



AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS POR MEIO DA TÉCNICA DE
INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA DE REVESTIMENTOS DE CARBONO AMORFO
SOBRE AÇO.

Leonardo Manhães Malheiro

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Rio de Janeiro

Julho/2012

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS POR MEIO DA TÉCNICA DE
INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA DE REVESTIMENTOS DE CARBONO AMORFO
SOBRE AÇO.

Leonardo Manhães Malheiro

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Examinada por:

Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr., D.Sc.

Emanuel Santos Jr., D.Sc.

Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO de 2012

Malheiro, Leonardo Manhães

Avaliação de Propriedades Mecânicas por Meio da Técnica de Indentação Instrumentada de Revestimentos de Carbono Amorfo sobre Aço / Leonardo Manhães Malheiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2012.

VI, 41p.: Il.; 29,7 cm.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 40-41.

1. Filmes de carbono amorfo tipo diamante 2. Indentação Instrumentada 3. Dureza 4. Módulo Elástico 5. Carga crítica à fratura. I. Camargo Jr., Sérgio Álvaro de Souza. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Avaliação de propriedades mecânicas por meio da técnica de indentação instrumentada de revestimentos de carbono amorfo sobre aço.

Dedico este trabalho à minha mãe Ana, meu exemplo de amor, ao meu pai Antonio, exemplo de garra, à minha querida irmã, Ana Carolina, e a minha namorada Fabiana. Todos responsáveis pelo meu sucesso e felicidade.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

Avaliação de propriedades mecânicas por meio da técnica de indentação instrumentada de revestimentos de carbono amorfo sobre aço.

Leonardo Manhães Malheiro

Julho/2012

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Curso: Engenharia de Materiais.

A indentação instrumentada é uma técnica largamente empregada para a determinação das propriedades mecânicas de filmes e recobrimentos. Estas propriedades, no entanto, podem depender de diversos fatores não só relacionados aos parâmetros de deposição utilizados na produção dos recobrimentos, mas também aos parâmetros adotados nos ensaios de indentação. Poucos trabalhos na literatura abordam a caracterização mecânica de filmes de DLC em substratos de aço usando como gases precursores o gás acetileno e silano, este último com teor variável. Em menor número ainda são os trabalhos que avaliam a influência da ponta de indentação utilizada e a carga máxima aplicada ao sistema filme/substrato nas condições citadas. A proposta deste trabalho, portanto, é contribuir com a redução dessa lacuna de informações sobre os filmes de DLC. Foram depositados, pela técnica rf-PECVD e em substratos de aço AISI 1020, filmes DLC a partir do gás acetileno com 5%, 10% e 30% de gás silano misturado, usando tensão de autopolarização de 1.000V e tempo de deposição de 60 minutos. Também foi realizada uma deposição com gás acetileno puro, usando 800V por 90 minutos. Para esta última condição, foi obtida a maior espessura de filme e os maiores valores de dureza e carga crítica à fratura. Tal filme revelou, inclusive, valores de dureza seis vezes maiores que a dureza do substrato em questão. A influência das pontas Berkovich, canto de cubo e Vickers, nos ensaios de nano e microindentação, assim como a variação da carga máxima aplicada no intervalo de 4 a 1.500mN também foram estudadas neste trabalho.

Palavras-chave: Filmes de DLC, Indentação Instrumentada, Dureza, Módulo Elástico, Carga Crítica à Fratura.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

Evaluation of mechanical properties by instrumented indentation testing of amorphous carbon films on steel

Leonardo Manhães Malheiro

July/2012

Advisor: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Course: Materials Engineering

Instrumented indentation is a technique widely used for determining the mechanical properties of films and coatings. These properties, however, depend on several factors related not only to the deposition parameters used in the production of coatings, but also the parameters adopted in indentation tests. Few studies in the literature report the mechanical characterization of DLC films on steel substrates using as precursor gases acetylene with a variable content of silane. Even fewer are the studies that evaluate the influence of the indenter tip used and the maximum load applied to the system film/substrate under the described conditions. Therefore the purpose of this study is to contribute in reducing this gap of information about the DLC films. DLC films were deposited by the rf-PECVD technique on AISI 1020 steel substrates, using the acetylene gas mixed with 5%, 10% and 30% of silane gas, self-bias voltage of 1.000V and 60 minutes of deposition time. It was also performed a deposition with pure acetylene gas, using 800V for 90 minutes. For this last condition, it was obtained the thickest and hardest film values and the highest critical load of fracture. This film has even shown hardness six times greater than the substrate. The influence of the Berkovich, cube corner and Vickers tips in nano and microindentation tests, as well as the variation of the maximum load applied in the range 4-1500mN, were also evaluated in this work.

Keywords: DLC films, Instrumented Indentation, Hardness, Elastic Modulus, Critical Load of Fracture

Sumário

I – Introdução	1
1.1 Objetivo e desenvolvimento do trabalho	3
II - Revisão Bibliográfica	4
2.1 Filmes de carbono amorfo	4
2.2 Princípios dos testes de indentação	7
2.2.1 Conceito de indentação instrumentada	7
2.2.2 Determinação da rigidez e da área de contato	9
2.2.3 Determinação da dureza e módulo elástico	11
2.3 Dureza e módulo elástico de filmes de DLC	13
III - Procedimentos Experimentais	16
3.1 Preparação do substrato	16
3.2 Deposição e parâmetros de deposição	16
3.3 Ensaio mecânico	18
3.3.1 Nanoindentador	18
3.3.2 Microindentador	19
3.3.3 Tipos de ponta e suas características	20
IV – Resultados e discussões	22
4.1 Avaliação de propriedades mecânicas por nanoindentação	22
4.2 Avaliação de propriedades mecânicas por microindentação	31
4.3 Avaliação de fenômenos de fratura	34
V - Considerações Finais	38
VI - Referências Bibliográficas	40

I – Introdução

A intensificação nas pesquisas em recobrimentos protetores será, certamente, um ponto-chave para a evolução da engenharia nas próximas décadas. Agregar funcionalidades a um substrato, maximizar a durabilidade de componentes, aumentar a eficiência energética de sistemas e até mesmo contribuições de cunho ambiental, como a redução de rejeitos poluentes, são as principais vantagens proporcionadas por essa área da Engenharia de Materiais.

Dentre os diversos tipos de recobrimentos já desenvolvidos até hoje, os filmes de carbono amorfo tipo diamante, em inglês DLC – “diamond like carbon”, se destacam por suas extraordinárias propriedades como baixo coeficiente de atrito, alta dureza, alto módulo elástico, inércia química, resistência à corrosão, excelente resistência ao desgaste, além de apresentarem também boas propriedades elétricas e ópticas.

Com essas notáveis características, a aplicabilidade dos revestimentos de DLC abrange inúmeras áreas da indústria, tais como eletrônica, automotiva, aeroespacial, engenharia biomédica, petrolífera e de desenvolvimento de ferramentas. Seu emprego, inclusive, já se faz presente em inúmeros objetos do cotidiano das pessoas como em óculos escuros, lâminas de barbear, ferramentas de corte, biocomponentes (implantes e stents, p.ex.) e dentro de motores de combustão interna. Há de se ressaltar, igualmente, a potencial aplicabilidade de filmes de DLC na solução de barreiras tecnológicas emergentes dos novos desafios da engenharia para esse século, como a exploração de petróleo na camada do pré-sal, por exemplo.

As propriedades estruturais, tribológicas e mecânicas de filmes de carbono amorfo (a-C), ou de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), variam de acordo com a técnica e parâmetros de deposição. Processos de decomposição de gases hidrocarbonetos por PECVD (deposição química na fase vapor assistida por plasma),

misturados ou não com outros gases, são os mais utilizados para obtenção de filmes de (a:C-H). Contudo, as propriedades citadas também dependem de outros parâmetros tais como pressão na câmara de deposição, tensão de autopolarização e tempo de deposição. A variação desses parâmetros é objeto de estudos e experimentos que visam melhorar as propriedades de tais filmes e solucionar algumas de suas limitações como a adesão ao substrato e estabilidade térmica a altas temperaturas, por exemplo.

A caracterização de propriedades mecânicas de filmes (a-C:H), em especial a dureza, módulo elástico e carga crítica à fratura, é comumente avaliada pela técnica de indentação instrumentada, que dispensa a análise visual da impressão residual e pode inclusive avaliar propriedades em escala nano. Contudo, a influência dos parâmetros de deposição citados acima e os efeitos dos parâmetros adotados nos testes de indentação instrumentada, como a influência da ponta e a carga máxima utilizada, ainda carecem de maiores estudos.

Esse trabalho visa, portanto, contribuir na investigação das relações existentes entre os diferentes parâmetros de indentação adotados (em particular, a influência das pontas Berkovich, canto de cubo e Vickers, além da carga máxima utilizada), com os valores obtidos de dureza, módulo elástico e carga crítica à fratura para filmes de DLC elaborados por diferentes parâmetros de deposição (em especial, variando-se a porcentagem de gás silano misturado ao gás acetileno como gases precursores).

1.1 Objetivo e desenvolvimento do trabalho

Comparar valores de módulo elástico, dureza e carga crítica à fratura em filmes de carbono amorfo do tipo diamante depositados sobre substratos de aço AISI 1020, obtidos por diferentes parâmetros de deposição, avaliando o efeito dos parâmetros adotados nos testes de indentação instrumentada.

Para tal objetivo, serão apresentados, inicialmente, conceitos e propriedades fundamentais de filmes DLC. O mecanismo e a fundamentação teórica que permite obtermos valores de dureza, módulo elástico e carga crítica à fratura de experimentos típicos de indentação instrumentada também serão estudados no segundo capítulo. Os procedimentos experimentais serão detalhados no terceiro capítulo, e no capítulo quatro os resultados obtidos serão apresentados e discutidos. Por fim, o capítulo cinco abordará as conclusões gerais sobre o trabalho.

II - Revisão Bibliográfica

2.1 Filmes de carbono amorfo

A configuração eletrônica do átomo de carbono parece, em princípio, ser contraditória com o fato de o mesmo ser tetravalente. Por apresentar a configuração eletrônica no estado fundamental, $1s^2, 2s^2, 2p^2$, seria razoável esperar que o mesmo fosse bivalente, devido à presença de apenas dois elétrons desemparelhados aptos a realizarem ligações. Todavia, tal contrassenso só foi explicado pelo desenvolvimento da teoria das hibridizações (ou hibridações).

A teoria das hibridizações, proposta por Linus Pauling, mostra que as hibridizações formadas pelos átomos de carbono são constituídas por combinações lineares das funções de onda dos átomos isolados (s, p_x, p_y, p_z), em direções bem determinadas. Dessa forma, o carbono pode se hibridizar de três maneiras distintas, conhecidas como: sp^3, sp^2, sp , onde cada uma é responsável por uma geometria molecular diferente.

A hibridização sp^3 é constituída por 4 ligações covalentes, sendo uma combinação linear dos estados s, p_x, p_y e p_z , possuindo simetria tetragonal com ângulo de 109° entre cada ligação. Neste estado de hibridização, cada átomo de carbono está ligado a outros quatro elementos e cada ligação é denominada de sigma (σ).

Na condição de hibridização sp^2 existe uma combinação linear dos estados s, p_x, p_y que confere 3 ligações σ no plano, com ângulos de 120° entre cada ligação. Ocorre ainda a formação de um estado π (orbital p_z) perpendicular ao plano formado pelas ligações σ , conferindo assim uma geometria molecular trigonal plana. Por fim, na hibridização sp existem duas ligações σ formadas por combinações lineares de

estados s , p_x e duas ligações π formadas pelos estados p_y e p_z . A geometria molecular resultante é linear. A figura 1 ilustra a distribuição espacial dos orbitais, conforme o tipo de hibridização realizada.

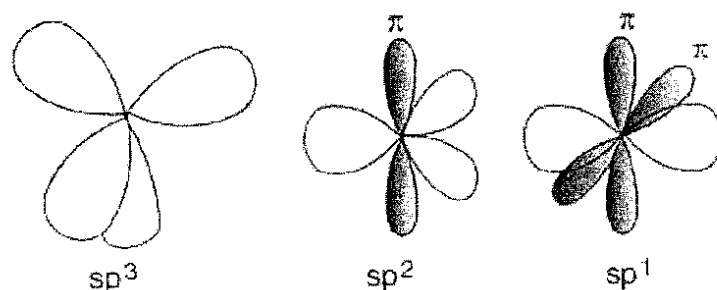


Figura 1: Esquema dos três tipos de hibridizações possíveis para o carbono. [1]

Os diferentes estados de hibridização assumidos pelo átomo de carbono conferem a este elemento a capacidade de formar substâncias com diferentes configurações moleculares. A esta característica é dado o nome de alotropia e explica a ocorrência das diversas formas cristalina do carbono, que inclui o grafite, o diamante e a família dos fulerenos. O grafite é formado por planos paralelos de anéis com 6 átomos de carbono com ligações sp^2 ; apresenta excelentes propriedades de lubrificação. No diamante, os átomos de carbono estão ligados somente com ligações sp^3 na forma tetraédrica. Os fulerenos, por sua vez, são formas moleculares de carbono puro com uma rede finita e uma estrutura não planar.

O carbono, entretanto, também pode ser encontrado em formas amorfas, que são estruturas que não apresentam ordenação espacial de longo alcance de seus constituintes (átomos, íons ou moléculas) [2]. Existe um amplo conjunto de estruturas de carbono amorfo (a-C), que possuem características tão mais próximas ao diamante ou grafite quanto maior for o teor de hibridização sp^3 ou sp^2 , respectivamente, presente em sua estrutura.

