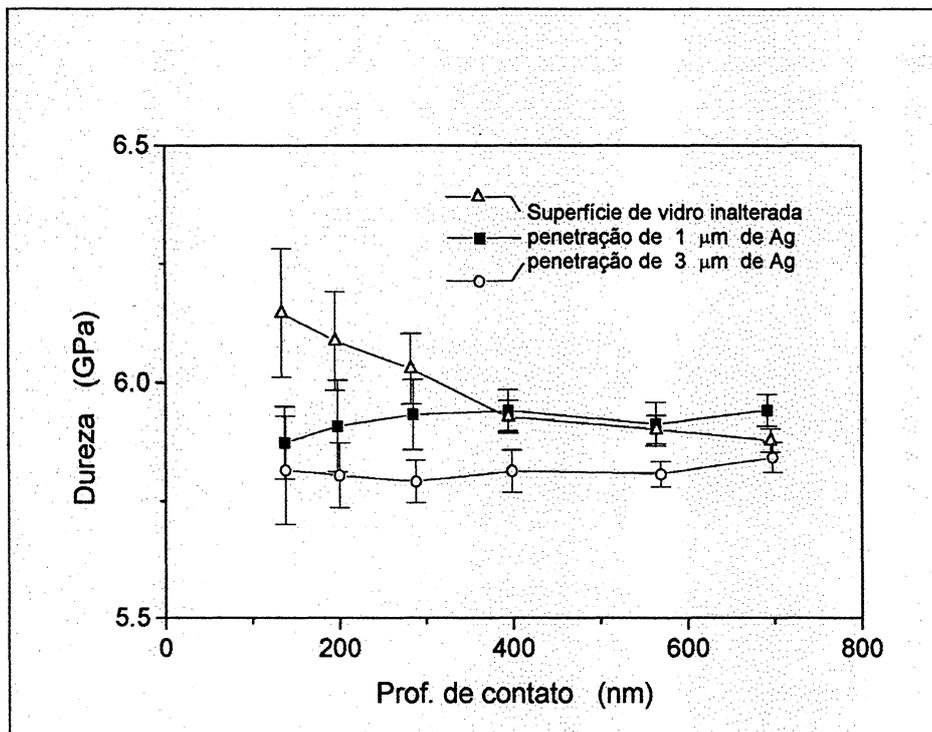


Fig. 4.6: Gráfico dureza em função da profundidade de contato para superfícies e vidro modificadas com a introdução de íons de prata.

4.2.2 TENACIDADE À FRATURA E TENSÕES RESIDUAIS

Os ensaios de tenacidade à fratura foram realizados com o microdurímetro MPH 160, fabricado pela Carl Zeiss Jena, e com outro sistema fabricado em nosso laboratório para aplicação de cargas maiores que 1,6 N, que é a carga máxima nominal do equipamento.

As expressões das medidas das tensões residuais para a tensão de tração ou de compressão são dadas por [59]:

$$\sigma_t = K_c \frac{1 - (c_{t0} / c_{t1})^{3/2}}{\phi_t \cdot c_{t1}^{1/2}} \quad (2.121)$$

Foram realizados os ensaios de penetração com ponta Vickers em cada uma das amostras submetidas à migração iônica e na amostra de referência, a fim de ser obtida a tensão residual nas amostras com superfícies modificadas. Em cada amostra foi aplicada 7 vezes a carga de 5 N durante 40 s, e as leituras das medidas das trincas foram feitas por microscopia óptica. Calculou-se a tensão residual induzida pela migração iônica através da expressão (2.121), utilizando os comprimentos das trincas radiais geradas pela indentação Vickers nas superfícies modificadas e no vidro de referência. Os cálculos foram efetuados utilizando $K_c = 0,75 \text{ MPa m}^{1/2}$ como a resistência à fratura para o vidro, e os resultados resumidos na tabela (4-I).

Estes resultados mostram que a tensão residual, para as amostras onde os íons de hidrogênio substituíram os íons de sódio, foi de tração. Nas amostras onde os íons de prata substituíram os íons de sódio a tensão residual foi de compressão. Os desvios que se observam nesta tabela são comuns neste tipo de ensaio.

Tabela 4.I - Resultados referentes à tensão residual em vidro comum com migração iônica.

Eletrodo	Íon Penetrante	Carga Aplicada P (N)	Espess. Camada d (μm)	Medida	Medida	Tensão Residual σ (MPa)
				Trinca Região Modific. c (μm)	Trinca Região Ref. c_0 (μm)	
Alumínio	H	5	1	66 \pm 6	60 \pm 5	31 \pm 23
		5	3	66 \pm 3		17 \pm 9
		5	5	64 \pm 4		9 \pm 9
Prata	Ag	5	1	57 \pm 2	60 \pm 5	-19 \pm 11
		5	3	44 \pm 3		-87 \pm 22
		5	5	35 \pm 5		-142 \pm 50

Por outro lado, utilizando o modelo teórico de Miltat [51] para estimar a tensão de compressão induzida pela penetração de íons que incidem num material contendo vacâncias, em primeira aproximação, através das expressões (2.116) e (2.117), assumindo a substituição dos íons de Na^+ , com raio de 0.098 nm, pelos íons de Ag^+ , com raio de 0.123 nm o valor obtido foi de 320 Mpa.

A técnica da tenacidade à fratura por indução de trincas também foi utilizada para vidros temperados. Foram aplicadas cargas de 5 N, 7,5 N e 10 N em três tipos de amostras: vidro temperado, vidro temperado com migração iônica com substituição dos íons de sódio pelos íons de hidrogênio, e vidro com alívio de tensões.

Os ensaios foram realizados em três amostras de cada tipo. Para cada amostra foram aplicadas 7 vezes a mesma intensidade de carga durante 40 segundos e as leituras das medidas das trincas produzidas pela penetração da ponta Vickers foram feitas por microscopia óptica.

Os valores médios dos comprimentos das trincas para o caso do vidro temperado, para os mesmos vidros submetidos posteriormente a alívio de tensões e para amostras de vidro temperado submetida a migração iônica encontram-se na Tabela (4. II).

Tabela 4.II - Comprimentos médios das trincas.

Amostra	Carga		
	5 N	7,5 N	10 N
vidro temperado	40,9 ± 5,7 μm	53,3 ± 3,9 μm	60,6 ± 5,9 μm
vidro temperado com migração iônica	47,3 ± 5,1 μm	60,2 ± 4,7 μm	73,6 ± 3,5 μm
vidro com alívio de tensões	60,1 ± 5,1 μm	78,8 ± 5,5 μm	95,2 ± 5,9 μm

Utilizando-se a eq. (2.121), na qual foi adotado o valor 0,75 MPa.m^{1/2} para a tenacidade à fratura (K_c), foram calculadas as tensões residuais correspondentes a cada carga aplicada. Os valores obtidos se encontram descritos na Tabela (4.III) a seguir.

Tabela 4.III - Valores médios das tensões residuais.

Amostra	Carga		
	5 N	7.5 N	10 N
Vidro temperado	62 ± 20 MPa	48 ± 14 MPa	56 ± 18 MPa
Vidro temperado com migração iônica	21 ± 4 MPa	25 ± 7 MPa	24 ± 5 MPa

Nas amostras de vidro temperado os valores dos comprimentos das trincas variaram muito, de acordo com a região onde fora efetuada a penetração, afetando da mesma forma, os valores da tensão residual. Este fato fica refletido nas grandes dispersões dos valores médios apresentados na tabela (4.III).

Nas amostras de vidro temperado submetidos a migração iônica foi escolhido como local das penetrações o centro da região alterada por migração iônica, reduzindo, assim, a

dispersão nas comprimentos das trincas geradas. Para efeitos comparativos, também foram feitas penetrações nessa mesma amostra, na região onde não houve a penetração dos íons de hidrogênio devido a migração iônica. Os resultados obtidos para os comprimentos de trincas e tensões residuais deste último caso, são aproximadamente os mesmos apresentados no caso do vidro temperado original.

4.3 DISCUSSÃO

Diversas pesquisas foram feitas procurando relacionar a influência do estado de tensões atuantes com medidas de dureza, em amostras de metais ou de ligas metálicas. Três aspectos foram observados nestes testes. Em primeiro lugar, que os efeitos produzidos por tensões aplicadas, ou residuais, são pequenos; raramente se observa mudanças na dureza maiores que 10%, provocadas por estas tensões. Um segundo aspecto observado é que as medidas de dureza decrescem com a aplicação ou existência de tensões de tração e aumentam com a aplicação ou existência de tensões compressivas. Terceiro, quando a tensão é predominantemente uniaxial, a influência da tensão é maior para as amostras solicitadas por tração do que quando solicitadas por compressão [67-68].

Considerando o gráfico da dureza, através da figura (4.5) e a tensão residual nas amostras onde o campo elétrico foi aplicado utilizando eletrodos de alumínio, conforme resultados apresentados na tabela (4.I), observa-se que as amostras estão solicitadas por tensões residuais de tração e que apresentam um decréscimo na dureza, relativamente à amostra de referência. Desta forma fica constatada a diminuição dos valores da dureza, estando a amostra sob tensão residual de tração, como comentado no parágrafo anterior.

As variações das medidas de dureza, em função da profundidade, apresentadas pelas três amostras revelam que os processos de migrações iônicas realizados não foram uniformes. Por exemplo, com relação à amostra de 1 μm de espessura de camada, esperava-se que os valores da dureza fossem aproximadamente constantes, ao longo da região alterada, e que comesçassem a tender para o valor da amostra de referência somente ao redor de 1000 nm, uma vez que foi caracterizado por Lepiński [53], que os íons de hidrogênio ocupam os sítios deixados vagos pelos íons de sódio migrantes. No entanto, para esta amostra, os valores de dureza são sempre crescentes a partir da superfície.

Uma das causas deste comportamento pode ser a falta de uniformidade no contato entre o eletrodo e o vidro, que ao produzir regiões com diferentes densidades de corrente local, altera a composição química da amostra de forma heterogênea, e em consequência, algumas propriedades da amostra. Esta explicação é corroborada pelo exame da face do cilindro de alumínio em contato com o vidro, após a aplicação do campo elétrico, que ao apresentar regiões sem brilho, oxidada, revela uma área efetiva de contato do eletrodo com o vidro menor do que a seção transversal do eletrodo, e, portanto, uma falta de uniformidade da migração iônica realizada.

Foi comentado, no início deste item, que, para amostras de materiais metálicos, os valores de dureza aumentam quando as amostras estão sob tensões residuais compressivas. No entanto, no caso das amostras em que as superfícies foram alteradas por migração iônica, com a substituição dos íons de sódio por íons de prata, apesar das amostras estarem sob tensões residuais compressivas, como informa a tabela (4.I), observa-se no gráfico da figura (4.6) uma diminuição dos valores da dureza em relação à amostra de referência.

Com relação a esta aparente contradição, observe-se que se fazia referência a ensaios realizados em amostras de metais ou de ligas metálicas, nas quais os átomos estão agrupados em estruturas cristalinas, enquanto que os resultados, apresentados neste trabalho, referem-se a amostras de vidros, isto é, materiais frágeis e amorfos. Assim sendo, os mecanismos de deformação são intrinsecamente diferentes. No primeiro caso, as tensões atuantes ou residuais eram devidas a dispositivos mecânicos externos, e as deformações elástico-plásticas relativas à penetração da ponta poderiam ser relacionadas com os mecanismos de geração e movimentação de discordâncias.

No caso do vidro submetido à migração iônica, a penetração da prata pode alterar a estrutura dos constituintes do vidro através de mecanismos como: rompendo ligações moleculares para abrir passagem até chegar a um dos sítios vagos deixados pelos íons de sódio; deslocando os elementos constitutivos do vidro ao ocupar um destes sítios, uma vez que o raio iônico da prata é maior do que o do sódio. Por outro lado, o processo desenvolvido para a realização das migrações iônicas faz com que a composição do vidro na região alterada não seja homogênea uma vez que nem toda prata irá ocupar os vazios deixados pelo sódio. Assim o número de defeitos, vacâncias e radicais não ligados é bem mais elevado que no caso do vidro original levando a uma conseqüente menor dureza.

Na Fig. (4.7) tem-se uma imagem da região alterada da superfície do vidro com a introdução da prata, obtida no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Esta micrografia mostra a imagem de quatro trincas radiais, uma trinca secundária e uma trinca lateral produzidas pelo penetrador Vickers, nesta região modificada pela prata.