Entre o conjunto de carbonos amorfos, existe um importante grupo que se caracteriza por ter propriedades físicas semelhantes às do diamante cristalino. Este

grupo apresenta notáveis características, tais como: alta dureza, baixo coeficiente de atrito, baixa taxa de desgaste, boa resistência à corrosão, inércia química, entre outras. Devido a essas excelentes propriedades esse conjunto de carbonos amorfos recebem o nome de “diamond-like-carbon” ou DLC.

Os métodos de deposição e de crescimento de filmes de DLC assim como suas propriedades foram descritos em artigos por Robertson[1]. As técnicas mais utilizadas se dividem em dois grandes grupos:

- Deposição física na fase vapor (PVD), como os métodos de sputtering, feixe de íons e evaporação assistida por Laser.

- Deposição química na fase vapor (CVD), como os métodos ECR-CVD (ressonância eletrônica ciclotrônica) e rf-PECVD (deposição química estimulada por plasma de radiofrequência), sendo esta última a técnica adotada neste trabalho.

Uma vez que para obtenção de filmes de DLC por rf-PECVD é comum o uso de gases hidrocarbonetos, então o elemento introduzido, em maior ou menor concentração, será o hidrogênio. Dessa forma, por conterem uma parte significativa de ligações sp^3 , sp^2 e átomos de hidrogênio, tais filmes podem ser classificados em três grupos:

- Amorfos hidrogenados (a-C:H), contendo menos de 50% de ligações sp^3 com certa porcentagem de hidrogênio.

- Amorfos tetraédricos não hidrogenados (ta-C), contendo alta porcentagem de ligações sp^3 (>70%) e um teor mínimo de hidrogênio.

- Amorfos tetraédricos hidrogenados (ta-C:H), contendo menos do que 70% de ligações sp^3 e certa porcentagem de hidrogênio.

As diferentes estruturas assim obtidas podem ser sintetizadas no diagrama ternário apresentado na figura 2:

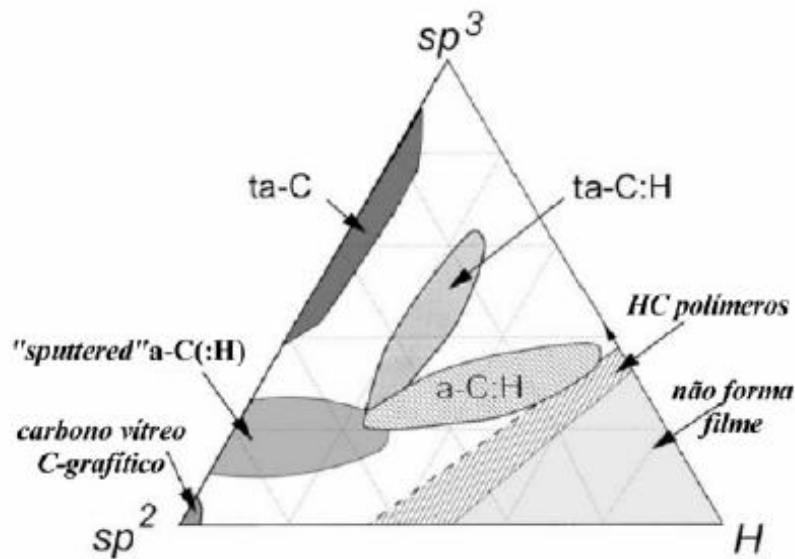


Figura 2: Diagrama ternário para o carbono amorfo. [3]

Se introduzirmos a variável concentração de elementos que não o carbono nem o hidrogênio então a gama de propriedades das estruturas que podem ser obtidas é significativamente aumentada. A maior parte das modificações de filmes DLC visa reduzir a tensão interna, com incorporação de nitrogênio, silício e metais.

2.2 Princípios dos testes de indentação

2.2.1 Conceito de indentação instrumentada

Indentação instrumentada é uma técnica que consiste em penetrar uma ponta de diamante no material, controlando e registrando a carga e a profundidade de penetração. Os dados obtidos são colocados num gráfico “força aplicada versus deslocamento” (medido a partir da superfície do material), o qual descreve uma curva denominada curva carga-descarga. Essas curvas fornecem informações sobre um determinado ensaio, a ocorrência ou não de eventos de fratura e, principalmente, permite a aferição dos valores de dureza e módulo elástico da amostra, caracterizando assim o material quanto as suas propriedades mecânicas.

Tal caracterização pode se dar em diferentes níveis de escala, com a aplicação de cargas desde a ordem de $10^2 N$ até alguns poucos millinewtons. Quando trabalhamos com materiais com superfícies modificadas, filmes finos ou revestimentos,

é comum o interesse em medir propriedades elásticas e plásticas em escala de força ou profundidade muito pequena. Nesses casos um equipamento denominado nanoindentador é o mais adequado. Entretanto, quando cargas tipicamente superiores a 100mN desejam ser aplicadas, pode-se usar um equipamento que compartilha do mesmo princípio, porém em uma escala maior: o microindentador.

Conforme ilustrado na figura 3, a superfície de um material é penetrada com uma ponta carregada com uma força P , com o indentador dirigido para dentro do material, resultando numa profundidade de penetração h . Nessa profundidade ocorrem tanto deformações elásticas (reversíveis) quanto plásticas (permanentes). Após a retirada total da carga aplicada, a deformação elástica é recuperada, enquanto que ainda permanece no material a deformação residual.

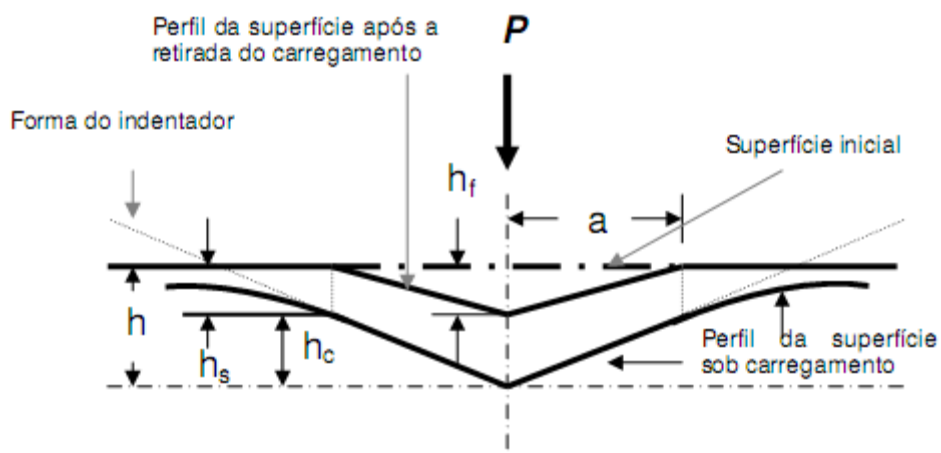


Figura 3: Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade de contato. Os parâmetros estão descritos no decorrer do texto. [4]

Na figura 3, h é a profundidade máxima alcançada durante a penetração sendo igual à soma de h_s e de h_c , esta última é denominada profundidade de contato, definida como o intervalo de profundidade no qual a ponta do indutor esteve em contato direto com o material. Ainda na mesma figura, h_f é a profundidade deixada pela deformação plástica do penetrador.

Os valores de módulo elástico e dureza são obtidos após um ciclo completo de

aplicação e alívio de carga. Durante a indentação, a carga P e a profundidade de penetração h são então registradas em função do tempo, de modo a fornecer o gráfico carga-profundidade, mostrado esquematicamente na figura 4.

Quando a carga aplicada é máxima (P_{\max}), a profundidade de indentação aumenta até um valor máximo h_{\max} (curva de carregamento). À medida que a carga vai sendo retirada, uma curva é registrada até o final do descarregamento. A profundidade final não será zero, o que seria típico de um material com comportamento 100% elástico, mas algum valor finito h_f , devido à deformação plástica do material durante a indentação.

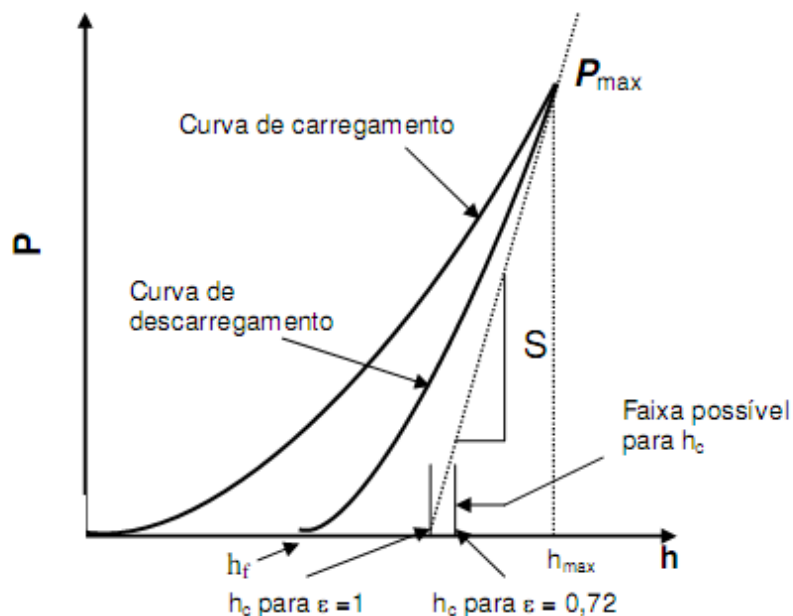


Figura 4: Representação esquemática da curva típica de carga (P) versus profundidade de penetração (h), e as interpretações gráficas. A grandeza S indica a rigidez de contato. [4]

2.2.2 Determinação da rigidez e da área de contato

A formulação teórica, utilizada neste trabalho, para o cálculo de módulo elástico (E) e dureza (H) de filmes finos a partir de curvas de indentação está estabelecida nos trabalhos de Oliver e Pharr [5,6,7]. Para determinar o módulo elástico e a dureza num ciclo completo de penetração, é necessário calcular

inicialmente um parâmetro essencial denominado rigidez do contato (S), fundamental também na determinação de outro parâmetro importante: a área de contato projetada (A).

Primeiramente, verifica-se que os dados da curva de descarga podem ser modelados por meio de uma relação na forma de lei de potência:

$$P = B(h - h_f)^m$$

onde P é a carga aplicada, h é a profundidade de carregamento, B e m são parâmetros empiricamente determinados pelo ajuste da curva e h_f é a deformação residual causada pela indentação, aferida diretamente da curva mostrada na figura 4.

A rigidez de contato (S) é então calculada pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima, isto é, onde $h = h_{máx}$:

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h_{máx}} = Bm(h - h_f)^{m-1}$$

A profundidade de contato h_c , definida anteriormente, é determinada usando a relação:

$$h_c = h_{máx} - \varepsilon \frac{P}{S}$$

onde ε é uma constante que depende da geometria do penetrador. Assume o valor unitário para penetrador de ponta plana, 0,75 e 0,72 para um parabolóide e para um penetrador cônico, respectivamente. Entretanto, observações empíricas e estudos analíticos recentes [8,9] recomendam o valor de 0,75, e esse inclusive já é reconhecido como o valor-padrão para ensaios utilizando pontas piramidais.

A área de contato projetada A é calculada avaliando uma função de área

determinada pela profundidade de contato h_c , isto é:

$$A = f(h_c)$$

onde $f(h_c)$ é expressa em função de parâmetros geométricos da ponta utilizada.

2.2.3 Determinação da dureza e módulo elástico

O conceito de dureza, apesar de não possuir uma definição absoluta, é considerado como sendo uma medida da resistência do material à deformação plástica [10]. Assim como o módulo elástico, a dureza não é uma grandeza de valor intrínseco ao material, sua quantificação depende fortemente de diversos parâmetros do ensaio adotado.

Genericamente, o valor de dureza (H) é calculado pela razão entre a carga máxima aplicada (P_{\max}) e um parâmetro de área (A), como mostrado na fórmula abaixo:

$$H = \frac{P_{\max}}{A}$$

O método mais usual para medição da dureza de um dado material consiste em realizar uma penetração a uma determinada carga, aliviar o carregamento após um curto período de tempo, e por fim, analisar a superfície indentada, em específico o tamanho da impressão residual, por meio de microscopia ótica. No caso da medição de dureza Vickers pela forma tradicional, por exemplo, o parâmetro de área é obtido em função da média do comprimento das diagonais da impressão residual.

Por outro lado, quando se utiliza a técnica de indentação instrumentada, o parâmetro de área (A) é a própria área de contato projetada, que por sua vez é função da profundidade de contato h_c .

Conforme será visto na próxima seção, existem diversos tipos de penetradores,

e para cada um deles haverá uma função de área projetada A . Em nanoindentação, por exemplo, um dos penetradores mais utilizados na determinação das propriedades elásticas e plásticas de filmes finos é o Berkovich, para o qual temos a fórmula de dureza dada por [7]:

$$H = \frac{P_{\max}}{24,5h_c^2}$$

Ressalta-se, entretanto, que o valor de dureza, utilizando a definição acima, poderá ser diferente do valor obtido mediante a definição mais convencional, na qual a área é determinada pela medida direta do tamanho da impressão residual. Isso é especialmente verdade em materiais que apresentam baixos valores de E/H . [11]

Para o cálculo do módulo elástico, a partir do teste de indentação instrumentada, deve-se considerar que o início da curva de descarga apresenta comportamento elástico, mesmo para materiais que exibem deformação plástica durante o carregamento. De acordo com trabalhos de Sneddon [12], a inclinação da parte inicial da curva de descarga fornece o valor de um parâmetro chamado módulo elástico reduzido (E_r), o qual inclui os efeitos de deformação plástica de penetradores não rígidos, e é expresso pela fórmula abaixo [7]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S_{\max}}{2\beta\sqrt{A}}$$

onde (β) é uma constante que depende da geometria do penetrador, (S_{\max}) é a rigidez de contato e (A) é a área de contato projetada (ambos definidos na seção anterior).

Uma vez calculado o parâmetro (E_r), o módulo elástico do material indentado (E) é obtido pela fórmula [12]:

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

onde E_i e ν_i são o módulo elástico e a razão de Poisson do material do indentador e ν é a razão de Poisson do material penetrado.

Apesar de parecer um contrassenso que seja conhecido previamente o valor da razão de Poisson do material que está sendo avaliado, estudos [7] mostram que mesmo tomando uma estimativa grosseira como $\nu = 0,25 \pm 0,1$, o erro provocado é de aproximadamente 5% para a maioria dos materiais.

Uma observação importante a ser considerada, quando da utilização da técnica de indentação instrumentada em filmes finos, é que haverá nas medidas de módulo elástico e dureza uma forte influência do substrato se a profundidade de indentação passar de certo limiar em relação à espessura do filme. Valores reais de módulo elástico e dureza do filme podem ser obtidos se a profundidade de penetração da ponta não ultrapassar 5% e 10%, respectivamente, da espessura do mesmo [7,10]. Entretanto, embora esse limite nem sempre seja respeitado, para profundidades não tão significativamente maiores os valores obtidos para o sistema filme/substrato dão uma boa aproximação dos valores reais de módulo elástico e dureza do filme em si.

2.3 – Dureza e módulo elástico de filmes de DLC

Antes de comparar valores de dureza e módulo elástico de filmes de DLC é de extrema importância ter em mente que tais valores dependem fortemente de um vasto conjunto de fatores. Entre eles estão a preparação superficial do substrato, a promoção ou não de camadas intermediárias, a composição dos gases precursores, a tensão de autopolarização utilizada, a pressão de dentro da câmara, a espessura do filme obtido, entre outros.

Além dos parâmetros de deposição citados acima, deve-se sempre considerar a influência do substrato nos valores obtidos. Conforme dito anteriormente, valores considerados próprios do filme são medidos em profundidades que não ultrapassem, aproximadamente, 10% da espessura total do filme, o que por vezes não é o caso.

Outro aspecto a ser verificado é sob quais condições o teste foi realizado. A ponta utilizada, a carga máxima aplicada, a taxa de carregamento, o tempo de permanência na carga máxima, a força de contato (offset) para reconhecer a superfície, a definição do ponto de contato, entre outros detalhes de calibração, podem fazer muita diferença nos resultados obtidos.

No trabalho de SANTOS [13], filmes de DLC depositados em plasma de metano foram depositados, por PECVD, em substratos de liga alumínio-silício, com e sem nitretação prévia em sua superfície, utilizando tensão de 800V por 2 horas e com pressão interna na câmara de 2Pa. Os ensaios mecânicos foram realizados por nanoindentação, ponta Berkovich, com cargas de 7 a 50mN. Valores de dureza foram obtidos na faixa de 10 a 16GPa, e módulo elástico na faixa de 100 a 120GPa.

Em BRENES [14], foi utilizado substrato de aço AISI 4340, com tratamentos superficiais de nitretação a plasma e deposição de uma intercamada de a-Si:H, nessa ordem, e por fim foram depositados por PECVD filmes de DLC e DLC-Si a partir de plasma de metano e metano + SiH_4 , respectivamente, utilizando tensão de 800V, pressão interna de 2Pa e por 2 horas. Os ensaios mecânicos também foram realizados por nanoindentação, ponta Berkovich e cargas de 7 a 50mN. Os resultados de dureza para o filme de DLC ficaram na faixa de 18 a 21GPa, enquanto para o DLC-Si ficaram na faixa de 12 a 16GPa. Para o módulo elástico, ambos os filmes apresentaram valores entre 140 e 160GPa.

Em outro interessante trabalho, MICHÉL [4], elaborou 36 deposições em substratos de silício utilizando os gases metano, 1-buteno e 1,3-butadieno, com pressões de 2 e 8Pa, e tensões de autopolarização de -60V, -120V, -200V, -250V, -370V e -400V. O autor avaliou as propriedades mecânicas de tais filmes por meio de nanoindentação utilizando a ponta Berkovich e cargas de até 400mN. Foram obtidos filmes com dureza mínima de 2,3GPa – utilizando o gás 1,3 butadieno, 8Pa e -60V, e dureza máxima de 22,1GPa – utilizando o gás 1-buteno, 2Pa e -250V. Quanto ao

módulo elástico os valores variaram desde 39,9GPa – para o gás 1-buteno, 8Pa e - 60V, até 186,4GPa para o mesmo filme que apresentou dureza máxima.

Em CHARITIDIS [15] o autor faz uma ampla revisão sobre propriedades mecânicas e tribológicas, em escala nano, de diversos tipos de filmes de DLC. O autor constata uma dependência linear entre a dureza e módulo elástico dos filmes com suas frações de ligações sp^3 e densidades, sendo o módulo elástico mais sensível a esta última, e relata valores típicos de dureza na ordem de 18GPa e de módulo elástico na ordem de 115GPa para filmes a-C:H depositados por PECVD.

De forma a minimizar a dispersão de valores obtidos quando diferentes equipamentos de indentação instrumentada são utilizados, CABIBBO [16] em seu trabalho propõe um método único de calibração e ensaio para toda e qualquer marca comercial de equipamento. O autor realizou ensaios de indentação instrumentada numa larga faixa de cargas (100 μ N à 100mN), utilizando penetradores dos tipos Berkovich, canto de cubo e esférico, em substratos de policarbonato, quartzo e safira, e em 6 marcas comerciais de equipamentos de nanoindentação, seguindo os procedimentos descritos em seus manuais e também seguindo um procedimento por ele proposto. O resultado apresentado mostra que o procedimento adotado pelo autor reduz significativamente a dispersão de valores obtidos por diferentes equipamentos.

III - Procedimentos Experimentais

3.1 Preparação do substrato

O substrato usado neste trabalho foi o aço AISI 1020. A composição química nominal e a fornecida pelo fabricante encontram-se na Tabela 1. Diversas amostras em formato de disco com dimensões de $41 \pm 0,02$ mm de diâmetro e 7,9mm de espessura foram obtidas através de usinagem em torno mecânico.

Tabela 1: Composição química do aço usado como substrato.

	C	Mn	Si	P	S
Nominal (AISI)	0,18 – 0,23	0,3-0,6	0,22	0,04(Max)	0,05(Max)
Fabricante	0,21	0,52	0,177	0,031	0,02

Os discos foram polidos em lixas d'água de carbetto de silício nas granulometrias de 100, 200, 320, 400, 500, 600 e 1200 mesh e sofreram polimento mecânico em pasta de diamante nas granulometrias de 3 e $1 \mu\text{m}$, respectivamente nessa ordem.

Antes da introdução da amostra dentro da câmara de deposição, foi realizada limpeza da superfície por ultrassom durante um período de 15 minutos, estando a mesma imersa inclinada (com auxílio de um suporte) em solução de álcool isopropílico. Posteriormente, foi realizada a secagem por meio de ar comprimido.

3.2 Deposição e parâmetros de deposição

Terminada a preparação do substrato, a amostra foi colocada no interior da câmara, sobre o catodo. Antes da deposição, o sistema de geração de vácuo atuou por 16 horas. A pressão na câmara durante todas as etapas subsequentes se manteve em aproximadamente 2Pa.

Ressalta-se, contudo, que previamente a realização do vácuo foi colocada uma máscara de vidro em cima de uma pequena área de cada substrato para que, após o término da deposição, fosse possível avaliar a espessura dos filmes produzidos pelo

degrau exibido na amostra, quando da retirada da máscara. A medição da espessura foi realizada por meio de perfilometria.

Os filmes DLC obtidos foram depositados por meio da técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma com rádio frequência (rf-PECVD). O equipamento utilizado neste trabalho, disponível no Laboratório de Recobrimentos COPPE/UFRJ, permite, inclusive, trabalhar com diferentes gases precursores, sejam eles puros ou misturados. Tal característica representa uma grande vantagem, pois permite a obtenção de filmes DLC com outros elementos, além de carbono e hidrogênio, incorporados aos filmes, modificando suas estruturas e assim suas propriedades. Um esquema do equipamento de deposição utilizado, com seus principais componentes, encontra-se na figura 5.

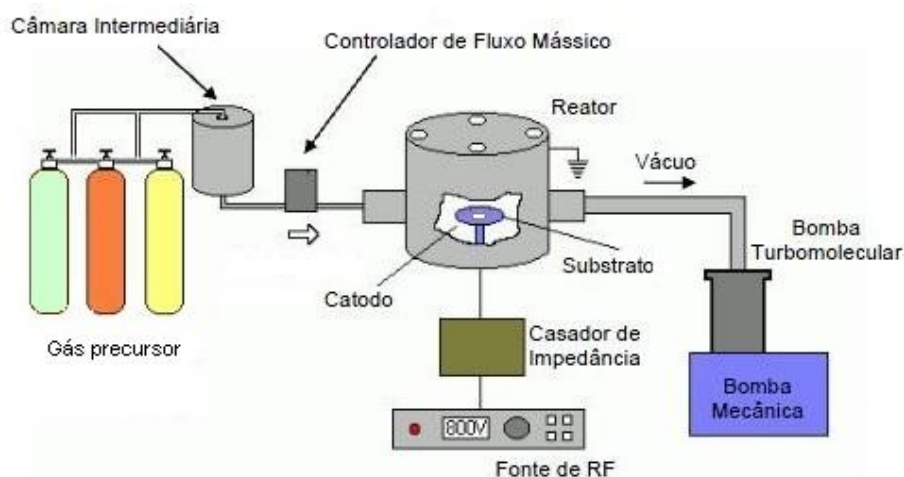


Figura 5: Ilustração do sistema rf-PECVD utilizado na produção dos filmes de carbono amorfo

Todas as deposições foram realizadas em três etapas consecutivas, a saber:

- Sputtering com plasma de argônio (Ar),
- Deposição de uma fina camada (dezenas ou centenas de nanômetros) de silício amorfo através de plasma de silano (SiH_4).
- Deposição do filme DLC propriamente dito, a partir de um plasma composto por gás acetileno (C_2H_2) puro ou, por vezes, misturado com silano.

Assim, foram elaboradas 4 deposições distintas, cujos parâmetros estão resumidos na tabela 2.

Tabela 2: Diferentes parâmetros de deposição adotados

	Composição	Tensão de autopolarização	Tempo de deposição
Amostra 1	C_2H_2	800V	90 min
Amostra 2	$C_2H_2 + 5\% SiH_4$	1000V	60 min
Amostra 3	$C_2H_2 + 10\% SiH_4$	1000V	53 min
Amostra 4	$C_2H_2 + 30\% SiH_4$	1000V	60 min

3.3 Ensaios mecânicos

3.3.1 Nanoindentador

O ensaio mecânico de dureza, módulo elástico e carga crítica à fratura, pela técnica de nanoindentação, foi realizado por meio do nanoindentador Agilent Nano-G200. Em cada ensaio foram feitos oito ciclos de indentação, compreendendo carregamento e descarregamento de 90% da carga máxima atingida em cada ciclo. As pontas utilizadas neste ensaio foram a Berkovich e a canto de cubo.

As cargas máximas dos ciclos obedeceram a uma progressão geométrica de ordem 2, começando pelo valor de 3,91mN (1º ciclo) até 500mN (8º ciclo), que é a carga máxima permitida pelo referido aparelho. O tempo de carregamento foi de 15 segundos; depois, a carga máxima permaneceu constante por 10 segundos, e, em seguida, ocorreu o descarregamento de 90% desta, levando também 15 segundos. O material de referência utilizado na calibração dos resultados foi o quartzo.

De forma a analisar a dispersão dos resultados, para cada amostra foram realizados 32 ensaios de indentação (cada um sofrendo os 8 ciclos descritos acima), distribuídos em 2 matrizes 4X4 localizadas em sítios afastados, e com uma distância entre os pontos de 50 μm , tanto na vertical quanto na horizontal. Com isso, pretendeu-se que qualquer ensaio de indentação não tenha sofrido influência dos campos de

tensões e deformações induzidos na rede da indentação vizinha. Entretanto, os valores de dureza e módulo elástico, para uma dada carga aplicada, só serão considerados válidos quando o ensaio não apresentar fenômenos de fratura, que se caracterizam por patamares horizontais na curva carga-descarga. Os valores médios de dureza e módulo elástico foram determinados para cada valor de carga somente quando foi possível obter um mínimo de 5 valores válidos, dos 32 realizados.

3.3.2 *Microindentador*

O microindentador foi utilizado para a aplicação de cargas superiores à carga máxima utilizada no nanoindentador (500mN). O intuito de sua utilização, entretanto, não se limitou apenas a descobrir a carga crítica à fratura em filmes mais resistentes, mas também avaliou como os valores de dureza e módulo elástico se comportam quando mudamos de equipamento.

O equipamento utilizado foi o CSM Micro-Hardness Tester, com as pontas Berkovich e Vickers, e aplicando cargas de 300mN a 1500mN, patamar suficiente para revelar eventos de fratura em todos os filmes analisados.