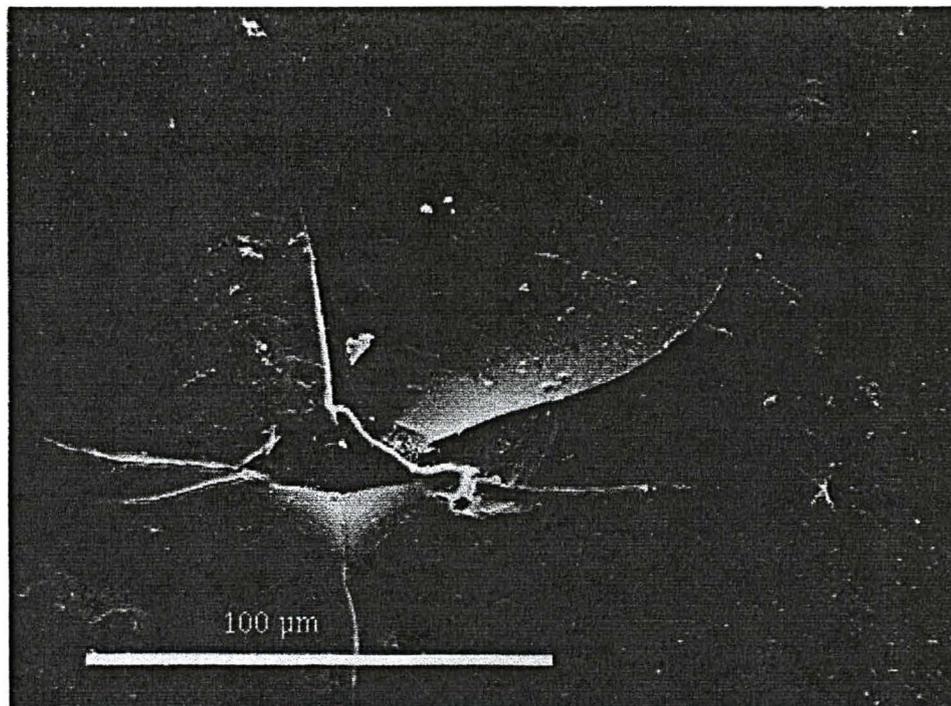


Fig. 4.7.: Micrografia de uma penetração Vickers em amostra com introdução de íons Ag^+

A Fig. (4.8) ilustra com outra micrografia a imagem, ampliada de 372 vezes, da trinca e da região onde foi feita a penetração, onde aparecem várias saliências devidas ao acúmulo de parte da prata que não entrou no material, e ficou na superfície do vidro.



Fig. 4.8: Micrografia mostrando em relevo a superfície da região modificada do vidro.

Estas saliências, que são devidas a concentrações variáveis de íons de prata na superfície do vidro, dificultam as propagações de trincas, e afetam os valores da tensão residual. O número de saliências aumenta com o acréscimo de carga elétrica que circula através da amostra. Pela observação da superfície e dos valores de tensão residual, pode-se inferir que a tensão residual aumenta com o aumento da quantidade de íons de prata.

Os valores de dureza determinados por nanoindentação não foram muito afetados por estas saliências por dois motivos: primeiro, porque se procurou que as indentações fossem feitas em regiões onde havia o menor número de saliências; segundo, porque os grandes desvios no diagrama de carga-profundidade, que ocorrem quando as penetrações são realizadas em regiões com saliências, fizeram com que os resultados dessas áreas fossem eliminados do cálculo da dureza. Desta forma, os valores de dureza média foram obtidos em regiões relativamente livre de saliências. No caso da amostra de camada de espessura de 5 μm , como o número de saliência era alto, a dispersão apresentada nos valores da dureza indicava que era grande a probabilidade de se indentar uma saliência inviabilizando se obter resultados confiáveis.

A tensão residual no vidro, após a penetração dos íons de Ag^+ , calculada pelo método de Miltat [51] foi de 320 Mpa. Este valor é maior que o valor da tensão residual calculado pelo método de geração de trincas, que foi de 142 Mpa. Esta diferença pode ser devida a não penetração homogênea da prata no vidro conforme informa a medida de RBS, ou ao surgimento de um grande número de saliências. Pode, também, ser devida à grande dispersão que o método de geração de trincas para medir a tenacidade apresenta. Uma outra possibilidade é que o volume efetivo ocupado pelos íons seja diferente do volume calculado através do raio iônico.

Com relação aos vidros temperados, os resultados obtidos mostram que inicialmente as superfícies das amostras de vidro temperado estavam com tensões residuais compressivas e que houve uma diminuição da ordem de 50% desta tensão residual na região onde houve a substituição dos íons de sódio pelos íons de hidrogênio. A diminuição da tensão de compressão, devido à migração iônica, aliada à presença de esforços trativos no vidro podem levar algumas regiões a ficarem sob tração quando os isoladores são submetidos aos esforços de trabalho, podendo ocorrer então a propagação de trincas e a ruptura do vidro.

Como a migração iônica é um fenômeno contínuo e permanente nas condições em que se utilizam os isoladores de vidro e de cerâmica para ATCC, pode-se supor que com o passar dos anos estes materiais venham a estar sujeitos a tensões de tração e desta forma levarem à ruptura dos isoladores.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho, que foi desenvolvido em duas partes. Na primeira parte foi proposto um método para o cálculo da dureza e do módulo de elasticidade a partir de dados de ensaios de nanoindentação, e na segunda fez-se um estudo sobre migração iônica em vidros, onde se determinou valores de dureza e de tensões residuais de várias amostras.

PRIMEIRA PARTE

Desenvolveu-se um método analítico-numérico, em três versões chamadas, respectivamente, de método da rigidez, método geométrico e método do trabalho, baseando-se no ajuste por funções de potência, das curvas de carregamento e descarregamento, e no modelo de interação elástico-plástica de Sneddon, para a determinação da dureza e do módulo de elasticidade utilizando medidas de nanoindentação, chegando-se às conclusões abaixo relacionadas.

1. O método desenvolvido propicia uma visão unificada dos fundamentos da nanoindentação, ao fornecer relações para a dureza e o módulo de elasticidade em função, tanto dos valores de rigidez como dos valores de trabalho.
2. Propõe-se uma interpretação diferente para dureza e módulo de elasticidade: são propriedades de “estado”, que dependem do “caminho” percorrido para chegar a este “estado”, num diagrama carga-profundidade.

3. É um método flexível, pois, todas as melhorias e correções sugeridas ao método de Oliver e Pharr, no que diz respeito ao modelo da interação elástico-plástico entre o penetrador e a amostra, podem, também, ser nele incorporadas.
4. É a primeira vez que se apresentam as expressões para a dureza e para o módulo de elasticidade de uma amostra submetida a um ensaio de nanoindentação, em função dos valores de rigidez (rigidez da amostra, rigidez do carregamento ou rigidez reduzida).
5. O método da rigidez generaliza as expressões obtidas pela maioria dos trabalhos anteriores que fizeram desenvolvimentos teóricos e experimentais, para a caracterização de materiais, utilizando como parâmetros a rigidez do carregamento e a rigidez da amostra.
6. O método da rigidez comparado com o método de Oliver e Pharr em ensaios para validação, com diferentes materiais (vidro alcalino, vidro de sílica, aço inoxidável e alumínio), apresentou resultados de dureza e de módulo de elasticidade perfeitamente compatíveis.
7. É válido para todo intervalo de carga e profundidade utilizados em nanoindentação, o que não ocorre com os métodos desenvolvidos que utilizam curvas ajustadas por funções quadráticas, os quais não se aplicam para os casos em que se tem pequenas cargas e pequenas profundidades;
8. Possibilita a obtenção dos valores de dureza e do módulo de elasticidade, mesmo que tenha havido um deslocamento na determinação da superfície de contato, ou se tenha superfícies rugosas;
9. Auxilia na interpretação de resultados, ao incorporar na análise a dependência da dureza e do módulo de elasticidade como funções da rigidez do carregamento e da rigidez da amostra, identificando efeitos de interfaces, de substratos e origem de dispersões.
10. É a primeira vez que se apresenta como as curvas de carregamento e descarregamento de um ensaio de nanoindentação afetam os valores da dureza e do módulo de elasticidade de uma amostra, ao se obter estas propriedades em função dos valores das tangentes dos ângulos geométricos φ e ψ . Estes são os ângulos que caracterizam as declividades das retas tangente à curva de descarregamento, e secante à curva de carregamento, no ponto de carga máxima.
11. É a primeira vez que se apresenta as expressões para a dureza e para o módulo de elasticidade de uma amostra submetida a um ensaio de nanoindentação, em função dos trabalhos realizado pelo penetrador e restituído pela amostra, utilizando funções de potência para o carregamento e para o descarregamento. Este procedimento, além de generalizar as expressões de dureza obtidas por outros autores que utilizaram funções quadráticas, torna o método aplicável, também, para baixas cargas pequenas profundidades.

SEGUNDA PARTE

Com relação à determinação de propriedades mecânicas em superfícies de vidro modificadas pela migração iônica, apresentam-se as seguintes conclusões:

1. A migração iônica induzida pelo campo elétrico externo produz tensões residuais na região do ânodo. A tensão residual é compressiva no caso onde foi utilizado eletrodo de prata, devido à troca de íons de sódio pelos íons de prata que penetram no interior da amostra. Nos casos em que há a introdução de íons de hidrogênio na região da superfície alterada por migração iônica a tensão residual é de tração.
2. Os valores de dureza nas superfícies modificadas com a introdução de íons são menores nos casos em que os íons são de hidrogênio do que nos casos em que os íons são de prata.
3. Vidros com superfícies alteradas por migrações iônicas, do tipo que causam tensões residuais compressivas, apresentaram valores de dureza menores que os vidros sem migração. Este resultado é contrário aos resultados apresentados por outros autores que mostraram um aumento da dureza com a presença de tensões residuais compressivas, utilizando ligas metálicas como amostras. Este fato está relacionado com a alteração das propriedades do vidro nas regiões superficiais pela presença da prata, devido ao aumento do grau de defeitos na superfície.
4. Nos casos de vidro temperado, a introdução de íons de hidrogênio diminui em aproximadamente 50% a tensão compressiva residual preexistente neste material.
5. A diminuição da tensão compressiva da têmpera com a migração iônica deve ser estudado como um dos fatores que podem estar atuando nos isoladores de linhas de alta tensão em corrente contínua concorrendo, desta forma, para a ocorrência de falha neste tipo de isolador.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Oliver, W. C. e Pharr, G. M., "An improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments", *Journal of Materials Research*, vol. 7, nº 6, pp. 1564-1583, jun/1992.
- [2] Souza, S. A. de, "Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos. Fundamentos Teóricos e Práticos", São Paulo, Edgard Blücher, 1982.
- [3] Meyers, M. A. e Chawla, K. K., "Mechanical Behavior of Materials", Nova Jersey, Prentice-Hall, 1999.
- [4] Hayden, W., Moffatt, W. G. e Wulff, J., "Propiedades Mecanicas", vol. 3, México, Limusa-Wiley, 1968.
- [5] McClintock, F. A. e Argon, A. S., "Mechanical Behavior of Materials", Ontario, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, USA, 1966.
- [6] Bresciani, E. F., Zavaglia, C. A. C., Button, S. T., Gomes, E. e Nery, F. A. C., "Conformação Plástica dos Metais", 4ª ed., Campinas, Ed. da Unicamp, 1991.
- [7] Mencík, J. e Swain, M. V., "Micro-Indentation Tests With Pointed Indenters", *Materials Forum*, vol. 18, pp. 277-288, 1994.
- [8] Tabor, D., "The Hardness of Metals", Oxford, Oxford University Press, 1951.
- [9] Johnson, K. L., "Contact Mechanics", Cambridge, Cambridge University Press, 1996.
- [10] Fischer-Cripps, A. C., "Introduction to Contact Mechanics", Sydney, UTS Printing Services, 1998.
- [11] Tabor, D., "A Simple Theory of Static and Dynamic Hardness", *Proc. R. Soc. A.*, 192, pp. 247-274, 1948.
- [12] Berkovich, E. S.: *Ind. Diamond Rev.*, vol. 11, pp. 129-132, 1951.
- [13] Sneddon, I. N., "The Relation Between Load and Penetration in the Axisymmetric Boussinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile", *Int. J. Engng Sci.*, vol. 3, pp. 47-57, 1965.

- [14] Shorshorov, M. KH., Bulychev, S. I. e Alekhin, V. P., "Work of Plastic and Elastic Deformation During Indenter Indentation", *Sov. Phys. Dolk.*, vol. 26, pp. 769-771, aug/1981.
- [15] Loubet, J. L., Georges, J. M., Marchesini, O. e Meile, G., "Vickers Indentation Curves of Magnesium Oxide (MgO)", *Journal of Tribology*, vol. 106, pp. 43-48, 1984.
- [16] Oliver, W. C., Hutchings, R. e Pethica, J. B., in ASTM STP 889, P. J. Blau e B. R. Lawn, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 90-108, 1986.
- [17] Doerner, M. F. e Nix, W. D., "A Method for Interpreting the Data from Depth-Sensing Indentation Instruments", *J. Mater. Res.*, vol 1, n° 4, pp. 601-609, Jul-Aug/1986.
- [18] Bhattacharya, A. K. e Nix, W. D., : *Int. J. Solids Structures*, vol. 24, pp. 881-891, 1988.
- [19] King, R. B., "Elastic Analysis of Some Punch Problems for a Layered Medium", *Int. J. Solids Structures*, vol 23, n° 12, pp. 1657-1664, 1987.
- [20] Mencík, J. e Swain, M. V., "Errors Associated With Depth-Sensing Microindentation Tests", *J. Mater. Res.*, vol. 10, n° 6, pp. 1491-1501, Jun/1995.
- [21] Tsui, T.Y., Oliver, W.C. e Pharr, G.M., "Indenter Geometry Effects on the Measurement of Mechanical Properties by Nanoindentation With Sharp Indenters", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 436, pp. 147-152, 1997.
- [22] Hermann, K., Jennett, N. M., Wegener, W., Meneve, J., Hasche, K. e Seemann, R., "Progress in Determination of the Area Function of Indenters Used for Nanoindentation", *Thin Solid Films*, vol. 377-378, pp. 394-400, 2000.
- [23] Cheng, Y. T., Cheng, C. M., "Further Analysis of Indentation Loading Curves: Effects of Tip Rounding on Mechanical Property Measurements", *J. Mater. Res.*, vol. 13, n° 4, apr/1998.
- [24] Bolshakov, A., Oliver, W.C., e Pharr, G.M., "Finite Element Studies of the Influence of Pile-Up on the Analysis of Nanoindentation Data", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 436, pp. 141-146, 1997.
- [25] Tsui, T. Y. e Pharr, G. M., "Substrate Effects on Nanoindentation Mechanical Property Measurement of Soft Films on Hard Substrates", *J. Mater. Res.*, vol. 14, n° 1, pp. 292- 301, jan/1999.
- [26] Bolshakov, A. e Pharr, G. M., "Inaccuracies i Sneddon's Solution for Elastic Indentation by a Rigid Cone and Their Implications for Nanoindentation Data Analysis", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 436, pp. 189-194, 1997.
- [27] Hay, J. L., Oliver, W. C., Bolshakov, A. e Pharr, G. M., " Using the Ratio of Loading Slope and Elastic Stiffness To Predict Pile-Up and Constraint Factor During Indentation", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 522, pp. 101-106, 1998.
- [28] Sakai, M., "Energy Principle of the Indentation-Induced Inelastic Surface Deformation and Hardness of Brittle Materials", *Acta Metall Mater*, vol. 41, n° 6, pp. 1751-1758, 1993.