A metodologia utilizada no microindentador difere da utilizada no nanoindentador. Nesse equipamento, utilizamos apenas um ciclo de carga e descarga completa, em um dado ponto da amostra, e fixamos a taxa de aplicação de carga em 600mN/minuto, com um tempo de permanência na carga máxima de 10 segundos.

Para medição dos valores de dureza e módulo elástico, utilizando ambas as pontas, foram aplicadas as cargas máximas de 300, 500 e 700mN, e foram feitas 5 indentações para cada carga, distantes 200 μm entre si.


Para a aferição da carga crítica à fratura, foram feitas 15 indentações para cada ponta, aplicando a carga máxima de 1.500mN. Cada indentação também foi realizada a 200 μm de distância uma das outras.


3.3.3 – Tipos de ponta e suas características

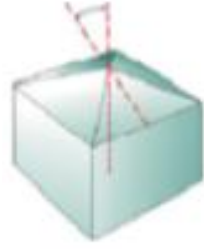
Existem diversos tipos de pontas que podem ser utilizadas em testes de indentação. Elas se diferem, principalmente, pela sua geometria e podem ser agrupadas nos seguintes grupos: piramidais, em formato de cunha, cônicas, esféricas e cilíndricas. O material mais utilizado na fabricação de tais pontas é o diamante, porém, também são encontradas pontas feitas a partir de safira, quartzo, tungstênio, carbeto de tungstênio e aço [17].

Em testes de indentação instrumentada, sobretudo quando se deseja trabalhar em escala nanométrica, as pontas piramidais são preferíveis, pois além de serem de mais fácil fabricação em tamanhos pequenos (quando comparadas às cônicas e esféricas), conseguem induzir deformações plásticas no material utilizando cargas menores [17]. As pontas piramidais podem ser de três faces (Berkovich e canto de cubo), ou de quatro faces (Vickers e Knoop).

Abaixo se encontram resumos sobre os principais parâmetros das pontas utilizadas neste trabalho (Berkovich, canto de cubo e Vickers) [18].

Ponta Berkovich		
Formato:	Pirâmide de 3 lados	
Ângulo entre a linha de centro e face adjacente:	65,3°	
Área projetada	$24,56 h_c^2$	
Relação Volume-Profundidade:	$8,8173 h_c^3$	
Área projetada/Área da face:	0,908	
Ângulo de cone equivalente:	70,32°	
Coeficiente β :	1,034	

Ponta canto de cubo		
Formato:	Pirâmide de 3 lados, perpendiculares entre si	
Ângulo entre a linha de centro e face adjacente:	35,26°	
Área projetada	2,5981 h_c^2	
Relação Volume-Profundidade:	0,8657 h_c^3	
Área projetada/Área da face:	0,5774	
Ângulo de cone equivalente:	42,28°	
Coeficiente β :	1,034	

Ponta Vickers		
Formato:	Pirâmide de 4 lados	
Ângulo entre a linha de centro e face adjacente:	68°	
Área projetada	24,504 h_c^2	
Relação Volume-Profundidade:	8,1681 h_c^3	
Área projetada/Área da face:	0,927	
Ângulo de cone equivalente:	70,2996°	
Coeficiente β :	1,012	

IV – Resultados e discussões

A espessura de cada filme produzido, conforme os parâmetros relacionados na tabela 2, foi obtida por meio de perfilometria e os resultados podem ser visualizados na tabela 3.

Tabela 3: Espessura dos filmes produzidos

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Espessura obtida	7 μm	3,2 μm	2,6 μm	3,2 μm

4.1 Avaliação de propriedades mecânicas por nanoindentação:

Conforme descrito na seção 3.3.1, ensaios de nanoindentação foram realizados nos quatro filmes obtidos e também no substrato, variando a carga aplicada na faixa de 4 a 500mN e utilizando as pontas Berkovich e canto de cubo.

De forma a exemplificar o comportamento das curvas obtidas, as figuras 6 e 7 mostram o registro dos 8 ciclos de indentação para as pontas Berkovich e canto de cubo, respectivamente, realizados na amostra 1.

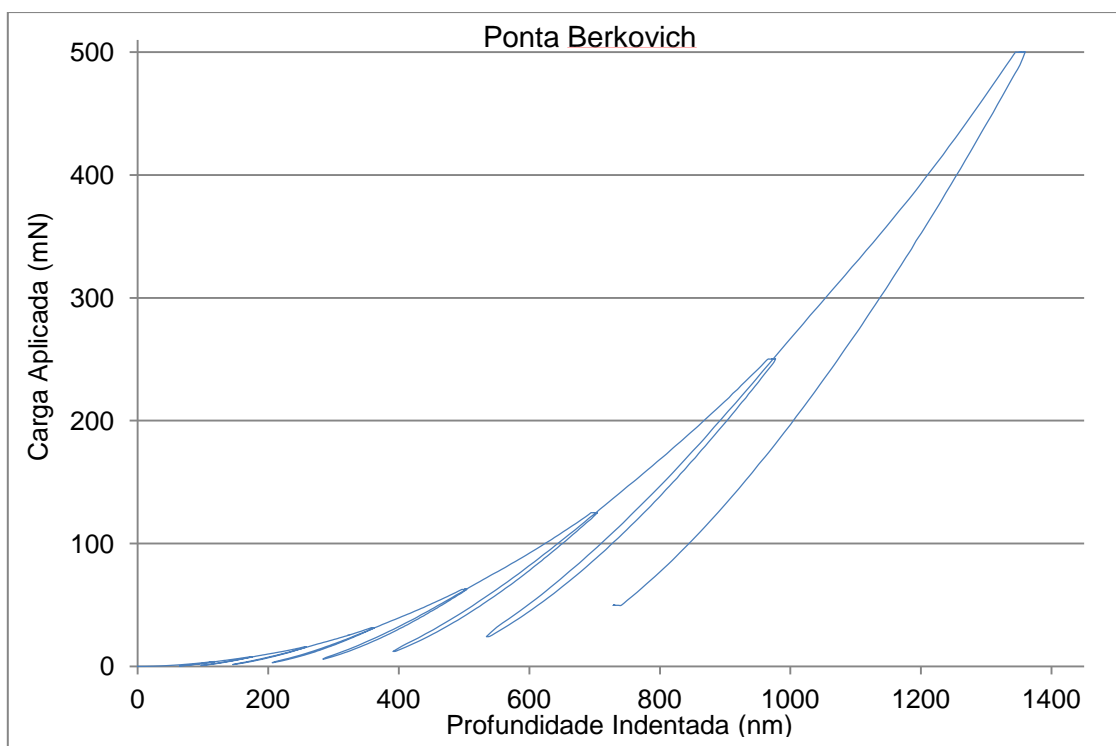


Figura 6: Curva carga-descarga para a amostra 1 – ponta Berkovich.

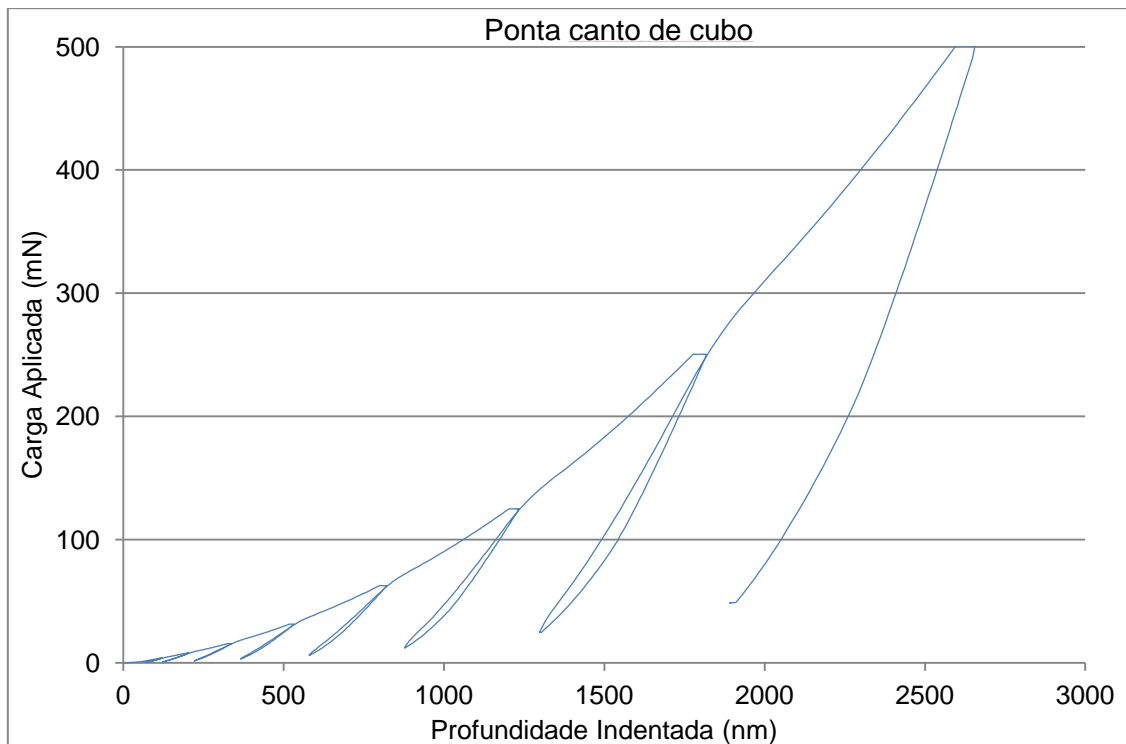
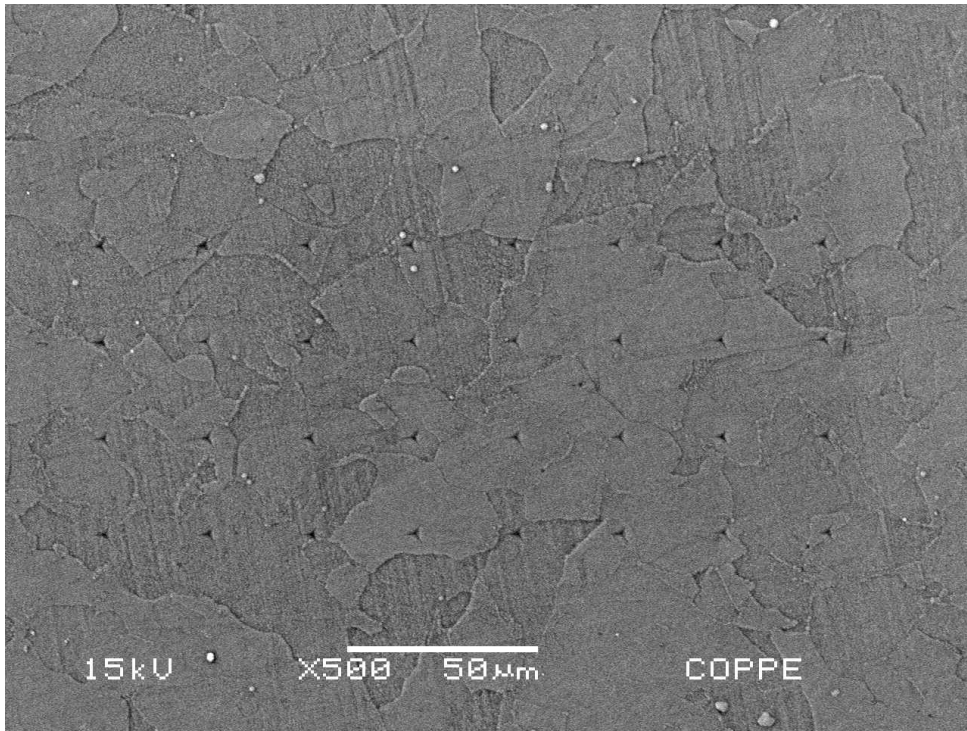


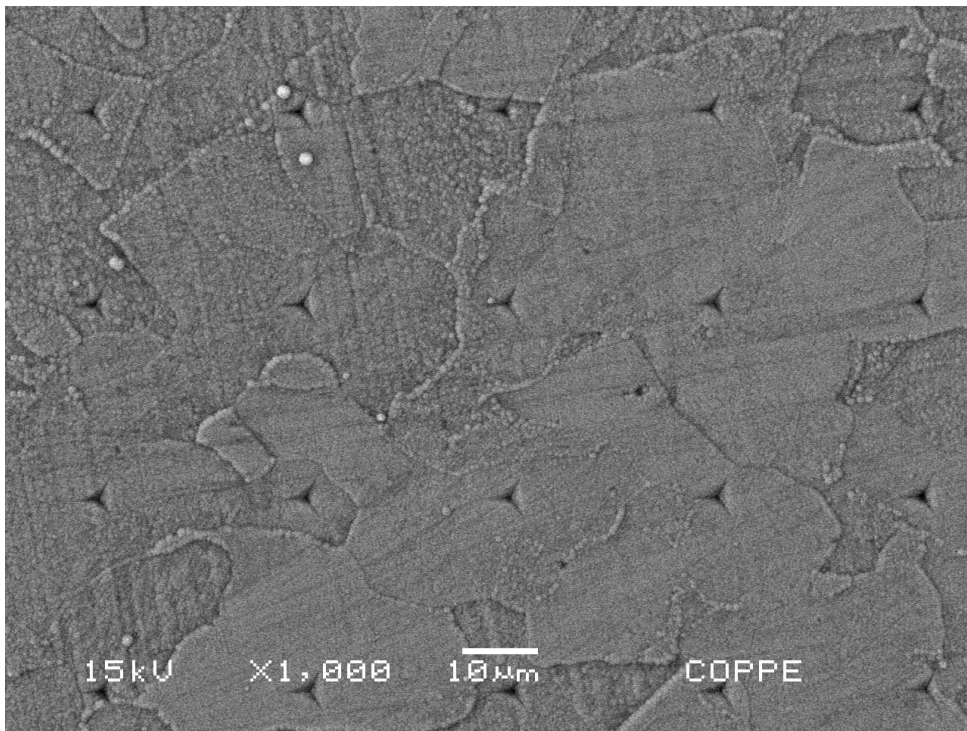
Figura 7: Curva carga-descarga para a amostra 1 – ponta canto de cubo.

Pela análise das figuras 6 e 7, nota-se o comportamento parcialmente elástico do filme da amostra 1, apresentando uma significativa recuperação elástica, e a ausência de fenômenos de fratura para ambas as pontas, que são tipicamente representados por um degrau horizontal na curva.

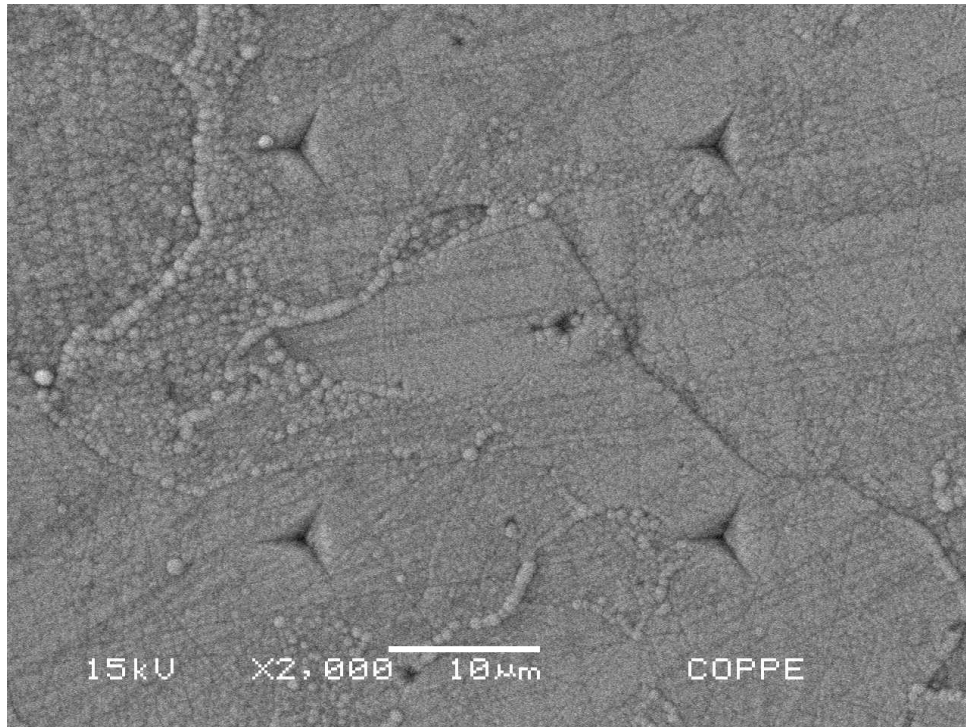
Para investigação do aspecto das impressões residuais no filme foram realizadas, também para a amostra 1, microscopias eletrônicas de varredura (MEV) da matriz de indentações com a ponta canto de cubo (figuras 8a, 8b, 8c, 8d).



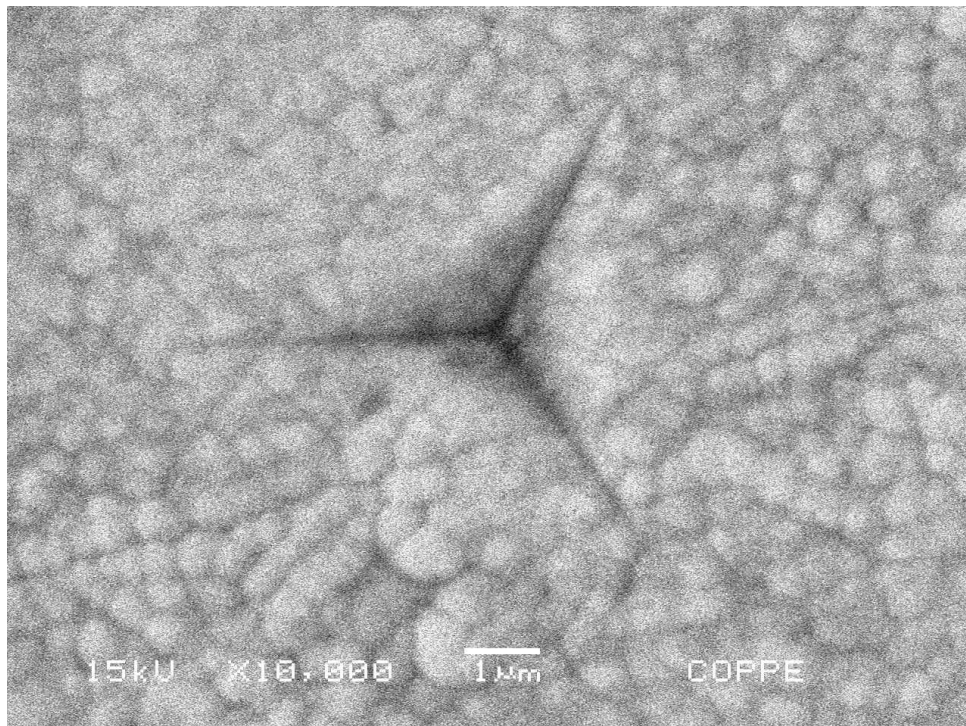
(a)



(b)



(c)



(d)

Figuras 8a, 8b, 8c, 8d : Microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando aumentos de X500, X1000, X2000 e X10000, respectivamente, para a matriz de indentações realizadas com a ponta canto de cubo na amostra 1.

Por meio das figuras 8(a,b,c,d), também podemos observar a ausência de eventos de fratura, tais como trincas radiais ou laterais e delaminações. Voltarei a tratar deste assunto na seção 4.3.

As figuras 9 e 10 mostram os resultados obtidos com a ponta Berkovich para dureza e módulo elástico, respectivamente, onde cada ponto nos gráficos corresponde a uma carga máxima utilizada, que varia de 4 a 500mN em progressão geométrica. Conforme descrito na seção 3.3.1 cada valor representado nas figuras abaixo consiste em uma média das indentações realizadas para cada configuração, desde que as mesmas não apresentem eventos de fratura e que haja no mínimo 5 valores válidos.

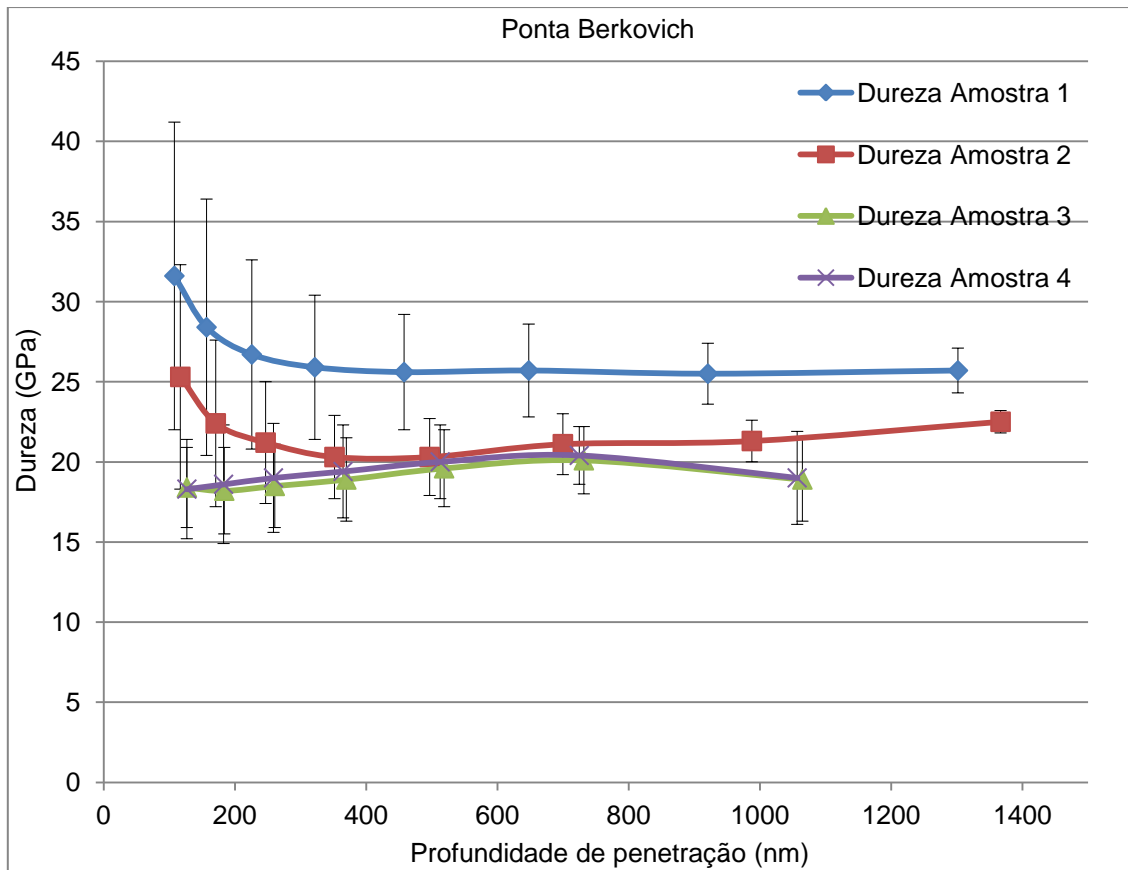


Figura 9: Dureza para cada amostra estudada

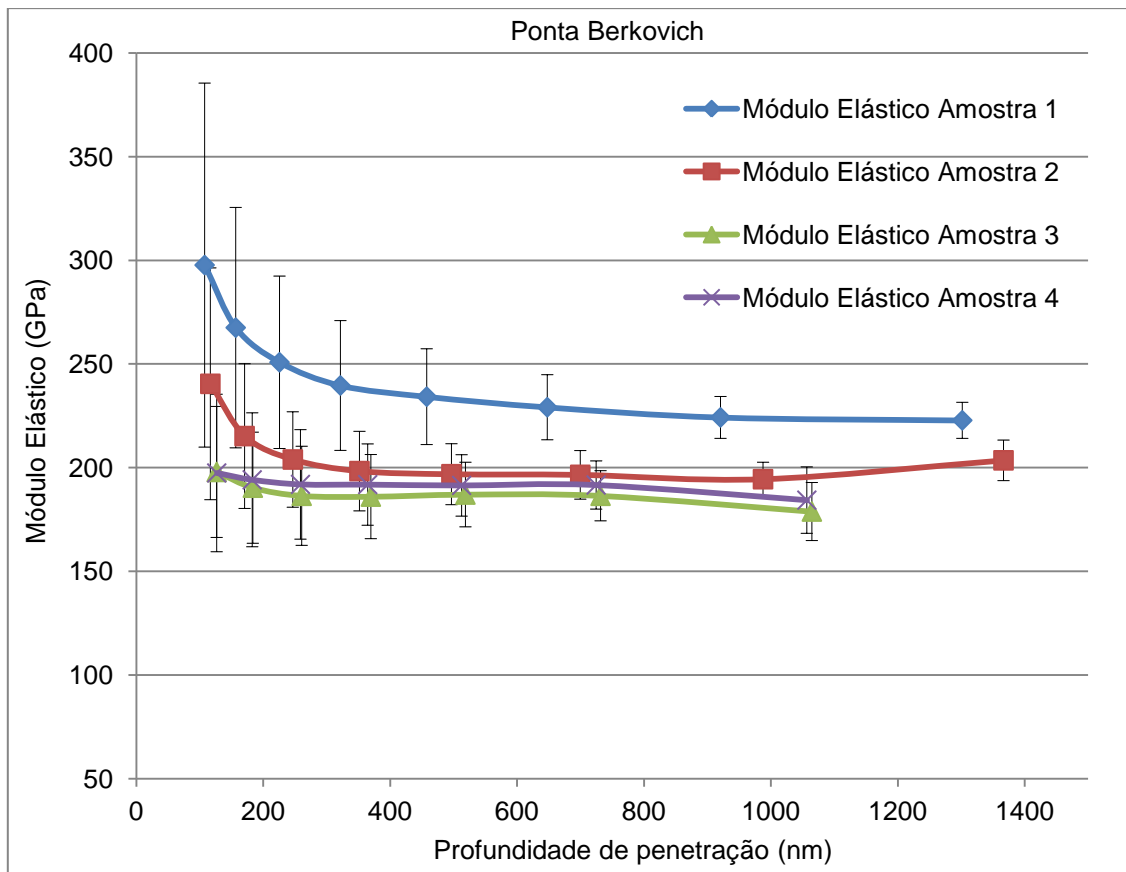


Figura 10: Módulo elástico para cada amostra estudada.

Das figuras acima, nota-se que a amostra 1, além de possuir a maior espessura, foi a que apresentou em média e por toda faixa de carga aplicada a maior dureza e módulo elástico entre as amostras analisadas. Também podemos concluir que, considerando a espessura de cada um desses filmes, o substrato parece não influenciar nos valores obtidos, mesmo quando o percentual de penetração, em relação à espessura total do filme, ultrapassa os 20%.