- [29] Gubicza, J., Juhász, A., Tasnádi, P., Arató, P. e Vörös, G., "Determination of the Hardness and Elastic Modulus From Continuous Vickers Indentation Testing", *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp. 3109-3114, 1996.
- [30] Tuck, J. R., Korsunsky, A. M., Bull, S. J. e Davidson, R. I., "On the Application of the Work-of-Indentation Approach to Depth-Sensing Indentation Experiments in Coated Systems", *Surface and Coatings Technology*, vol. 137, pp. 217-224, 2001.
- [31] Cheng, Y. T., Cheng, C. M., "What is Indentation Hardness?", *Surface and Coatings Technology*, 133-134, pp. 417-424, 2000.
- [32] Hainsworth, S. V., Chandler, H. W., e Page, T. F., "Analysis of Nanoindentation Load-Displacement Loading Curves", *Materials Research Society, J. Mater. Res.*, vol. 11, nº. 8, pp. 1987- 1995, Aug\1996.
- [33] Malzbender, J. e With, G. de, "The Use of the Loading Curve to Assess Soft Coatings", *Surface and Coatings Technology* 127, pp. 266-273. 2000.
- [34] Malzbender, J. e With, G. de, "The Use of the Indentation Loading Curve to Detect Fracture of Coatings", *Surface and Coatings Technology* 137, pp. 72-76. 2001.
- [35] Rother, B. e Dietrich, D. A. , "Evaluation of Coating-Substrate Interface Strength by Differential Load Feed Analysis of Load-Indentation Measurements", *Thin Solid Films*, vol. 250, pp. 181-186, 1994.
- [36] Rother, B., "Energetically Evaluated Load-Indentation Measurements of Different Classes of Material", *Journal of Materials Science*, vol. 30, pp. 5394-5398, 1995.
- [37] Hay, J. C. e Pharr, G. M., " Experimental Investigations of the Sneddon Solution and an Improved Solution For The Analysis Of Nanoindentation Data", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 522, pp. 39- 44, 1998.
- [38] Baker, S. P., "Between Nanoindentation and Scanning Force Microscopy: Measuring Mechanical Properties in the Nanometer Regime", *Thin Solid Films*, vol. 308-309, pp. 289-296, 1997.
- [39] Lepiński, C. M., "Aplicação do Método do Pulso Induzido por Laser no Estudo da Migração Iônica em Vidros", *Tese de Doutorado - COOPE/UFRJ*, ago/1991.
- [40] Peixoto, C. A. O., Parganin, L., Marrone, G. e Carrara, G., "Failure of Transmission Line Cap and Pin Insulators Under DC Stresses", *IEEE Trans. Power Delivery*, vol. 3, p. 776, 1988.
- [41] Crusius, R. L., Assunção, L. A. R. e Nigri, A. I., "Desempenho de Isoladores na Linha de Transmissão de Corrente Contínua \pm 600 kV", *IX Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica. Grupo III – Linhas de Transmissão GLT – BH/GLT/03 – Belo Horizonte*, 1987.
- [42] Kingery, W. D., Bowen, H. K. e Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics", *John Wiley & Sons*, Nova York, 2ª edição, 1976.

- [43] Longyel, B. e Boksay, Z., *Z. Phys. Chem.*, vol. 204, pp. 157, 1955.
- [44] Maslenikova, G. N., Krasnogolovii, N. K. e Buchenkova, A. F., *Glass and Ceramics*, vol. 20, pp. 429, 1963.
- [45] Carlson, D. E., Hang, K.W. e Stockdale, G. F., "Electrode Polarization in Alkali-Containing Glasses", *J. Am. Ceramic Soc.*, vol. 55, pp. 337, 1972.
- [46] Kaneko, T., "The Field-Assisted Penetration of a Silver Film Into Glass", *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 102, pp. 188-198, 1990.
- [47] Krieger, U. K. e Lanford, W. A., "Field Assisted Transport of Na Ions, Ca Ions and Electrons in Commercial Soda-Lime Glasses I: Experimental", *J. Non Cryst. Solids*, vol. 102, pp. 50, 1988.
- [48] Freire, F. L. Jr., Lepienski, C. M., e Achete, C. A., "Characterization by Rutherford Backscattering, Elastic Recoil and Nuclear Reaction Analysis of Near-Surface Modifications of Glasses Submitted to a DC-Potencial", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Reserch B*, vol. 68, pp. 227-230, 1992.
- [49] Lepienski, C. M., Giacometti, J. A., Leal Ferreira, G. F., Freire Jr, F. L. e Achete, C. A., "Electric Field Distribution and Near-Surface Modifications in Soda-Lime Glass Submitted to a DC Potencial", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 159, pp. 204-212, 1993.
- [50] Berg, K. J., Grau, P., Nowak-Wozny, D., Petzold, M. e Suszynska, M., "On the Sensitivity of Optical and Mechanical Characteristics of the $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+$ Exchange Process in Soda-Lime Silicate Glass", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 40, pp. 131-135, 1995.
- [51] Miltat, J., "Stress/Strain Distribution Around Implantation Boundaries. I. Elastic Models in the Continuum Approximation", *Philosophical Magazine A*, vol. 55, n° 5, pp. 543-563, 1987.
- [52] Lawn, B. e Wilshaw R., "Indentation Fractures: Principles and Applications", pp. 1049-1081, 1974.
- [53] McColm, I. J., "Ceramic Hardness", Plenum Press, New York, 1990.
- [54] Brotzen F. R., "Mechanical Testing Of Thin Films", *International Materials Reviews*, vol. 39, n° 1, pp. 24-45, 1994.
- [55] Marshall, D. B. e Lawn B. R., "Indentation of Brittle Materials", *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*. ASTM STP 889, P. J. Blau and B. R. Lawn, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 26-46, 1986.
- [56] Reed-Hill, R. E., "Princípios de Metalurgia Física", 2ª ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982.
- [57] Anstis, G. R., Chantikul, P., Lawn, B. R. e Marshall, D. B., "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Strength Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 64, n° 9, pp. 533-538, set/1981.

- [58] Chantikul, P., Anstis, G. R., Lawn, B. R. e Marshall, D. B., "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 64, n° 9, pp. 539-543, set/1981.
- [59] Zeng, K. e Rowcliffe, D. J., "Vickers Indentations in Glass-I. Residual Stress Fields and Iso-Stress Contour Maps", *Acta Metal Mater*, vol. 43, n° 5, pp. 1935-1943, 1995.
- [60] Salomonson, J., Zeng, K. e Rowcliffe, D. J., "Decay of Residual Stress at Indentation Cracks During Slow Crack Growth in Soda-Lime Glass", *Acta Mater*, vol. 44, n° 2, pp. 543-546, 1996.
- [61] Dukino, R. D., e Swain, M., "Comparative Measurment of Indentation Fracture Toughness With Berkovich and Vickers Indenters", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, n° 12, pp. 3299-3304, 1992.
- [62] Pharr, G.M. e Oliver, W.C., "Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation", *Materials Research Society, MR Bulletin, Volume 17, n° 7*, pp. 28-33. 1992.
- [63] Xiadong Li, Dongfeng Diao e Bharat Bhoshan, "Mecanismos de Fratura de Filmes Finos de Carbono Amorfo em Nanoendentação", *Acta Mater*, vol. 45, n° 11, 1997.
- [64] Briscoe, B.J., Sebastian, K.S., Adams, M. J., "The effect of indenter geometry on the elastic response to indentation", *J.Phys. D: Appl. Phys.* 27 (1994) pp. 1156-1162.
- [65] Verna, R.K. and Hisao, B.S., *TRIP Vol.4, n° 9*, September 1996.
- [66] Foerster, C.E., Lepienski, C.M., Serbena, F.C., Zawislak, F.C., "Ion irradiation hardening of C₆₀ thin films", *Thin Solid Films* 340 (1999) pp. 201-204.
- [67] Tsui, T.Y., Oliver. W.C., Pharr, G.M., "Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: Part I. Experimental studies in aluminun alloy", *J. Mater. Res.*, Vol. 11, n° 3, Mar 1996 pp. 752-759.
- [68] Bolshakov, A., Oliver. W.C., Pharr, G.M., "Influences of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: Part II. Finite element simulations", *J. Mater. Res.*, Vol. 11, n° 3, Mar 1996 pp. 760-768.
- [69] Manual do NanoIndenter II s .

APÊNDICE 1

APRESENTAÇÃO DO NANOINDENTADOR

O Nano Indenter XP fabricado pela MTS (USA), colocado em operação pelo Depto. de Física da UFPR, é um equipamento para ensaios de penetração, capaz de operar com cargas da ordem de micronewtons, e idealizado para medir propriedades mecânicas de filmes finos ou de materiais com superfícies modificadas, como, por exemplo, por irradiação iônica, tratamentos a laser, ou outros tipos de revestimentos[69].

Na figura (A1.1 a) apresenta-se o sistema completo formado pela cabine isoladora e pelo conjunto de programação e controle composto pela estação de trabalho com seus periféricos, dois monitores de imagens e impressora. A figura (A1.1 b) mostra uma imagem do dispositivo de ensaios onde se localiza o cabeçote penetrador, a mesa móvel, porta-amostra e micro-câmera.

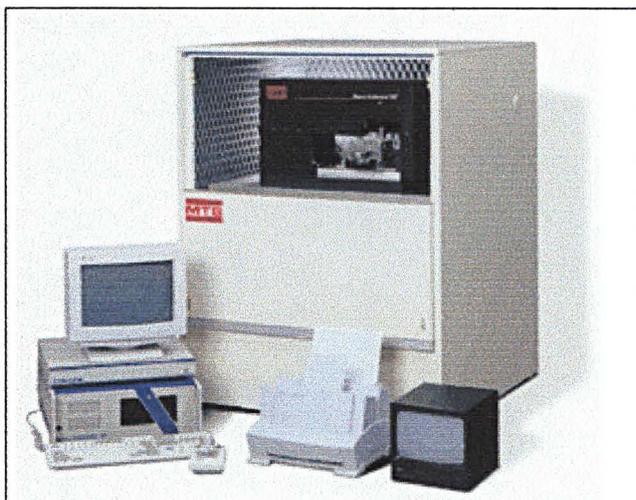


Fig. A1.1 a: Vista do conjunto do Nano Indenter.



Fig. A1.1 b: Vista do dispositivo de ensaios.

O dispositivo de ensaios é uma estrutura onde se localizam três sistemas operacionais: o sistema de penetração controlada, o microscópio óptico e a mesa móvel.

A1.1. O SISTEMA DE PENETRAÇÃO CONTROLADA.

O sistema de penetração controlada é um formado por uma haste rígida, que pode movimentar-se verticalmente, no interior de um tubo que lhe é concêntrico e está fixo na estrutura. Em uma das extremidades da haste existe uma bobina imersa num campo magnético, e na outra extremidade fica a ponta do penetrador. Assim, é possível estabelecer a intensidade da força aplicada pelo penetrador mediante a intensidade da corrente elétrica que passa no solenóide.

A medição dos deslocamentos é feita por um sistema capacitivo formado por três placas planas e paralelas onde a central está fixo no tubo e as demais, presas na estrutura do cabeçote. Este sistema proporciona o alinhamento da haste com o tubo e também medir qualquer deslocamento da placa central, pela medida da variação da diferença de potencial deste capacitor.