Por fim, ressalta-se que apesar de os valores obtidos para as cargas menores, 4 e 8mN (correspondentes aos dois primeiros pontos de cada curva), apresentarem valores mais altos, estes apresentam também maiores dispersões, refletindo irregularidades da superfície do filme e/ou erros de calibração ou limitações do aparelho. Tais valores não devem ser tomados como representativos. A tabela 4 mostra um resumo da média dos valores válidos obtidos para a faixa de carga de 100 a 500mN.

Tabela 4: Valores de dureza e módulo elástico, para cada amostra, na faixa de 100 a 500mN.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
H (GPa)	25,6 ± 2,2	21,3 ± 1,6	19,7 ± 2,3	20,0 ± 2,2
E (GPa)	225,5 ± 12,3	196,0 ± 10,3	184,0 ± 13,1	189,4 ± 13,3

Uma avaliação de como se comportam os valores de dureza e módulo elástico quando utilizadas as pontas Berkovich e canto de cubo foi realizada para a amostra 1, em específico. Em termos de dureza, percebe-se que os valores obtidos com a ponta canto de cubo tendem a ser maiores que os obtidos pela ponta Berkovich, e esse efeito se torna mais marcante para cargas superiores a 8mN (figura 11).

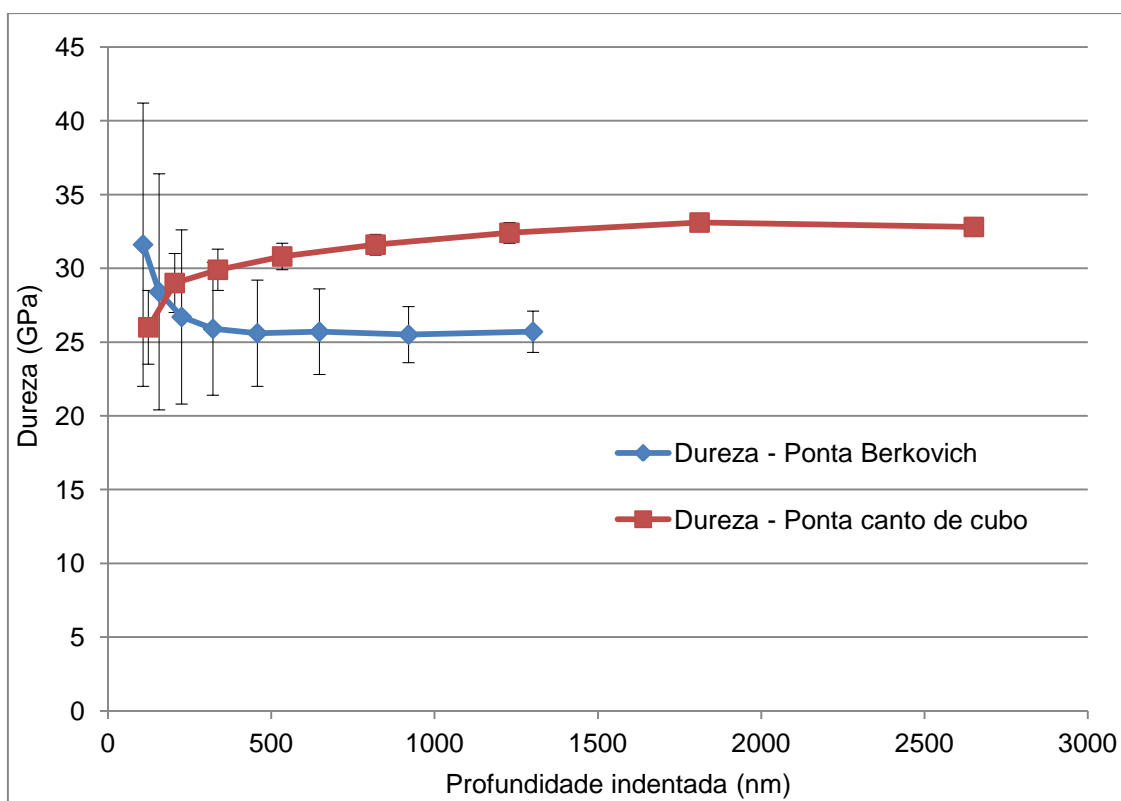


Figura 11: Valores de dureza obtidos pelas pontas Berkovich e canto de cubo.

Já em termos de módulo elástico, entretanto, notamos que os valores obtidos com as duas pontas tendem a se igualarem conforme aumentamos a carga, mas, de forma geral, eles não se diferenciam muito, principalmente levando em conta o desvio-padrão estatístico representado pelas barras de erro (figura 12).

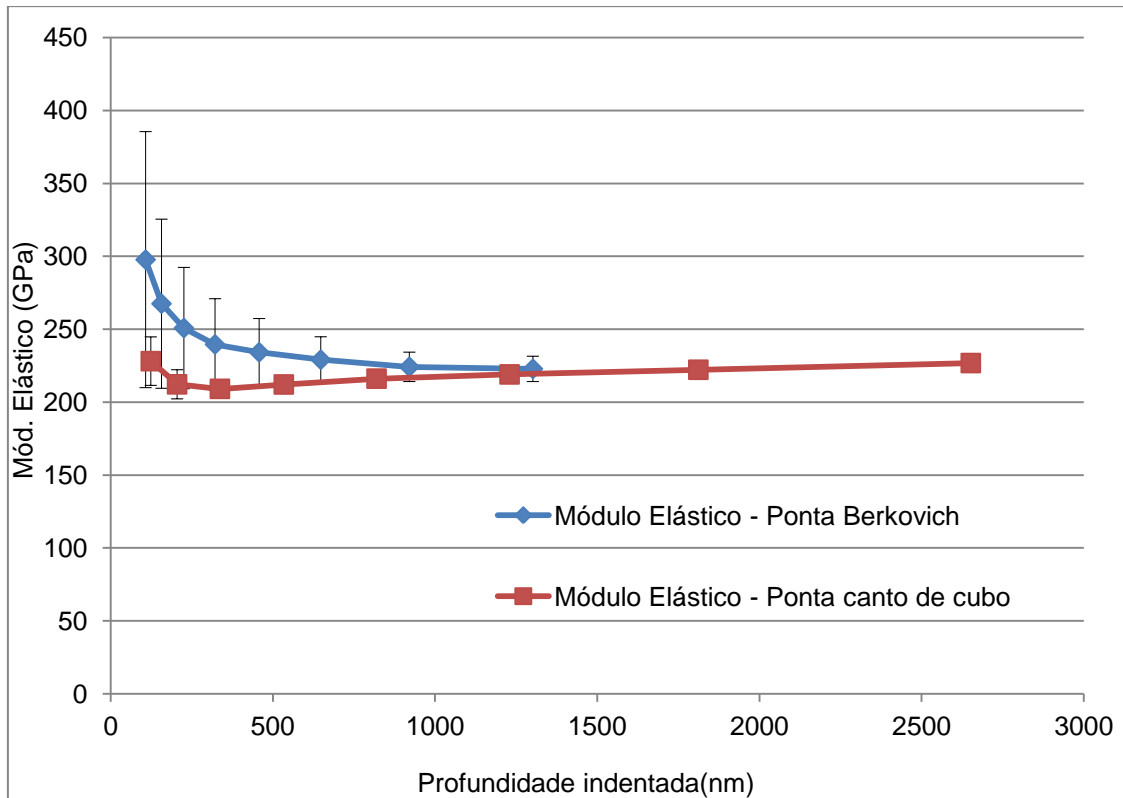


Figura 12: Valores de módulo elástico obtidos pelas pontas Berkovich e canto de cubo.

Um aspecto interessante de ser notado, apesar de já esperado,   que pelo fato de a ponta canto de cubo possuir o ângulo entre a linha de centro e suas faces mais agudo que em pontas Berkovich, $35,26^\circ$ contra $65,3^\circ$, respectivamente, para uma determinada carga aplicada a penetra o no filme   de fato maior, como podemos notar pelas figuras 11 e 12.

Também foi objetivo deste trabalho avaliar até que ponto a presença do filme consegue manter ou até mesmo aprimorar as propriedades mecânicas do substrato, no caso aço AISI 1020. Dessa forma, nanoindenta es com a ponta Berkovich foram realizadas também para o substrato não recoberto. Em termo de dureza, a figura 13 mostra que os valores para o aço recoberto com filme de acetileno puro (amostra 1) são significativamente maiores em compara o com a dureza do aço sem filme.

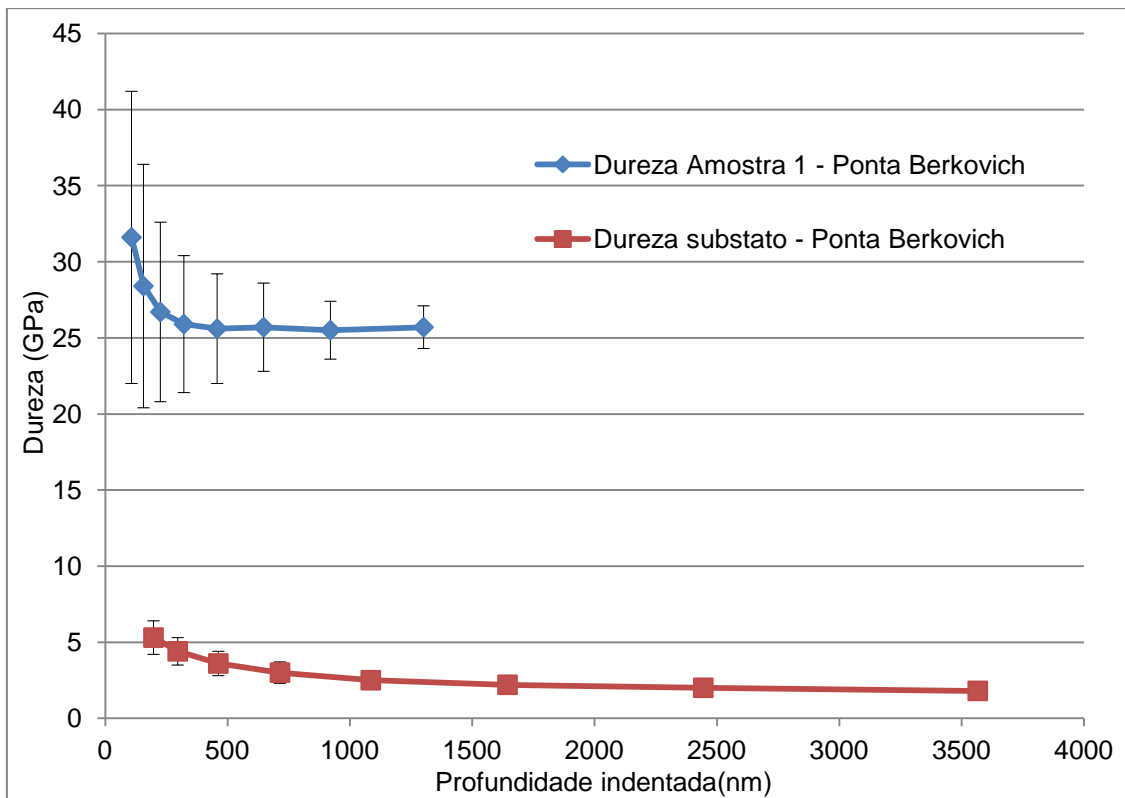


Figura 13: Incremento na dureza proporcionado pelo filme DLC.

Além disso, notamos que em termos de módulo elástico o filme de DLC da amostra 1 apresenta valores compatíveis aos valores do próprio aço (figura14):

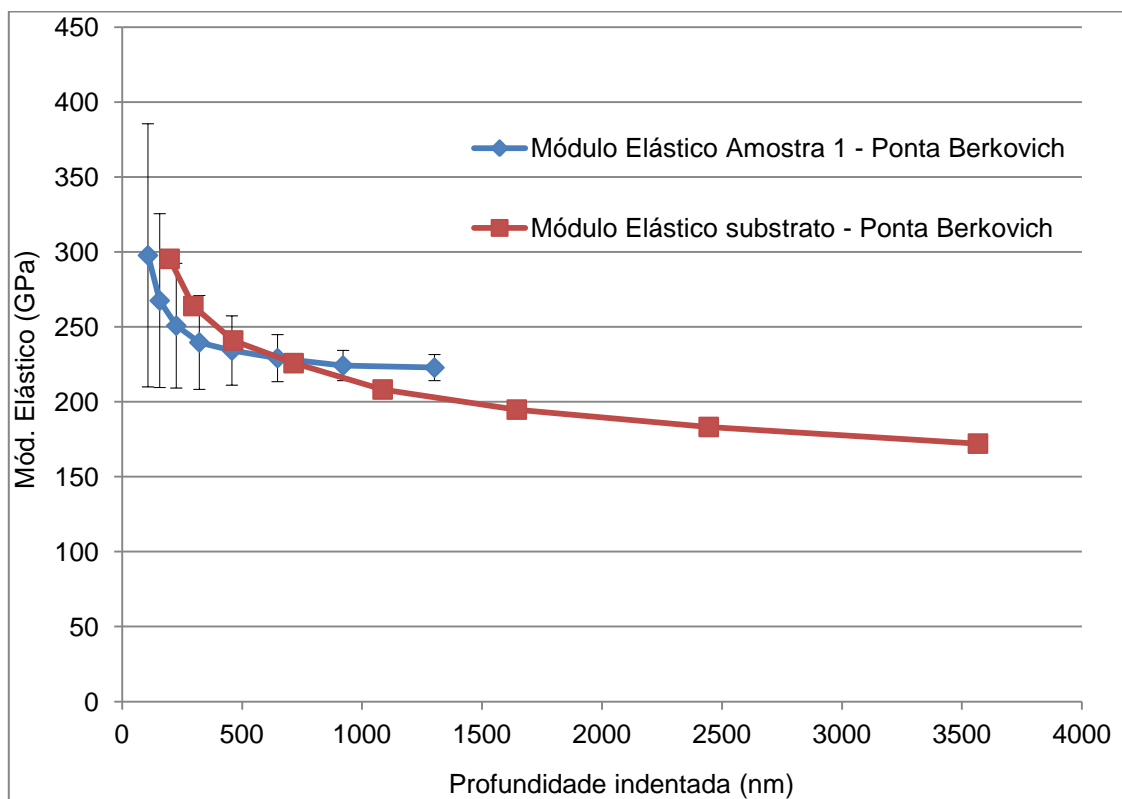


Figura 14: Valores de módulo elástico para a amostra 1 e o substrato de aço AISI 1020.

4.2 Avaliação de propriedades mecânicas por microindentação

Apresentando propriedades superiores aos demais, o filme depositado em plasma de acetileno puro (amostra 1) foi ensaiado com cargas superiores a 500mN utilizando o microindentador, com as pontas Vickers e Berkovich, segundo procedimento descrito na seção 3.3.2. As figuras abaixo mostram os valores de dureza e módulo elástico, respectivamente, obtidos para esse filme.

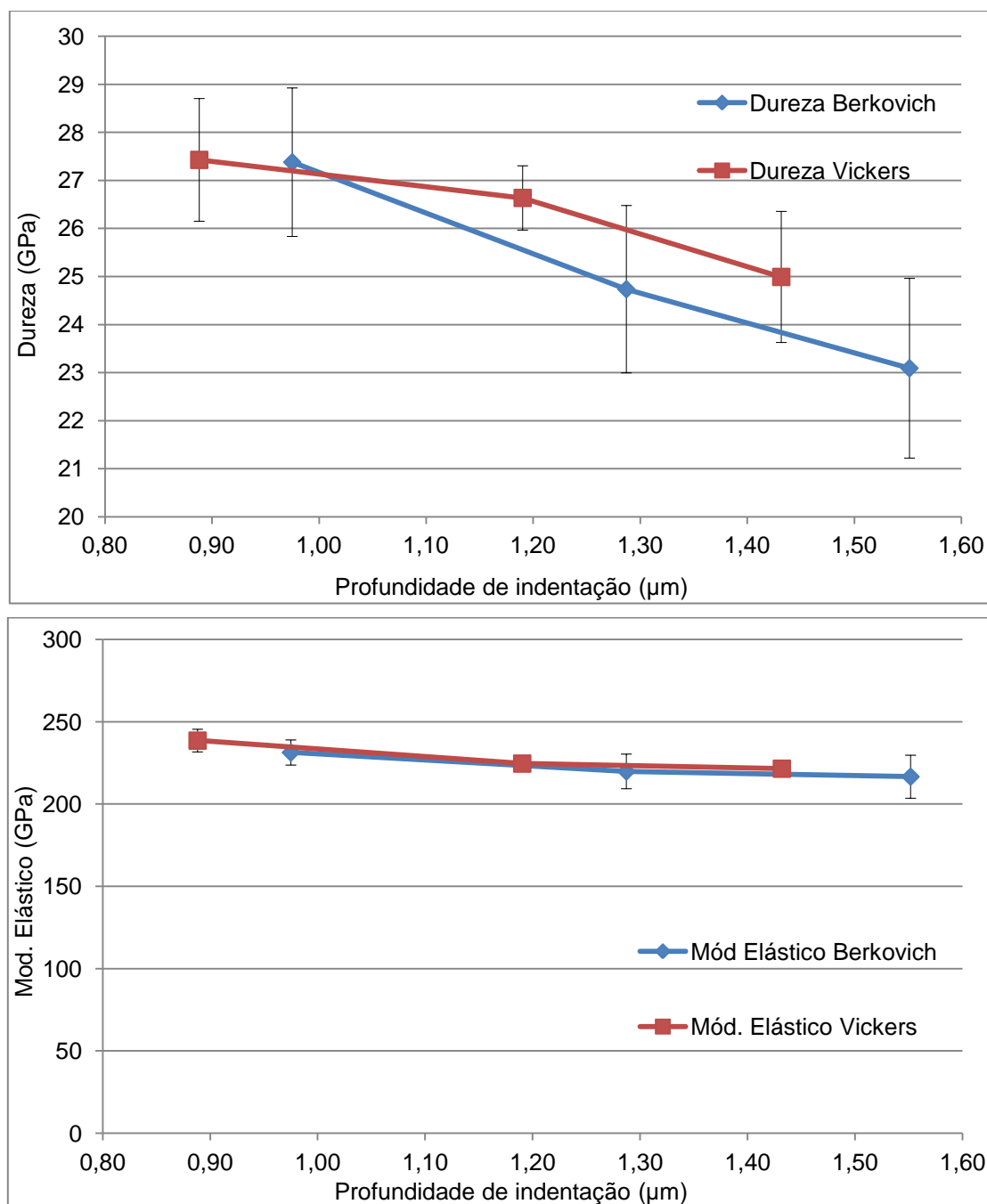


Fig. 15 e 16: Valores de dureza e mód. elástico para cargas de 300, 500 e 700mN.

Na figura 15, nota-se que os valores de dureza obtidos com a ponta Berkovich foram, em média, menores que os valores obtidos com a ponta Vickers. Percebe-se também que, para ambas as pontas, os valores de dureza em média diminuíram com o aumento de carga aplicada, o que pode indicar, em especial para a carga de 700mN, uma maior influência do substrato nas profundidades de penetração alcançadas.

Em termos de módulo elástico, os valores obtidos para ambas as pontas foram equivalentes e não tiveram reduções significativas conforme o aumento de carga.

Pode-se inferir também que, para uma dada carga, a profundidade indentada alcançada pela ponta Berkovich foi maior que a alcançada pela ponta Vickers. A figura 17 ilustra melhor esse aspecto.

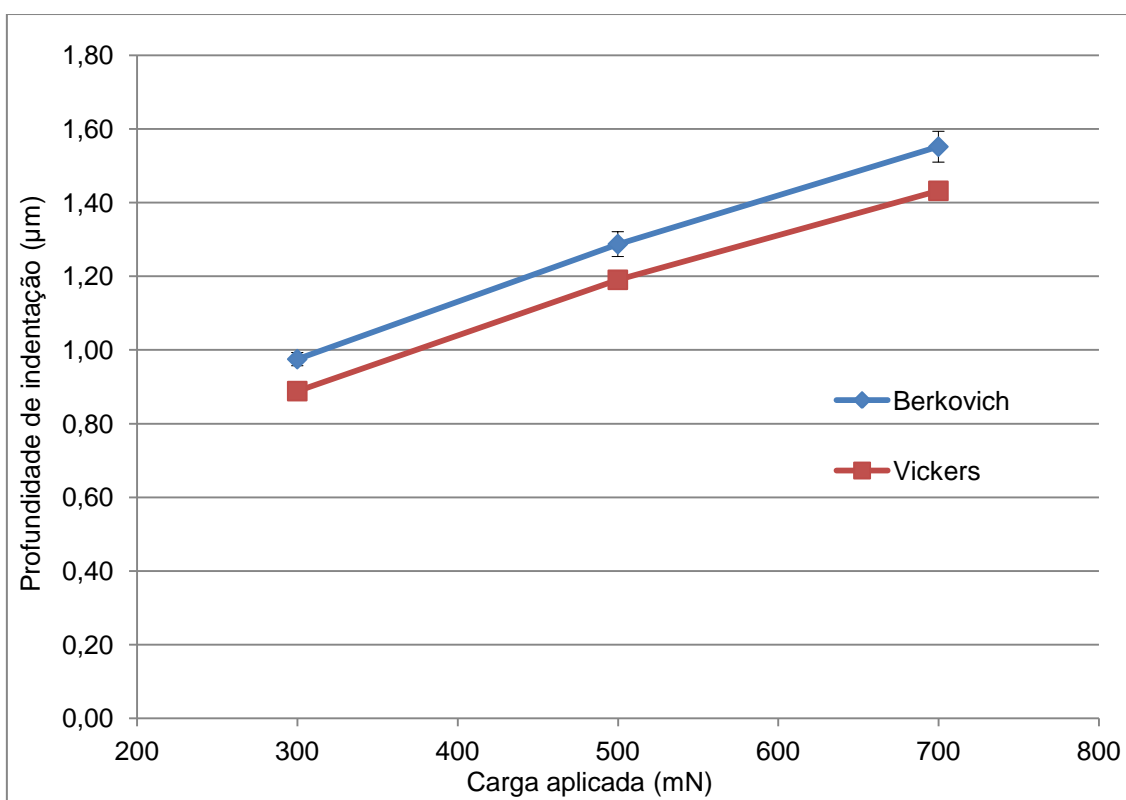


Figura 17: Profundidade alcançada *versus* carga aplicada para ambas as pontas.

Com tudo que já foi apresentado até o momento neste trabalho, podemos agora efetuar uma comparação dos valores de dureza e módulo elástico obtidos no nanoindentador e no microindentador, utilizando a mesma ponta, ou seja, a ponta Berkovich.

A figura 18 mostra como a profundidade de indentação alcançada se comporta com o aumento da carga aplicada e revela que, com ambos os equipamentos, os valores seguem a mesma tendência.

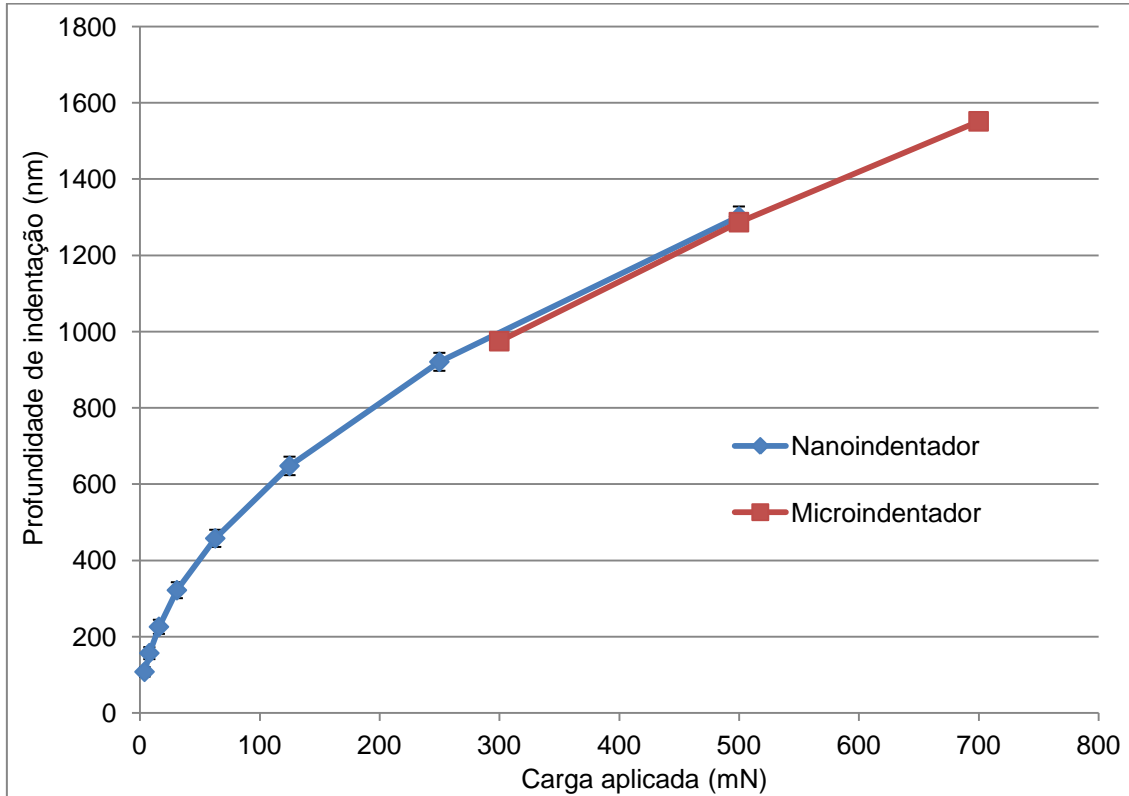


Figura 18: Profundidade de indentação em função da carga aplicada para ambos os equipamentos (amostra 1 - ponta Berkovich).

A figura 19 mostra os valores de dureza obtidos com ambos os equipamentos. Os valores obtidos com o microindentador indicam uma tendência de diminuição da dureza com a profundidade, enquanto que com o nanoindentador estes valores permanecem constantes. No entanto, considerando as barras de erro, há uma concordância entre os valores médios obtidos.

Por sua vez, os valores de módulo elástico, apresentados na figura 20, mostram uma excelente concordância entre os dois equipamentos, com ambos os resultados obtidos seguindo a mesma tendência de se manterem constantes, independente do acréscimo de carga proporcionado pelo microindentador.