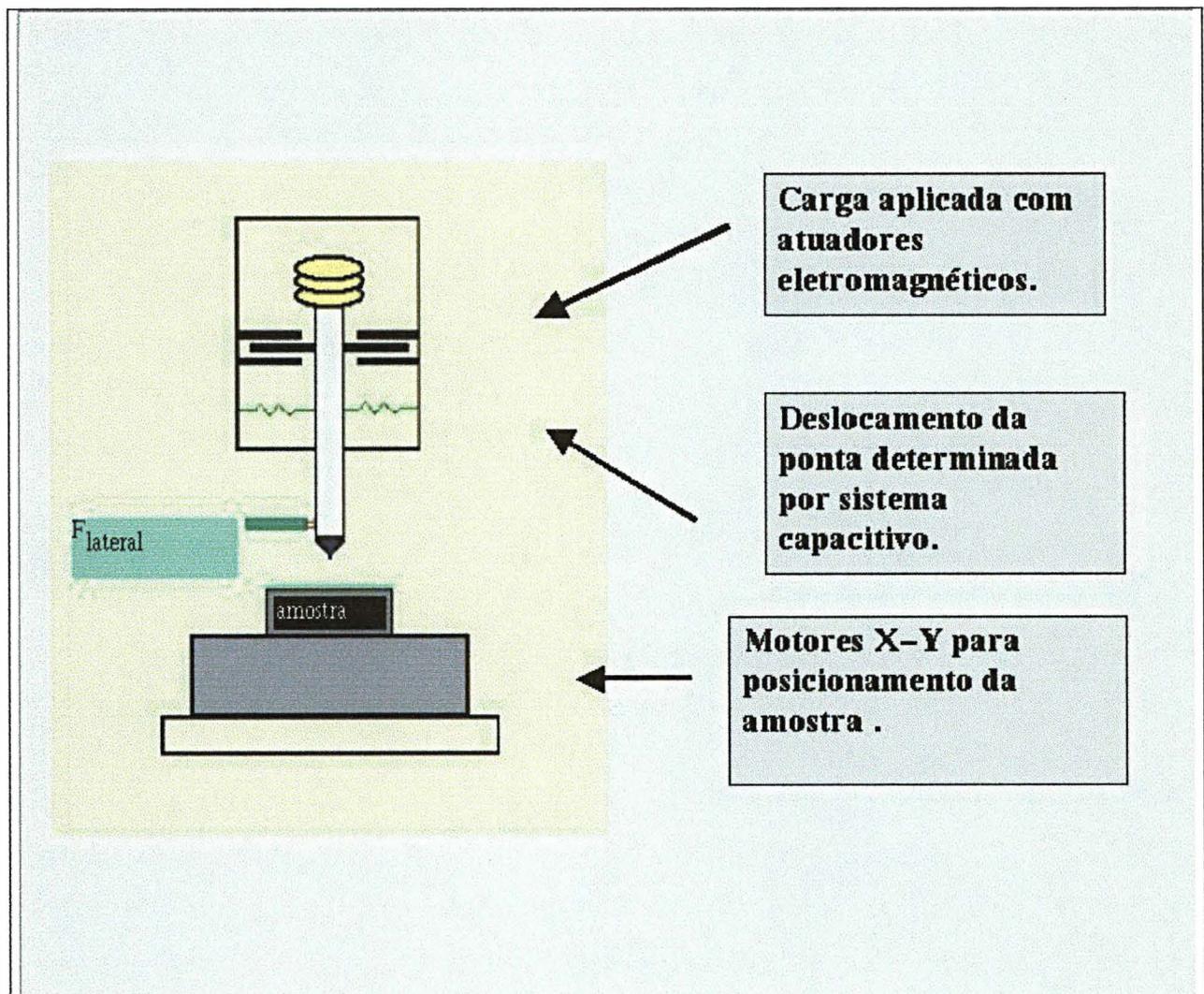


Fig. A1.2. Representação esquemática do sistema de penetração controlada.

As molas que acoplam o sistema móvel ao cabeçote do penetrador são planas e tem como objetivos alinhar o sistema e mantê-lo suspenso na ausência de cargas. Possuem constantes elásticas pequenas na direção vertical e grande na direção horizontal.

O modelo dinâmico deste sistema está representado na figura (A1.3) onde aparecem os seguintes parâmetros: k_f é a constante elástica do sistema; k_s é a constante elástica da amostra; k_l é a constante elástica das molas, D é o coeficiente de amortecimento, e m a massa da haste.

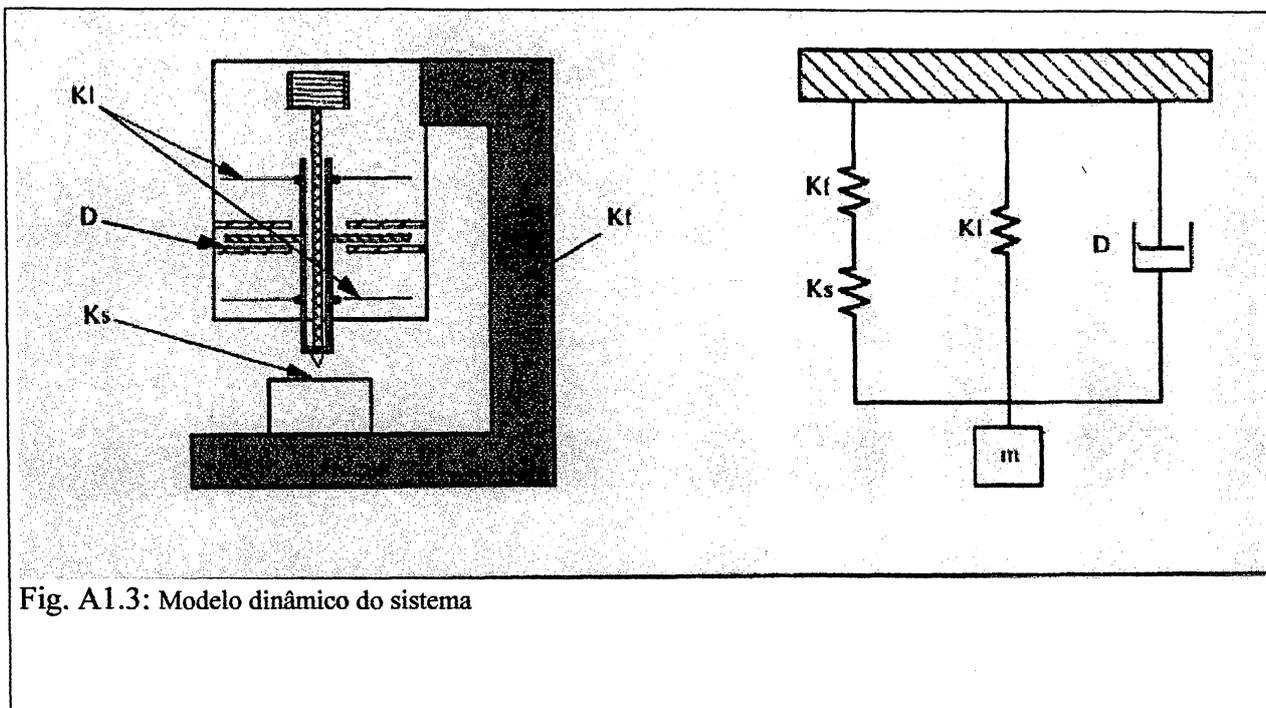


Fig. A1.3: Modelo dinâmico do sistema

O amortecimento é devido ao ar circulante durante o movimento das placas do capacitor, mas só atua consideravelmente quando o sistema é oscilatório. Então, a não ser quando a opção de rigidez contínua for utilizada, o amortecimento pode ser ignorado, o que é o caso do sistema que temos atualmente instalado em nosso laboratório.

Uma vez que a constante de elasticidade das molas é bem pequena e elas estão em paralelo com as molas representativas da estrutura e da amostra, elas podem ser desprezadas. Desta forma, a constante elástica do sistema é dada por:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_s} \tag{A1.1}$$

A1.2. O MICROSCÓPIO.

A posição de uma penetração na amostra é selecionada utilizando um microscópio óptico que faz parte do equipamento. Uma câmera CCD está montada no topo do microscópio e permite visualizar a imagem da amostra. O microscópio produz ampliações de até 1000 X na tela do monitor.

A1.3. A MESA MÓVEL.

As amostras são fixas em um porta-amostra situado sobre uma mesa que pode movimentar-se, em relação ao microscópio ou ao penetrador, segundo as direções x, y. Este movimento pode ser controlado pelo “mouse” durante a programação de um ensaio e é automático no decorrer do ensaio. O movimento em z é utilizado para focalizar a amostra, a partir do sistema de controle. O processo de determinação da posição da superfície, que precede uma penetração, assim como o controle de todos os dados de uma penetração, são executados automaticamente, de acordo com a programação feita para o ensaio.

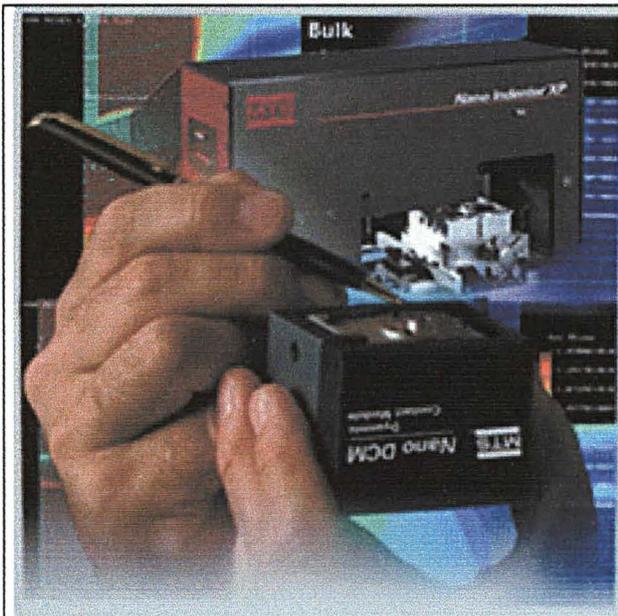


Fig. A1.4 a: Imagem de uma ponta de caneta apontando para uma ponta Berkovich.

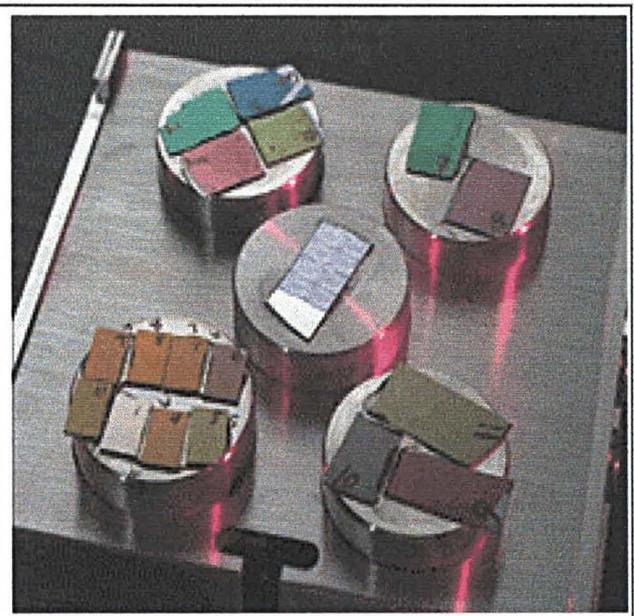


Fig. A1.4 b Imagem do porta amostra contendo 5 cilindros onde estão montadas uma série de amostras.

O porta-amostra é uma placa quadrada de 225 cm² de área contendo 4 a 5 furos circulares de 1,25 polegadas de diâmetro. As amostras podem ser aplicadas ao cilindro como mostra a figura (A1.4 b), ou fixadas em montagens especiais.

A1.4. A CABINE ISOLADORA.

O penetrador, a mesa e o microscópio estão montados numa cabine que tem por objetivo assegurar a estabilidade térmica da amostra e evitar a transmissão de vibrações do edifício no qual está instalado o equipamento. Para tanto a cabine possui um isolamento térmico e o conjunto, cabeçote penetrador, microscópio, mesa móvel, está montado sobre uma plataforma pneumática que é mantida suspensa em relação ao solo por gás nitrogênio mantido sob pressão.

Uma porta articulada na frente da cabine possibilita o acesso ao sistema. A fonte de luz do microscópio é também localizada fora da cabine. Como precaução contra rápidas mudanças térmicas a cabine do penetrador situa-se numa sala com temperatura controlada que pode variar numa faixa de $\pm 0,5^{\circ}$ C.

A1.5. CARACTERÍSTICAS DO EQUIPAMENTO.

O nanoindentador pode trabalhar desde um limite mínimo igual à sua resolução para pequenas cargas, que é de ± 75 nN, até a carga máxima de 500 mN, com resolução de 200nN. O equipamento possibilita a programação de vários tipos de carregamentos, com taxa de carga mínima de $1 \mu\text{N/s}$, e taxa máxima de $7 \times 10^{10} \mu\text{N/s}$.

A1.6. EQUIPAMENTOS DE CONTROLE.

As operações do Nanoindenter XP são controladas pelo um sistema Workstation 4.0 instalada no computador fabricado pela Dell Computer Corporation. O monitor do computador é fabricado pela Philips modelo Brilliance 109, de 19”, e os resultados do experimento podem ser fornecidos pela impressora Hewlet Packard Laser Jet 1100. Uma interface IEEE conecta o computador com o Sistema de Controle e Aquisição de Dados. Desta forma, é possível controlar todas as funções do penetrador, incluindo a focalização e mudança de amplificação do microscópio, os movimentos dos estágios da amostra e a seleção dos locais de penetração.

Na figura (A1.5) temos a imagem de uma das telas possíveis apresentadas pelo monitor, mostrando detalhes da programação de um ensaio em um circuito impresso.

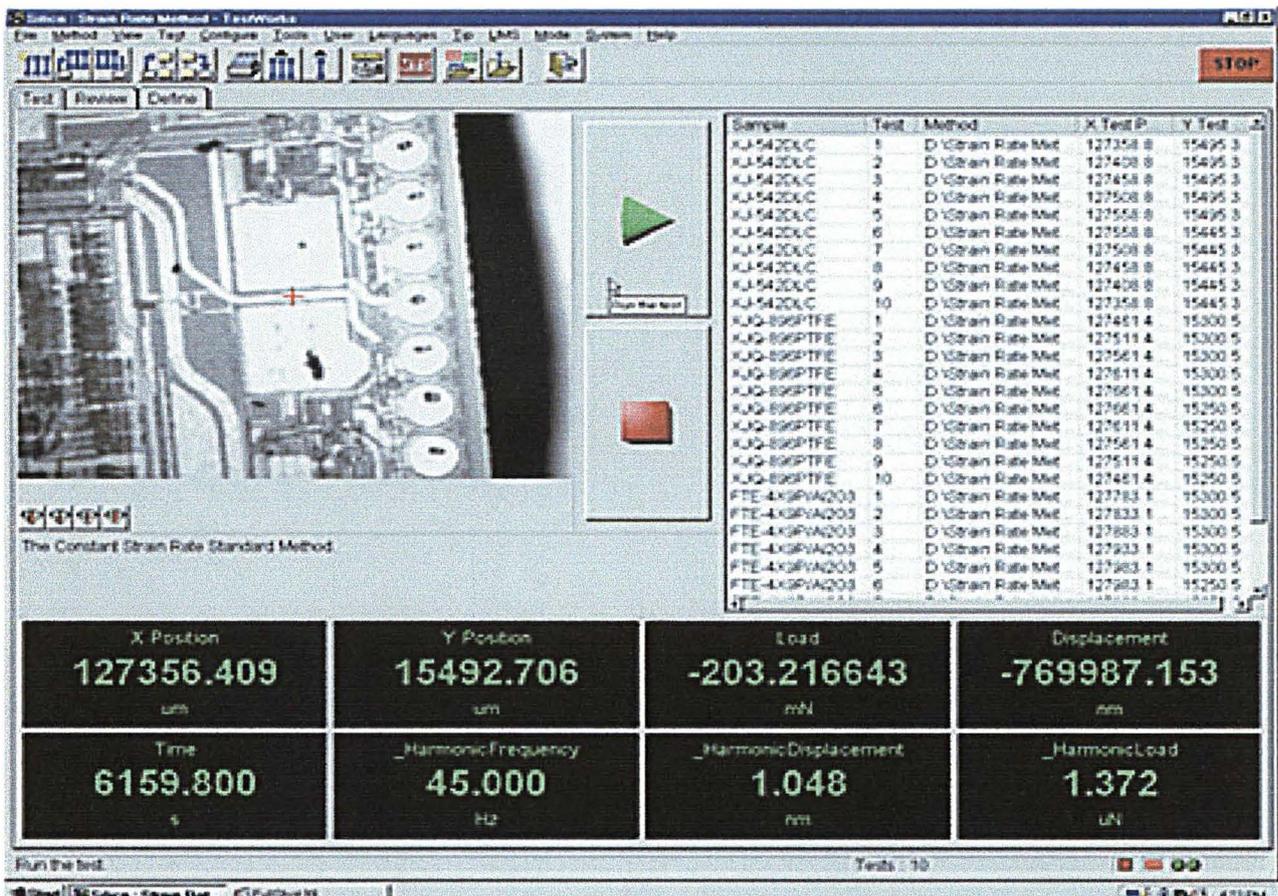


Fig. A1.5: Registro um flagrante da tela do monitor, onde na figura aparece a imagem de uma amostra de um circuito impresso que está sendo examinada.

A1.7. CONSIDERAÇÕES SOBRE A UTILIZAÇÃO.

O ensaio de penetração em escala nanométrica, ou nanoindentação, é uma técnica largamente utilizada para medir propriedades mecânicas de filmes finos ou de materiais com superfícies modificadas [1]

Da mesma forma que os ensaios mecânicos convencionais, a nanoindentação fornece as propriedades mecânicas mediante medidas de força, deslocamento e de tempo. Os dados de força-deslocamento obtidos são bem similares aos dos ensaios de compressão, assim como, apresentam o mesmo tipo de informação que estes fornecem. A maior diferença reside na geometria do contato entre o sistema de carga e a amostra.

No ensaio de compressão de uma amostra cilíndrica, por exemplo, a área de contato é considerada constante durante todo o teste, e durante a aplicação da carga, observa-se, inicialmente, uma fase de deformação elástica e posteriormente a fase de deformação plástica. Durante o descarregamento as deformações elásticas são recuperadas.

O comportamento no ensaio de nanoindentação é intrinsecamente diferente porque sendo o penetrador pontiagudo a área de contato varia continuamente quando o penetrador é introduzido ou retirado da amostra, complicando, assim, a análise dos resultados. Estes problemas poderiam ser solucionados com a utilização de um penetrador com uma geometria de ponta plana, mas estes penetradores são raramente utilizados na prática por duas razões:

1^a) para alcançar um alto grau de resolução espacial é desejável que a área de contato seja tão pequena quanto possível, e isto se consegue utilizando-se de penetradores pontiagudos.

2^a) é difícil assegurar que o contato entre um penetrador com extremidade plana e a amostra seja uniforme, isto é, devido a rugosidade e ao desalinhamento da amostra, o contato entre a amostra e o penetrador não pode ocorrer uniformemente.

Por estas razões o penetrador mais freqüentemente utilizado nos ensaios de nanopenetração é o de ponta de diamante do tipo Berkovick que possui a geometria de uma pirâmide regular de base triangular, com mesma relação profundidade-área apresentada pelo tipo Vicker. O penetrador Berkovich é preferido em relação ao Vickers pela dificuldade de se conseguir na fabricação fazer com que os quatro lados da ponta Vickers terminarem num único ponto.

Algumas propriedades mecânicas podem ser obtidas utilizando esta técnica como a dureza, o módulo de elasticidade, a fluência, a tenacidade à fratura, etc. No entanto, as duas propriedades mais freqüentemente medidas utilizando a técnica de nanoindentação são o módulo de elasticidade E e a dureza H , que são o objeto central de nossos estudos.

A sua utilização na caracterização de novos materiais tem sido intensa devido a série de fatores como: rapidez, versatilidade, confiabilidade, reprodutibilidade. No entanto na análise dos seus resultados é necessário adotar certos cuidados devido aos limites e erros que esta técnica, como qualquer outro tipo de ensaio, apresenta.

APÊNDICE 2

ERROS EM NANOINDENTAÇÃO

Em todo tipo de medidas ocorrem erros, que podem ser aleatórios ou sistemáticos, e são causados pelo instrumento de medida, método de avaliação, e pela amostra. A técnica da nanoindentação não é uma exceção, e nela existem uma série de fontes de erros. Embora, alguns sejam triviais, ligados com a função da carga ou com o sensor de profundidade, existem outros erros que não são óbvios, à primeira vista, e que podem levar a falsas conclusões, afetando não só os valores da quantidade estudada, mas também a sua distribuição.

Os resultados podem iludir, quando se estudam as propriedades de filmes finos ou de superfícies modificadas. Nestes casos, os valores aparentes da dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) dependem não só das propriedades da camada, mas também das propriedades do substrato, da carga e da profundidade de penetração. Em geral, os valores mudam gradualmente a partir do contato inicial, na camada mais superficial, até o substrato quando a profundidade é relativamente grande; isto é, eles variam com a profundidade de penetração, podendo aumentar se o substrato é mais duro do que o filme, ou diminuir no caso contrário. É o que se procura representar na Fig. A2.1 com um diagrama esquemático da dureza e do módulo de elasticidade aparentes de uma amostra composta de filme (f) e substrato(s), em função da profundidade de penetração relativa (h/t) onde t é a espessura do filme

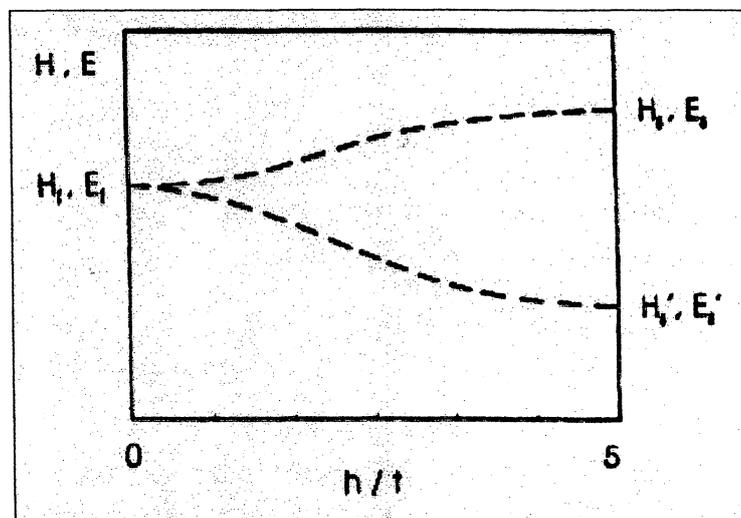


Fig. A2.1.: Representação da dureza e do módulo de elasticidade, de amostra composta de filme (f) e substrato (s), em função da profundidade de indentação relativa (h/t).

Como consequência, quando são testadas amostras com filmes de varias espessuras ou com diferentes cargas, obtêm-se diferentes valores de H e E . Em geral, como se deseja determinar as propriedades dos filmes, é preciso separar a parte correspondente à influência do substrato. O problema não é simples, pois, a resposta da amostra sob o indentador depende de uma série de parâmetros, tais como: a profundidade relativa de penetração; se o filme é mais rígido ou menos rígido, se é mais duro ou menos duro, em relação ao substrato; se é frágil ou se é dúctil.

Então, uma série de cuidados devem ser tomados quando se estabelece relações entre as propriedades verdadeiras do filme e do substrato e os seus valores aparentes. As avaliações de novos materiais devem ser feitas com cautela, porque os valores aparentes podem, às vezes, aumentar ou diminuir, erroneamente, com a profundidade de penetração, mesmo no caso de amostras homogêneas.

Serão analisadas as várias fontes de diversos erros que podem surgir durante a determinação da dureza e do módulo de elasticidade nos ensaios de indentação. Será mostrado a dependência desses erros, que grandezas possuem, a possibilidade de verificar quando estão presentes e como reduzir os seus efeitos. Por simplicidade, será dada uma atenção maior aos penetradores pontiagudos; no entanto a maior parte da análise é geral. A maioria destes resultados foram apresentados por Mencik et al. [20].

A Fig. (A2.2 a) representa um diagrama esquemático da carga P em função da profundidade de penetração h , na qual aparecem outras grandezas que serão utilizadas nesta análise.

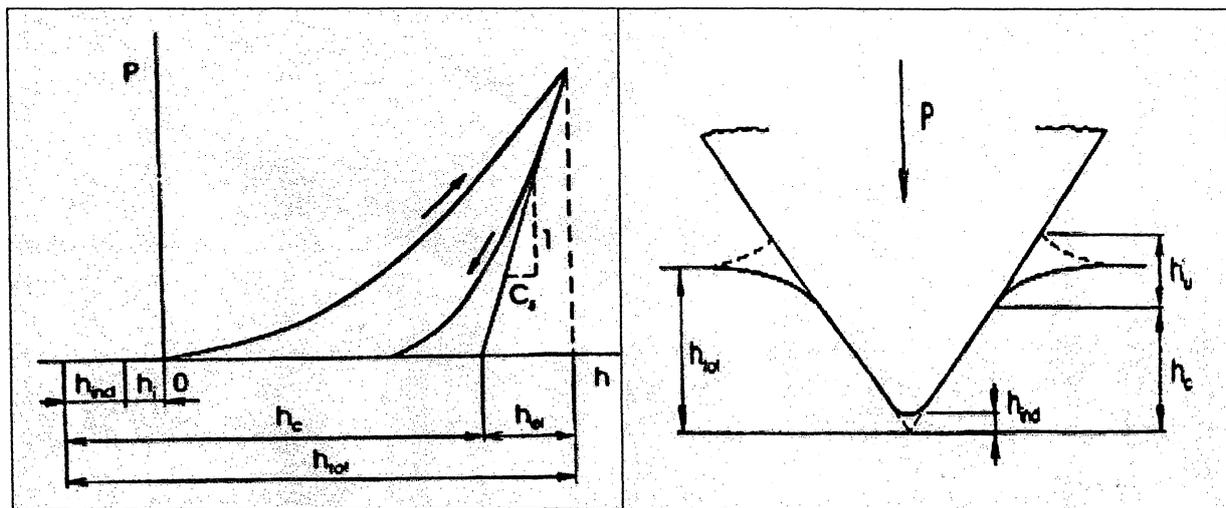


Fig. A2.2 a: Diagrama carga-profundidade.

Fig. A2.2 b: Representação de uma indentação. As linhas tracejadas representam o empilhamento.

Nos ensaios de nanoindentação a área de contato é calculada em função da profundidade de contato h_c , como mostra a Fig. (A2.2 b). Esta aproximação torna possível determinar a dureza H em qualquer estágio do carregamento, e sendo assim, a expressão pressão média de contato é mais apropriada do que dureza, porque caracteriza tanto o contato plástico como elástico.

Antes de começar a análise individual dos erros, é necessário explicar como a profundidade de contato h_c é obtida. A profundidade h , medida para uma certa carga P , não é idêntica à h_c ; como pode ser visto na Fig. (A2.2 a). Em geral, tem-se:

$$h_c = h_{\text{tot}} - \varepsilon h_e = h + h_i + h_{\text{ind}} - \varepsilon h_e \quad (\text{A2.1})$$

Tendo-se em conta as expressões que definem a dureza e o módulo de elasticidade, que o inverso da rigidez é a “submissão elástica” da amostra C_s e que para uma ponta cônica, Vickers ou Berkovich a área é proporcional a h_c^2 , podemos escrever as seguintes relações para a dureza e para o módulo de elasticidade:

$$H = k_H \cdot \frac{P}{h_c^2} \quad (\text{A2.2})$$

$$E = k_E \cdot \frac{1}{C_s} \cdot \frac{1}{h_c} \quad (\text{A2.3})$$

onde k_H e k_E são constantes numéricas.

Entretanto, se ao invés dos valores verdadeiros da profundidade de contato $h_{c,o}$ e da submissão elástica $C_{s,o}$ são usados valores aparentes (medidos ou estimados) $h_{c,a}$ e $C_{s,a}$, então se obtém os valores aparentes da dureza e do módulo de elasticidade H_a e E_a que são relacionadas pelas expressões abaixo.

$$\frac{H_a}{H_o} = \left(\frac{h_{c,o}}{h_{c,a}} \right)^2 \quad (\text{A2.4})$$

$$\frac{E_a}{E_o} = \frac{C_{s,o} h_{c,o}}{C_{s,a} h_{c,a}} \quad (\text{A2.5})$$

Como pode ser visto, se a profundidade de contato é, por alguma razão, maior do que a profundidade verdadeira, serão obtidos valores menores para a dureza e o módulo de elasticidade em relação aos seus valores verdadeiros, e isto é mais pronunciado para a dureza do que para o módulo. Analogamente, se o valor aparente da submissão elástica da amostra é maior do que seu valor verdadeiro, o valor calculado E_a será menor do que E_o , e vice-versa.

Definindo-se erros como a diferença entre os valores aparentes e reais dados abaixo por;

$$\Delta h = h_a - h_o \quad (\text{A2.6})$$

$$\Delta C = C_a - C_o \quad (\text{A2.7})$$

As eq. (A2.4) e (A2.5) podem ser rearranjadas na forma

$$H_o = H_a \left(1 - \frac{\Delta h}{h_{c,a}} \right)^{-2} \quad (\text{A2.8})$$

$$E_o = E_a \left(1 - \frac{\Delta C}{C_{s,a}} \right)^{-1} \left(1 - \frac{\Delta h}{h_{c,a}} \right)^{-1} \quad (\text{A2.9})$$

as quais permitem determinar os valores verdadeiros a partir dos aparentes quando os erros Δh e ΔC são conhecidos.

Passando à análise e discussão dos diversos tipos de erros que podem ocorrer no processo de nanoindentação, têm-se que as principais fontes de erros durante a nanoindentação são:

- i - profundidade de penetração inicial;
- ii - forma da extremidade do penetrador;
- iii - rugosidade superficial;
- iv - forma da impressão;
- v - submissão elástica do sistema de medição;
- vi - flutuação térmica;
- vii - erros na medida da carga e da profundidade de penetração;
- viii - ruídos e outros efeitos no sistema de descarregamento;
- ix - constante elástica do penetrador;
- x - dispersão das propriedades da amostra.

Os erros i, ii, iv, v, vii, e ix aparecem quando o valor exato da quantidade pertinente é desconhecida, e são erros sistemáticos. Os erros viii e x são de caráter aleatórios.

A2.1 PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO INICIAL

Toda indentação começa após o contato do penetrador com a amostra. A força P_i (força mínima detectável pelo instrumento), faz o penetrador penetrar levemente na amostra de uma quantidade h_i , a qual não é medida, mas, deve ser acrescida a h . Isto pode ser feito posteriormente pelo ajuste de uma curva de regressão adequada ao número de pontos iniciais do diagrama de carga-deslocamento, e extrapolando o ponto de carga zero. Aqui podem ocorrer dois tipos de erros, que relatamos em seguida.

O primeiro é causado pela dispersão dos valores medidos da profundidade de penetração devido ao ruído do equipamento e efeitos de histerese do material ensaiado. Este erro é bem pequeno pode ser usualmente desprezado. Entretanto, pode ser significativo no caso de cargas nominais bem baixas (de alguns milinewtons), especialmente se a curva é ajustada para um número bem pequeno de pontos com profundidade de poucos nanômetros.

O segundo tipo de erro pode ser apreciável se o material é ensaiado utilizando várias cargas nominais máximas. Usualmente o diagrama $P \times h$ é bem comportado e as diferenças entre os h_i , obtidas em ensaios a diferentes cargas, são também pequenas mas, de fato, um valor desconhecido. No entanto, às vezes existe uma camada fina e dura na superfície do filme ou da amostra (p.e. óxido), e o diagrama apresenta-se como na Fig. (A2.2 a).

Em alguns experimentos o número de pontos de dados experimentais é mantido constante sem levar em conta a carga máxima. Isto pode conduzir a erros na estimativa de h_i para diferentes intervalos de variação da carga, se o número de pontos usados para ajustar a curva de regressão é constante, porque pontos diferentes do diagrama $P \times h$ são usados no ajustamento da curva. Fig. (A2.2 a) e Fig.(A2.2 b). Se aceitarmos h_i^1 como valor verdadeiro, tem-se:

$$\Delta h = h_i - h_i^1 \quad (A2.10)$$

A fim de prevenir este tipo de erro, recomenda-se que os dados obtidos sejam analisados e verificados para ver se as profundidades iniciais de penetração em todos os ensaios de mesma carga inicial são aproximadamente iguais. Por outro lado é necessário assegurar a profundidade inicial verdadeira, e os resultados corretos utilizando as equações (A2.8), (A2.9) e (A2.10). A influência dos erros aleatórios podem ser reduzidas pela repetição dos ensaios e pela média dos resultados.

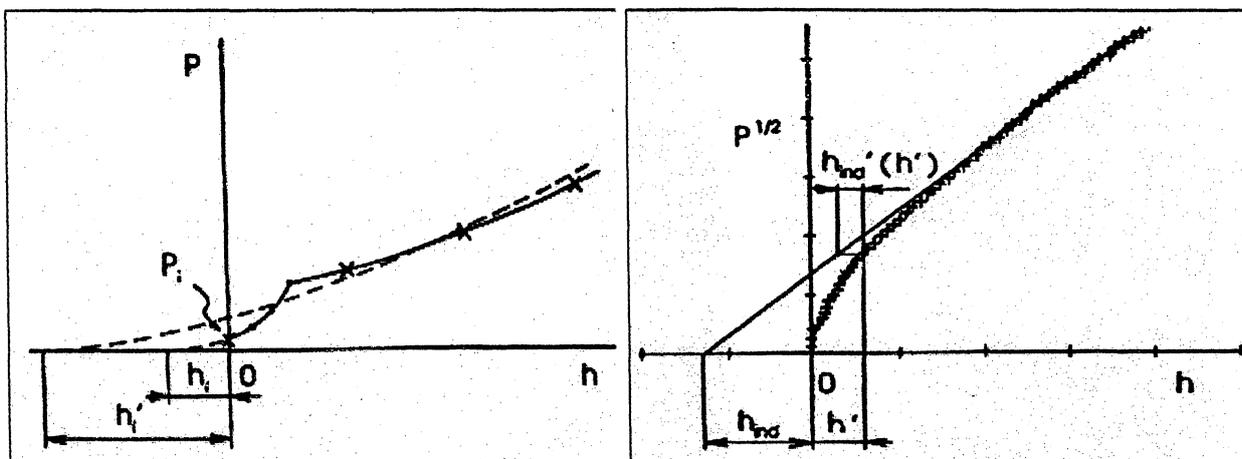


Fig. A2.3 a: Esquema da determinação da profundidade de penetração inicial. Os pontos e as cruzes denotam os vários pontos utilizados na regressão, com diferentes intervalos de carga.

Fig. A2.3 b: As cruzes representam os valores medidos, e a linha reta corresponde ao penetrador idealmente agudo, $h_{ind} (h')$ é o valor a ser acrescentado à profundidade medida h' .

A2.2 FORMA DA EXTREMIDADE DO PENETRADOR

A área de contato projetada referente à carga máxima é determinada pela geometria do penetrador e pela profundidade de contato h_c . A relação entre área projetada de indentação e a profundidade de penetração $A = \alpha h_c^2$, aplica-se para um penetrador idealmente pontiagudo. Entretanto, a extremidade de um penetrador real (Berkovich, Vickers, etc.) em escala nanométrica é arredondada com um raio efetivo da ordem de dezenas de nanômetros ou mais [20].

Como consequência, já existe uma diferença entre a área de contato real e a área correspondente a um penetrador idealmente pontiagudo para a mesma profundidade de penetração. Esta diferença é mais significativa para pequenas profundidades de penetração do que para grandes profundidades, e pode contribuir para uma aparente mudança na dureza com a carga, usualmente referida como “efeito do tamanho da indentação” (“indentation size effect”).

Esta dificuldade é superada por diversos caminhos. A primeira técnica vista foi mostrada no método de Oliver e Pharr para o cálculo da função área [1].

Uma segunda técnica é fazer uma série de indentações a várias profundidades em uma amostra com propriedades conhecidas, calcular as áreas de contato a partir do tamanho das indentações medidas por imagem direta, e determinar a profundidade efetiva de penetração com a profundidade correspondente a um penetrador pontiagudo ideal, com mesma área de contato [7].

Uma terceira aproximação utiliza o fato que para um penetrador idealmente pontiagudo, a carga é proporcional ao quadrado da profundidade de penetração do penetrador. A linha de regressão:

$$P^{1/2} = b (h_{ind} + h) = a + b h \quad (\text{A2.11})$$

é ajustada para os dados obtidos pelo ensaio de um material padrão, e as correções h'_{ind} e h' são calculadas para pequenas profundidades de penetração como a diferença entre os valores observados e ideais.

Como todo penetrador tem uma forma de extremidade distinta, tem, também, sua própria função de forma ou tabela de correção. Se esta função não representa a forma do penetrador de maneira suficientemente precisa, ou se os dados de carga-profundidade obtidos com um penetrador são processados usando a função correspondente a outro penetrador, podem ser obtidos resultados errôneos.

Estes erros tem um caráter semelhante aos já mencionados, e são mais pronunciados para profundidades de penetração bem pequenas (acima de algumas dezenas de nanômetros), onde eles podem alcançar algumas dezenas de porcentagem no módulo elástico e na dureza. Por isto é necessário, antes de avaliar algum dado, ter certeza de que a correta função de forma do penetrador é utilizada.

A2.3 A RUGOSIDADE SUPERFICIAL

Nenhuma superfície é idealmente lisa. Mesmo as amostras bem polidas tem ondulações na sua superfície com alturas variando desde vários nanômetros a várias dezenas de nanômetros, e com distância entre picos individuais de dezenas de nanômetros ou mais. Como consequência, num estágio inicial de carga o penetrador toca a amostra em poucos pontos. Neste caso, a área efetiva de contato para uma certa profundidade de penetração é menor do que a área suposta pelos modelos teóricos, e uma aparente rigidez do material é menor.

Com o aumento da carga, a superfície de contato torna-se maior, devido a maiores deformações elásticas e plásticas nos pontos de contato com altas concentrações de tensão, e a resposta da amostra começa a corresponder às suas verdadeiras propriedades. Muitos modelos teóricos do contato foram desenvolvidos mas, nenhum deles é diretamente aplicável aos ensaios de nanoindentações.

Em princípio, a influência da rugosidade superficial deveria ser levada em conta pela introdução de uma profundidade corretiva similar à h_{ind} . Na prática, isto é complicado pelas

diferentes superfícies topográficas de várias amostras, e mesmo de cada posição testada. Este é o motivo pelos quais a rugosidade superficial não é levada em consideração, com a consequência de que os valores de E e H para profundidades de penetração menores do que 20 nm (às vezes até acima de 50 nm) são menos confiáveis [7].

A2.4 FORMA DA IMPRESSÃO

A profundidade de contato calculada de acordo com a eq. (A2.11) supõe que a forma da impressão residual é como a linha externa à linha do sólido na Fig. (A2.2 b). Em alguns casos, o material eleva-se ao redor do penetrador e este empilhamento faz com que a profundidade de contato medida $h_{c,a}$ seja menor do que a efetiva, fazendo com que a área de contato seja calculada com erros.

Como os procedimentos de análise utilizam a profundidade h_c ao invés de $h_c + h_u$ os valores aparentes do módulo de elasticidade e da dureza são maiores do que os seus valores reais. Estes erros são mais pronunciados para H do que para E , como pode ser observado analisando-se as expressões (A2.4) e (A2.5). Para penetradores pontiagudos, se o perfil das impressões é independente da profundidade de contato, isto é, se com razão constante $h_u / h_{c,a}$ a razão dos valores aparentes e reais de E e H é também constante.

O empilhamento de material (“piling-up”) pode ser esperado para materiais dúcteis e moles e também, em filmes moles sobre substratos duros e rígidos, onde a fluidez plástica ou a deformação material do filme radialmente a partir do penetrador é restringida pelo substrato. Como é impossível prever exatamente quando esta acumulação irá ocorrer, recomenda-se verificar os perfis da impressão por um microscópio topográfico ou por um perfilômetro. Se este acúmulo é detectado e pode ser estimado, os valores de E e H podem ser corrigidos usando as equações. (A2.8) e (A2.9) com $\Delta h = -h_u$. Também se uma dimensão característica a_m da impressão (p.e. comprimento da sua diagonal) pode ser determinada por outros meios, é possível usar a equação:

$$\Delta h / h_{c,a} = (a_a - a_m) / a_a, \quad (\text{A2.12})$$

onde a_a é o valor calculado para a profundidade de penetração aparente do penetrador $h_{c,a}$.

A2.5 SUBMISSÃO ELÁSTICA DO SISTEMA DE MEDIÇÃO

O sistema de medição (penetrador, porta-amostra, cabeçote, etc.) tem a sua própria submissão elástica, C_m . O deslocamento medido pelo sensor, h_v , é então maior do que a profundidade de penetração, h , que é determinada por

$$h = h_v - C_m P \quad (\text{A2.13})$$

onde P é a carga. Se, por alguma razão, o aparente valor $C_{m,a}$, usado nos dados de avaliação do programa, difere do valor verdadeiro $C_{m,o}$, ele influenciará os valores calculados tanto da profundidade de penetração e da submissão elástica da amostra. A última é definida por:

$$C_s = \frac{dh}{dP} = \frac{dh_v}{dP} - C_m \quad (\text{A2.14})$$

então:

$$\Delta C_s = -(C_{m,a} - C_{m,o}) = -\Delta C_m \quad (\text{A2.15})$$

A profundidade de contato é calculada usando a expressão:

$$h_c = h_{tot} - \varepsilon C_s P \quad (\text{A2.16})$$

onde ε é o fator de correção da forma do penetrador, como mencionado anteriormente.

Depois de rescrever esta expressão para os valores aparentes e verdadeiro, obtém-se a seguinte expressão:

$$\Delta h_c = -(1 - \varepsilon) C_m P \quad (\text{A2.17})$$

Como se pode ver, se a submissão elástica aparente do equipamento é maior do que o seu valor real (isto é, se $\Delta C_m > 0$), a profundidade de contato aparente, assim como a submissão elástica aparente da amostra, são menores do que as reais, e os valores calculados E_a , H_a são maiores do que os valores reais E_o , H_o . Mais ainda, as razões E_a / E_o e H_a / H_o crescerão com o incremento da carga.

Este comportamento tem duas origens. A primeira está associada com a profundidade de contato h_c . Como a submissão elástica do equipamento C_m é constante (e então também ΔC_m), e como a razão P/h_c aumenta com crescimento da carga (Fig. A2.2), o termo:

$$|\Delta h_c / h_c| = |-(1 - \varepsilon) \Delta C_m P / h_c|$$

nas eq. (A2.8) e (A2.9) aumentarão também.

A segunda razão refere-se somente ao módulo de elasticidade. Segue-se da eq. (A2.5) que $C_s \sim 1 / (E h_c)$, então para materiais com módulo de constante elástica E_o , a submissão elástica da amostra decrescerá com o aumento da profundidade de penetração (e carga), então também contribui para o aumento do valor aparente de E .

Em geral, a influência de um valor incorreto da submissão elástica do equipamento é maior para materiais com alto módulo de elasticidade e baixa dureza (devido à forte influência de ΔC_m no termo $\Delta C_m / C_s$, na eq. (A2.9), e devido à relação $h_c \sim (P / H)^{1/2}$), e isto é muito mais pronunciado para E do que para H , porque o termo em Δh_c é reduzido por um termo $(1 - \varepsilon)$ na eq. (A2.17). Isto também foi confirmado pelos experimentos.

É muito importante notar que o valor incorreto da submissão elástica do equipamento tem um efeito semelhante para dados obtidos com qualquer tipo de penetrador. Então, se é observado um inesperado aumento ou decréscimo no módulo de elasticidade com a carga ou com a profundidade de penetração, deve ser verificada a submissão elástica do equipamento no programa de avaliação de dados para ver se é apropriado para o porta-amostra, porta-penetrador, e outros componentes da estrutura de aplicação de cargas utilizados nos ensaios (por exemplo, pelo ensaio de uma amostra padrão com E e H conhecidos).

Para um decréscimo abrupto fora do comum tanto no módulo de elasticidade como na dureza, recomenda-se verificar se o penetrador e o porta-amostra foram montados corretamente ou se ocorreu uma possível delaminação, no caso de um filme fino.

A2.6 FLUTUAÇÕES TÉRMICAS

Uma outra razão para uma aparente mudança do módulo de elasticidade ou da dureza com a carga do penetrador ou com a profundidade de penetração pode ser associada com a mudança de temperatura da amostra ou partes do equipamento de medição durante os ensaios. Por exemplo, uma manipulação da amostra ou do penetrador, com mãos desprotegidas causa um aumento da temperatura, seguido com um decréscimo lento durante o ensaio. Como resultado as dimensões da amostra diminuirão com a temperatura e a aparente (medida) da profundidade de penetração aumentará mais. Então a dureza aparente será menor.

A situação com o módulo de elasticidade é mais complexa. Se a temperatura da amostra decai durante o período de carga somente, o módulo aparente será menor devido a um h_c aparente maior. Se, entretanto, a temperatura decai durante o período de descarregamento, o afastamento do material será lento, conduzindo a uma menor submissão elástica aparente da amostra e um maior módulo como representado na Fig. (A2.4). Uma tendência oposta será observada se a temperatura da amostra aumenta durante o ensaio. Os efeitos relatados podem ser causados pela mudança da temperatura do equipamento de medida.

Sem usar um procedimento especial para coletar um possível desvio térmico durante os ensaios será impossível corrigir os resultados posteriormente. É importante, então, realizar medidas somente após a equalização completa da temperatura de todos os componentes e assegurar condições estáveis durante os testes.

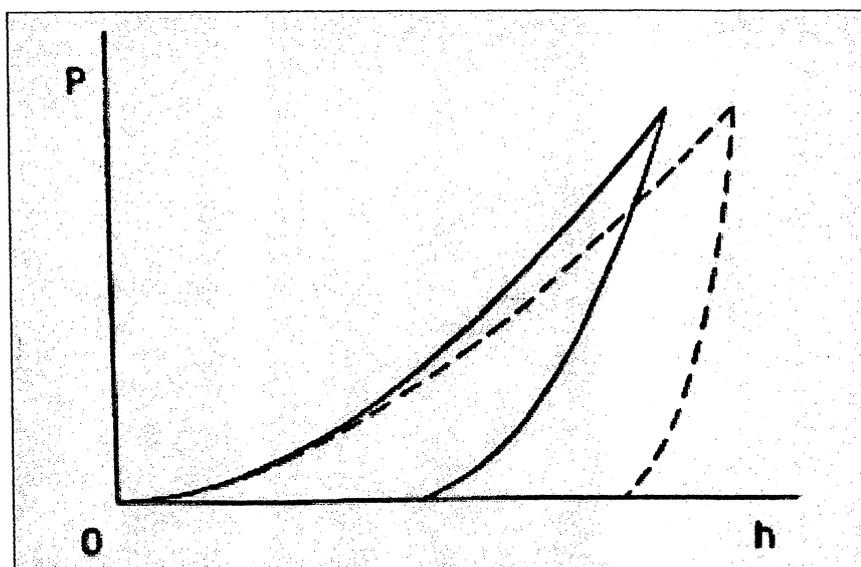


Fig. A2.4: Diagrama carga-penetração sem desvio térmico (linha contínua) e com desvio térmico (linha tracejada).

A2.7 ERROS NA MEDIDA DE CARGA E DE PROFUNDIDADE

A determinação dos valores da força e deslocamento obtidos durante os ensaios de nanoindentação, como qualquer medida, são sujeitos a erros, $\Delta P = P_a - P$ e $\Delta h = h_a - h_o$ que influenciam os valores da dureza e do módulo de elasticidade. Desde que a precisão das medidas de carga e do deslocamento são usualmente altas, esta influência pode ser avaliada usando as regras para trabalho com pequenas quantidades como:

$$\Delta H = \frac{dH}{dP} \Delta P + \frac{dH}{dh} \Delta h \quad (\text{A2.18})$$

$$\Delta E = \frac{dE}{dP} \Delta P + \frac{dE}{dh} \Delta h \quad (\text{A2.19})$$

Expressando H e E das eq. (A2.2) e (A2.3), com respeito à relação eq. (A2.16) entre h_c e $h_{tot} = h$, e rearranjando, tem-se a seguinte expressão para os erros relativos:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{\Delta P}{P} \left(1 + \frac{2}{[h_{tot}/(\varepsilon C_s P)] - 1} \right) - 2 \frac{\Delta h}{h_c} \quad (\text{A2.20})$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta P}{P} \left(\frac{1}{[h_{tot}/(\varepsilon C_s P)] - 1} \right) - \frac{\Delta h}{h_c} \quad (\text{A2.21})$$

Como se pode ver, os termos correspondentes à ΔP também dependem da submissão elástica no descarregamento da amostra C_s . Levando-se em conta os dois casos limites, a saber o material idealmente elástico ($P = k h^2$, $C_s = h / 2 P$) e material idealmente plástico ($h_e = \varepsilon C_s P = 0$), e o intervalo de variação para ε de 0,72 a 1,0, podemos escrever:

$$\frac{\Delta H}{H} = \alpha \frac{\Delta P}{P} - 2 \frac{\Delta h}{h} \quad (\text{A2.22})$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \beta \frac{\Delta P}{P} - \frac{\Delta h}{h} \quad (\text{A2.23})$$

Com $1 < \alpha < 3$ e $0 < \beta < 1$, os limites inferiores correspondendo ao caso de idealmente plástico com uma ponta cilíndrica. Os erros nos outros casos estão dentro destes limites.

A2.8 RUÍDOS E OUTROS EFEITOS NO SISTEMA DE DESCARREGAMENTO

A curva de descarregamento de um simples ensaio é, às vezes, tortuosa, particularmente com cargas pequenas. Existem várias razões [20]:

(i) Ruídos do sinal de saída devido a flutuações térmicas, vibrações mecânicas, flutuações de voltagem, etc.

(ii) Efeitos posteriores no material ensaiado durante o descarregamento (fluência, comportamento visco-elástico, relaxação...), que podem ocorrer durante os primeiros segundos de cada passo do descarregamento.

(iii) Coeficiente de atrito variável e efeitos de “cravamento e deslizamento” (“stick-slip”) entre o penetrador e a amostra. Estes efeitos que tem, na maior parte, caráter aleatórios, não podem ser totalmente excluídos em medidas precisas, e para um passo no descarregamento (ou na carga) eles podem causar erros de vários nanômetros na determinação da profundidade.

Como a submissão elástica da amostra no descarregamento é obtida a partir da curva de regressão ajustada para os primeiros pontos de descarregamento do diagrama $p-h$, é sempre determinado com algum erro $\Delta C_s = C_{s,a} - C_{s,o}$. Uma vez que, também, estão presentes na eq. (A2.16), isto causa um erro na profundidade de contato, dado por:

$$\Delta h_c = -\varepsilon \Delta C_s P \quad (\text{A2.24})$$

Se o valor aparente $C_{s,a}$ é maior do que o valor verdadeiro $C_{s,o}$, o valor aparente do módulo elástico E_a é menor do que E_o , e vice-versa. A alteração é reduzida pelo erro Δh_c , que tem sinal oposto à ΔC_s . Entretanto, sua influência é bem menor. O erro em h_c também causa uma leve mudança na dureza aparente (um aumento, se $\Delta C_s > 0$).

Desde que o erro ΔC_s não depende da carga (máxima) nominal, a sua influência é maior para materiais com menores valores de C_s , isto é, materiais com grandes módulos de elasticidade e baixas durezas conforme a relação: $C_s \sim 1 / (E h_c) \sim (H/P)^{1/2} / E$. Mais ainda, como a submissão elástica da amostra é calculada para uma certa parte da curva de descarregamento, e como o erro na determinação dos valores individuais de h é sempre da mesma ordem, o erro em C_s é maior se um menor intervalo de h (ou então de P) for usado para este cálculo. Se o intervalo em P é tomado como uma certa fração da carga máxima, o erro ΔC_s será maior para cargas nominais baixas.

Estes tipos de erros podem ser reduzidos por dois caminhos. O primeiro é utilizar uma parte da curva de descarregamento tão grande quanto for possível. Paradoxalmente, se o procedimento para ajustar a função de regressão para a curva de descarregamento é baseada em um número fixo de pontos, a divisão da carga nominal em um grande número de pequenos passos permite aumentar o erro em C_s e E .

Como a parte de descarregamento do diagrama carga-deslocamento é levemente curva, outras funções de regressão que não a linha reta podem ser melhores, como foi visto anteriormente, com uma simples função de potência

$$P_u = b_2 (h - h_f)^m \quad (\text{A2.25})$$

com constantes b_2 , h_f e m . Entretanto, a fração conveniente de P_u utilizada para a regressão tem que ser escolhida individualmente, com relação à forma da curva de descarregamento, que é, às vezes, influenciada pelo começo de fraturas ou transformações de fase.

A segunda aproximação utiliza o fato de que erros na determinação de C_s são de caráter aleatórios. A sua influência pode ser, então, reduzida pela repetição de ensaios determinando o módulo de elasticidade E como um valor médio. Assim, com simples procedimentos estatísticos podem ser utilizados para determinar o intervalo de confiança para

E (ou outra quantidade, por exemplo, H), e mesmo avaliar o número de ensaios necessários para o grau de precisão requerido.

Em princípio, uma precisão poderia ser alcançada aumentando-se o número de ensaios, n . Entretanto, como a largura do intervalo de confiança decai com $n^{1/2}$, é necessário sempre achar o compromisso entre a precisão desejada e a quantidade aceitável de trabalho experimental.

A2.9 CONSTANTES ELÁSTICAS DO PENETRADOR

Para um ensaio de indentação com um penetrador de rigidez finita, tendo-se em conta que o módulo de elasticidade reduzido é definido pela eq. (A2.13), o módulo de elasticidade da amostra é determinado por:

$$E_s = (1 - \nu_s^2) \left(\frac{1}{E} - \frac{1 - \nu_{ind}^2}{E_{ind}} \right) \quad (A2.26)$$

O valor de $E_{s,a}$ é então influenciado pelas constantes elásticas do penetrador por duas vias:

- (i) a submissão elástica do penetrador influencia o erro em E_s , e
- (ii) um valor incorreto de E_{ind} , usado na eq. (A2.26), torna-se uma fonte de erro em E_s .

O caráter do primeiro tipo de erro pode ser visto na Fig. (A2.5 a), onde a razão dos valores calculados e verdadeiros do módulo de elasticidade para a amostra $E_{s,a} / E_{s,o}$, é plotada como uma função da razão dos valores aparente e verdadeiro do módulo composto E_a / E_o , para várias rigidezes relativas da amostra e do penetrador E_s / E_{ind} . Para um penetrador rígido, ($E_s / E_{ind} = 0$), o erro relativo na determinação de $E_{s,a}$ é o mesmo erro relativo de E_a . Se a rigidez da amostra não é negligenciável, o erro torna-se maior, mais para material com grande E_s comparado com E_{ind} , e para maiores valores de erro original do módulo reduzido. Na prática, se o erro do módulo reduzido, $\Delta E = E_a - E_o$, é conhecido, o valor correto $E_{s,o}$ para a amostra pode ser calculado utilizando a expressão:

$$E_{s,o} = E_{s,a} \cdot \frac{E_o E_{ind}'' - E_a}{E_a E_{ind}'' - E_o} \quad (A2.27)$$

onde:

$$E_{ind}'' = \frac{E_{ind}}{(1 - \nu_{ind}^2)} \quad (A2.28)$$

O segundo tipo de erro pode aparecer se os valores exatos das constantes elásticas do penetrador não são conhecidas, especialmente o módulo de elasticidade. Por exemplo, o valor de E para o diamante, dado na literatura, varia de 800 GPa à 1200 GPa. Mais ainda, o valor do penetrador depende da sua orientação cristalográfica. Este é o porque de ser frequentemente utilizado o valor $E_{ind} = 1000$ GPa. No caso do nosso equipamento, o valor utilizado é $E_i = 1141$ GPa e $\nu_i = 0,07$.

A influência de um valor incorreto E_{ind} pode ser visto na Fig. (A2.5 b), onde a razão dos valores calculados e verdadeiros do módulo de elasticidade da amostra, $E_{s,a} / E_{s,o}$, é plotada como uma função dos valores aparentes e real do módulo do penetrador, $E_{ind,a} / E_{ind,o}$, para várias rigidez relativas da amostra. Se o módulo da amostra é suficientemente baixo, comparado com o módulo do penetrador, mesmo um grande erro na estimativa de E_{ind} não influencia diretamente no cálculo de E_s . Entretanto, se $E_s / E_{ind} > 1/5$, este erro não pode ser negligenciado, sendo mais pronunciado se $E_{ind,a} < E_{ind,o}$. Neste caso, um grande valor de $E_{s,a}$ em relação à $E_{s,o}$ é obtido, enquanto que um valor superestimado do módulo do penetrador resulta em um menor valor de $E_{s,a}$.

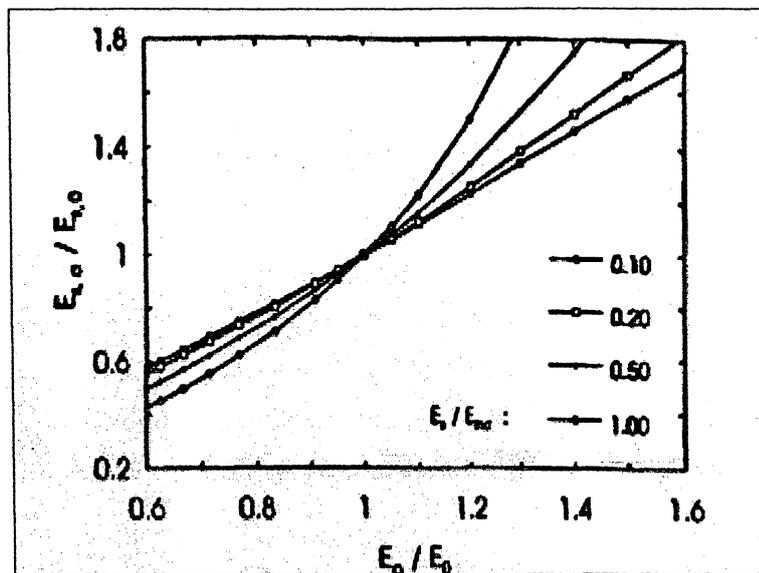


Fig. A2.5 a: Erro relativo do módulo de elasticidade em função do erro relativo do módulo reduzido.

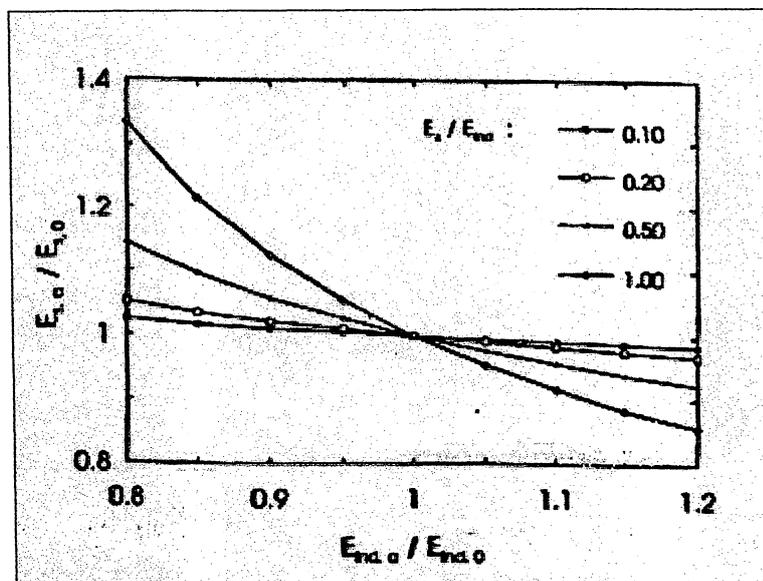


Fig. A2.5 b: Erro relativo do módulo de elasticidade em função do erro relativo do módulo de elasticidade do penetrador.

Quando o valor correto e original do módulo de elasticidade do penetrador é conhecido, o módulo de elasticidade da amostra correto pode ser obtido utilizando a fórmula:

$$E_{s,o} = E_{s,a} \cdot \frac{E_{ind,o} E_{ind}''' - E}{E_{ind,a} E_{ind}'' - E} \quad (A2.29)$$

onde E é o módulo reduzido.

Se o módulo de elasticidade da amostra é constante, estes dois tipos de erros não dependem da carga do penetrador ou da profundidade de penetração, as quais não necessitam ser verdadeiras para filmes finos sobre substratos com diferentes propriedades. A fim de minimizar a sua influência, é necessário apontar para o menor erro possível na determinação do módulo reduzido e do módulo do penetrador, especialmente se materiais com grandes valores de E são ensaiados.

A2.10 DISPERSÃO DAS MEDIDAS DAS PROPRIEDADES DA AMOSTRA

Há necessidade de um tratamento estatístico de dados. Esta aproximação é necessária não somente devido ao ruído no sistema de medida, mas também, devido à dispersão dos valores das propriedades da amostra, que, às vezes, podem ser bem grandes.

Algumas vezes, estas dispersões podem estar relacionadas a variações da espessura do filme e da força de adesão ao substrato com a posição escolhida para fazer as indentações, outras vezes, com a composição da amostra ser de materiais multi-fases, especialmente se são utilizadas pequenas cargas. Nestes casos, os ensaios individuais podem refletir as propriedades dos vários componentes da micro-estrutura, ou mesmo das diferentes orientações dos grãos individuais.

Estas considerações devem ser levadas em conta quando são planejados os experimentos; de outra forma, nossas conclusões sobre as propriedades, assim como sobre a influência das condições de tratamento da amostra, por exemplo, a temperatura de deposição dos filmes podem estar erradas. É necessário usar sempre um número suficientemente grande de indentações (particularmente quando um novo material é testado) para obter informações completas à respeito da homogeneidade das propriedades. Se é pesquisada a influência da composição da amostra ou do tratamento, é útil o uso de métodos estatísticos tais como, testes de hipóteses ou análise de variância.

Um arranjo conveniente de ensaios, por exemplo, com ordem aleatória da carga nominal, ou indentações individuais, podem ajudar a reduzir a influência das propriedades do material ou dar flutuações térmicas. Também a escolha da carga do penetrador e mesmo a sua forma é importante; penetradores esféricos, por exemplo, são menos propensos a trincar os materiais frágeis do que os pontiagudos.

APÊNDICE 3

TRABALHOS E RESUMOS PUBLICADOS

- [1] Odo, G. Y., Meucci, R. D. e Lepienski, C. M., “Variação das Propriedades Mecânicas de Vidros Alcalinos Causadas por Migração Iônica Utilizando Nanoindentação”, resumo, Anais do XIX ENFMC – Águas de Lindóia, 1996.
- [2] Meucci, R. D., Odo, G. Y. e Lepienski, C. M., “Efeitos Mecânicos Superficiais em Vidros Gerados pela Penetração de Íons de Prata”, resumo, Anais do XIX ENFMC – Águas de Lindóia, 1996.
- [3] Odo, G. Y., Nogueira, L. N. e Lepienski, C. M., “Tensão Mecânica Residual na Superfície de Vidros Gerada por Migração Iônica”, resumo, Anais do XX ENFMC, 1997.
- [4] Kuromoto, N. K., Odo, G. Y. e Lepienski, C. M., “Ensaio em Nanoscratch em Ligas $\text{CO}_x\text{Fe}_{1-x}$ Eletrodepositadas”, resumo, Anais do XX ENFMC, 1997.
- [5] Odo, G. Y., Nogueira, L. N. e Lepienski, C. M., “Comportamento Superficial de Vidros Submetidos à Migração Iônica Utilizando Técnicas de Nanoindentação e de Micropenetração com Pontas de Diamante”, trabalho completo, Anais do XLII Congresso Brasileiro de Cerâmica, Poços de Caldas, 1998.
- [6] Lourenço, A., Odo, G. Y., Lepienski, C. M. e Gorenstein, A., “Propriedades Mecânicas de Filmes Finos Amorfo e Policristalino de Óxido de Vanádio”, resumo, Anais do XXI ENFMC – Caxambu, 1998.
- [7] Odo, G. Y., Kuromoto, N. K. e Lepienski, C. M., “Mecanismos de Diminuição de Resistência Mecânica de Vidros Devido à Ação de Alta Tensão em Corrente Contínua por Longos Períodos”, trabalho completo, Anais do VI SEMEL – Curitiba, 1998.
- [8] Lourenço, A., Arruda, A. C. F., Odo, G. Y. e Lepienski, C. M., “Óxido de Vanádio na Forma de Filme Fino: Propriedades Nanomecânicas e Correlação com Medidas de Tensão Mecânica Geradas pela Intercalação de Íons de Lítio”, trabalho completo, Anais do VI SEMEL – Curitiba, 1998.

- [9] Marques, F. C., Lacerda, R. G., Odo, G. Y. e Lepienski, C. M., "On the Hardness of a-C:H Films Prepared by Methane Plasma Decomposition", *Thin Solid Films*, vol. 332, pp. 113-117, 1998.
- [10] Odo, G. Y., Nogueira, L. N. e Lepienski, C. M., "Ionic Migration Effects on the Mechanical Properties of Glas Surfaces", *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 247, pp. 232-236, 1999.
- [11] Odo, G. Y. e Lepienski, C. M., "Obtenção de Propriedades Mecânicas Através de Curvas de Carga e de Descarregamento Geradas por um Nanoindentador", resumo, *Anais do XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada – São Lourenço*, 2001.
- [12] Prado, R. J., Fantini, M. C. A., Pereyra, I., Odo, G. Y. e Lepienski, C. M., "Structural and Morphological Investigation of Amorphous Hydrogenated Silicon Carbide", aceito para publicação no *J. Appl. Cryst.* (2001)

APÊNDICE 4

TRABALHOS FUTUROS

Ficam registradas neste apêndice, algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros, relacionados com os assuntos tratados nesta tese:

1. Aplicação do método da rigidez em superfícies com rugosidade, como, por exemplo, os diversos tipos de tratamento de nitretação por plasma em titânio.
2. Desenvolvimento de modelos para cálculo da dureza e do módulo de elasticidade para filmes finos e substratos (filmes duros em substratos moles, e filmes moles em substratos duros).
3. Estudo do fenômeno do empilhamento e de afundamento em materiais com o novo método.
4. Estudos da plasticidade e do índice de Meyer com o novo método.
5. Desenvolvimento de estudos de dureza e módulo de elasticidade de diversos materiais com o método do trabalho e suas variantes.
6. Caracterização das trincas produzidas durante a nanoindentação através da análise do diagrama de carga-penetração pelo método da rigidez.
7. Estudo de trincas induzidas em superfícies modificadas por migração iônica em nanoindentação.