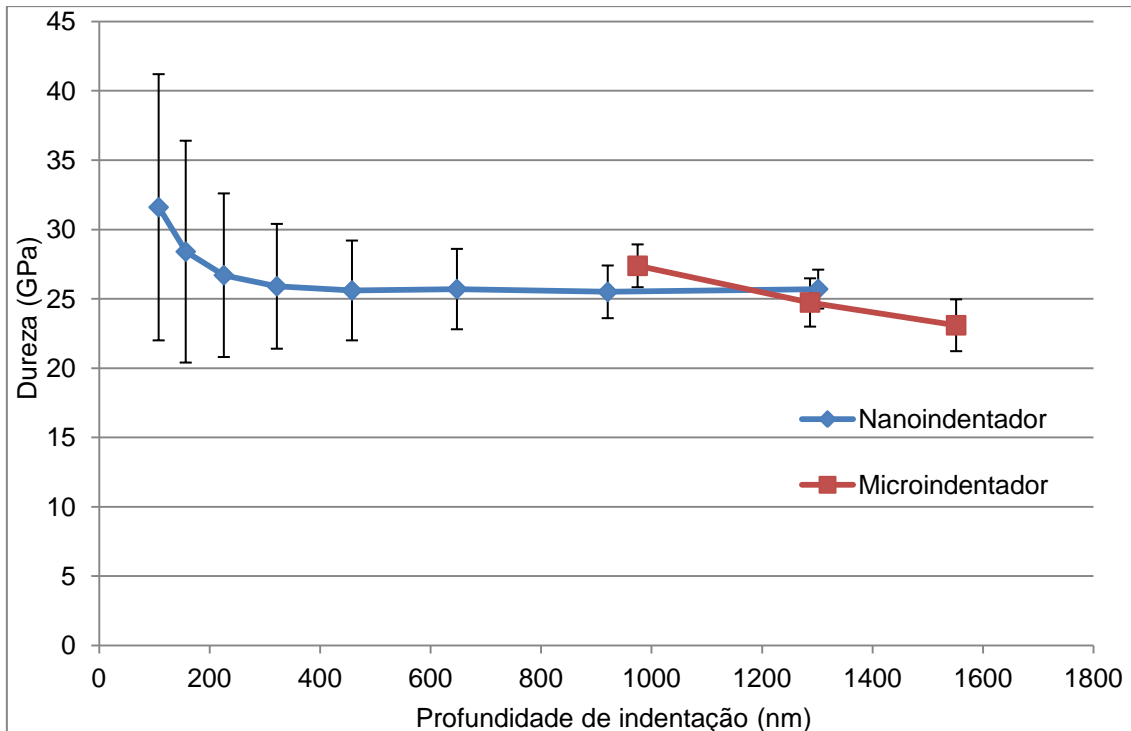


Figura 19: Valores de dureza para ambos os equipamentos (amostra 1 - ponta Berkovich).

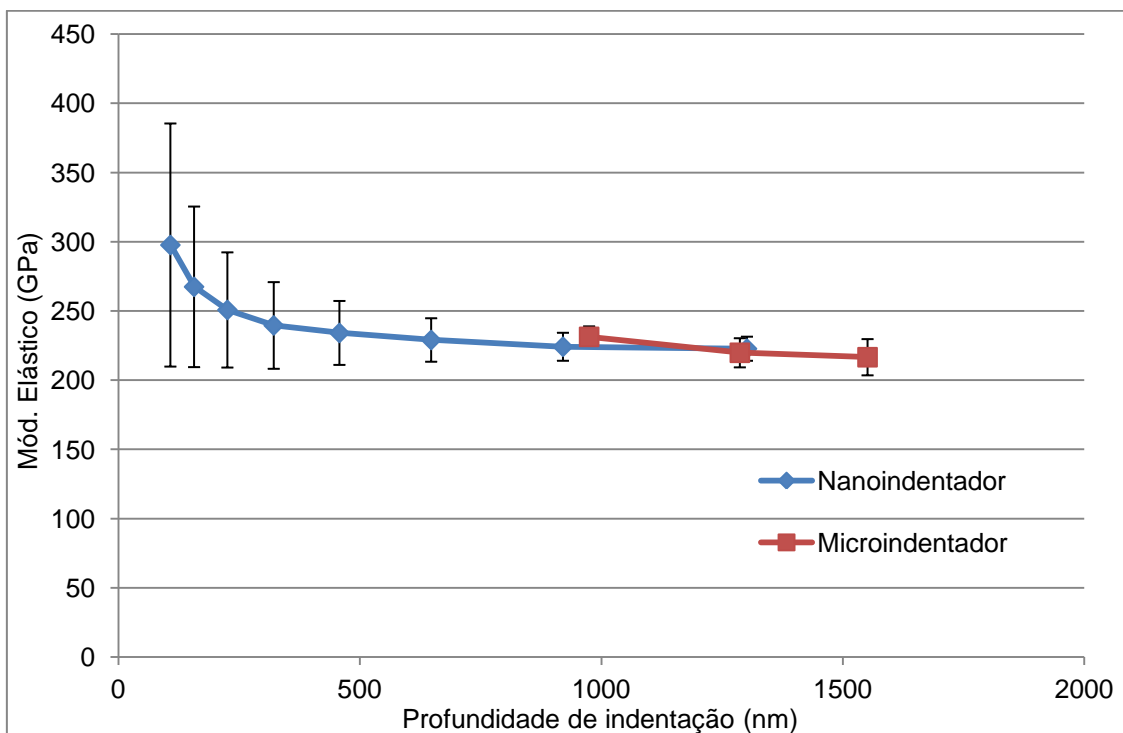
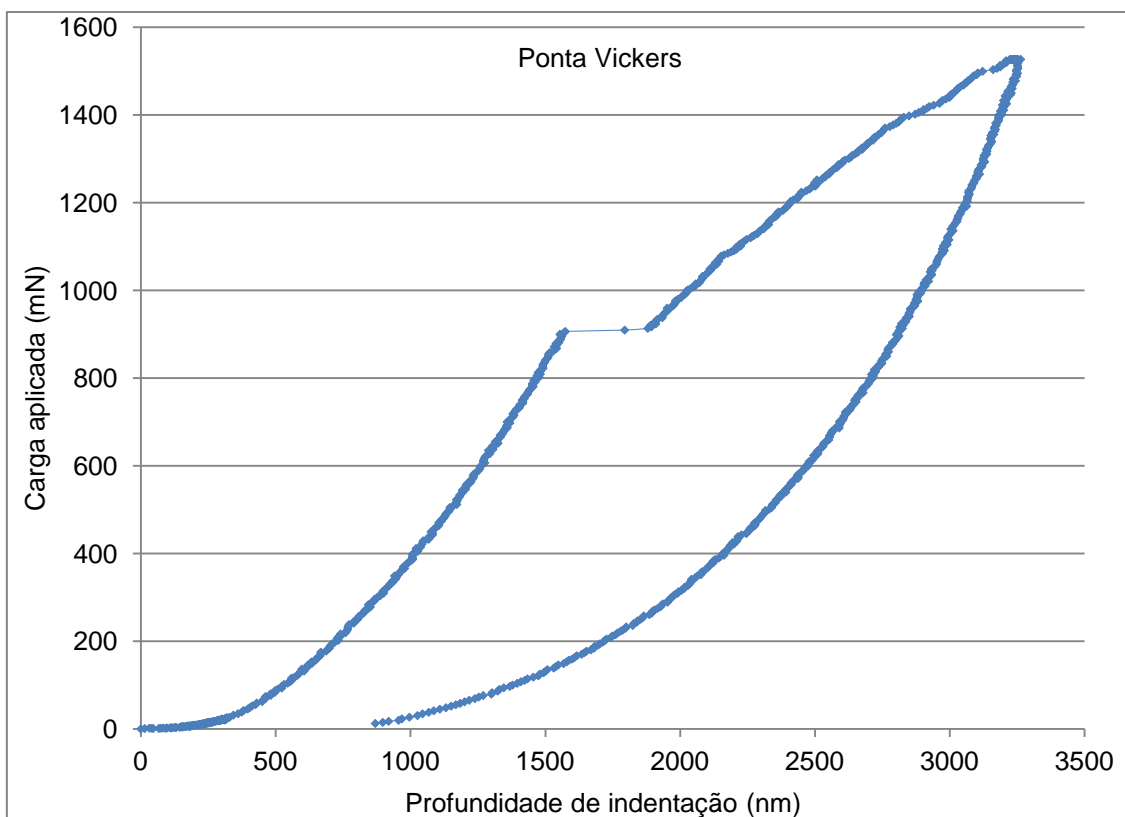
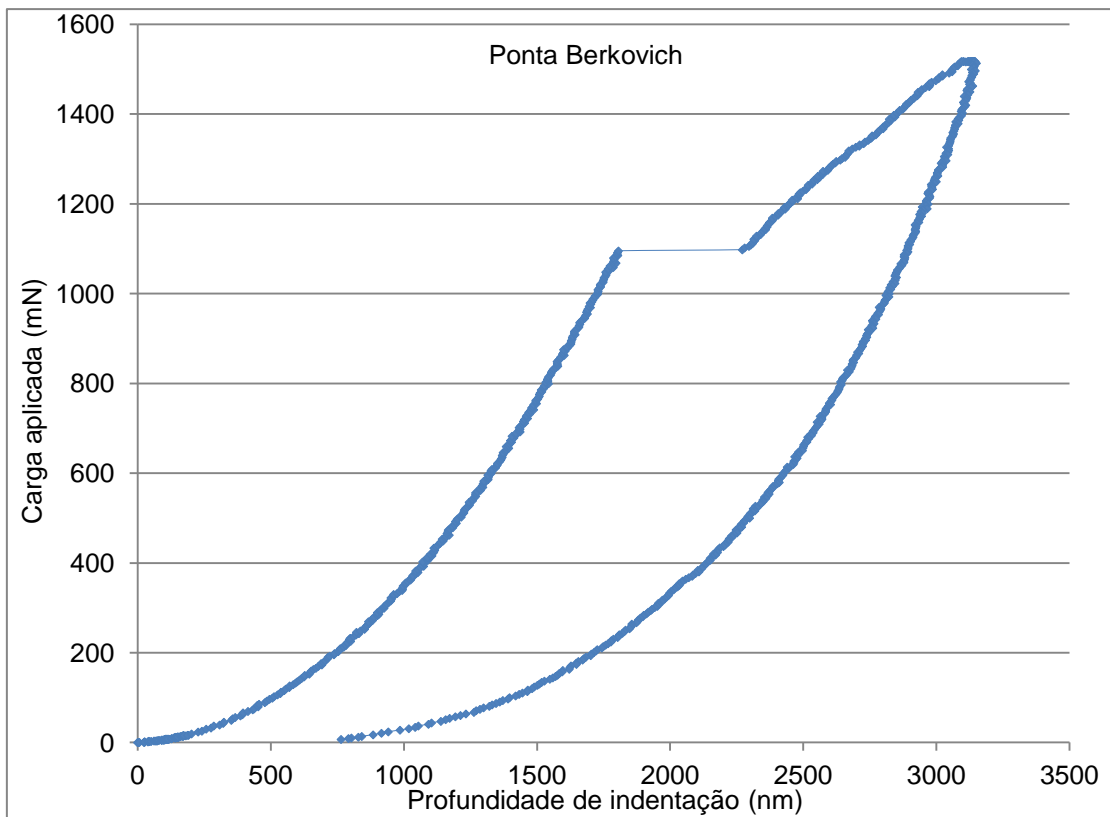


Fig. 20: Valores de mód. elástico para ambos os equipamentos (amostra 1 – ponta Berkovich).

4.3 Avaliação de fenômenos de fratura

A carga crítica à fratura de todos os quatro filmes elaborados foi avaliada por meio dos ensaios de indentação instrumentada, utilizando a ponta Berkovich e, no caso da utilização do microindentador, também com a Vickers. Curvas carga-descarga

em que fenômenos de fratura puderam ser detectados estão mostrados nas figuras 21 e 22 para as pontas Berkovich e Vickers, respectivamente.



Figuras 21 e 22: Curvas carga-descarga para as pontas estudadas – amostra 1.

Os valores obtidos de carga crítica à fratura para cada um dos filmes encontram-se apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Valores de carga crítica à fratura para ambas as pontas estudadas

Carga Crítica à Fratura (mN)					
Amostra	1		2	3	4
Ponta utilizada	Vickers	Berkovich	Berkovich	Berkovich	Berkovich
Pontos fraturados	15	15	28	31	31
Média (mN)	875,1	1000,8	384,3	273,3	255,3
Desvio-Padrão (mN)	147,9	89,6	98,0	63,7	58,1
Coef. de Variação	16,9%	9,0%	25,5%	23,3%	22,8%
Intervalo 95% confiança – dist. t de student (mN)	(793,2 / 957,1)	(951,2 / 1050,4)	(346,3 / 422,3)	(249,9 / 296,6)	(234,0 / 276,6)

Nota-se que a amostra 1, depositada a partir de acetileno puro, apresenta um valor de carga crítica superior às demais, sendo que os valores obtidos com a ponta Berkovich foram, em média, superiores aos obtidos com a ponta Vickers. Além disso, conforme se aumenta o teor de silano (utilizado como gás precursor junto com o acetileno), a carga crítica à fratura dos filmes produzidos tende a diminuir. Entretanto, essa última afirmação é mais evidente entre a amostra 2 e as demais (amostras 3 e 4), visto que o intervalo de 95% de confiança, segundo distribuição t de student, referente à amostra 2 não intercepta o intervalo das demais. Isso pode ser uma indicação que o uso desse gás, nas proporções utilizadas, misturado com acetileno produz filmes mais frágeis.

De forma a complementar o estudo sobre eventos de fratura induzidos por tais pontas, foram realizadas microscopias óticas das impressões residuais de fratura provocadas pelas duas pontas. As figuras 23 e 24 mostram, respectivamente, as impressões residuais para indentações realizadas na amostra 1 com a ponta Berkovich e Vickers, respectivamente.

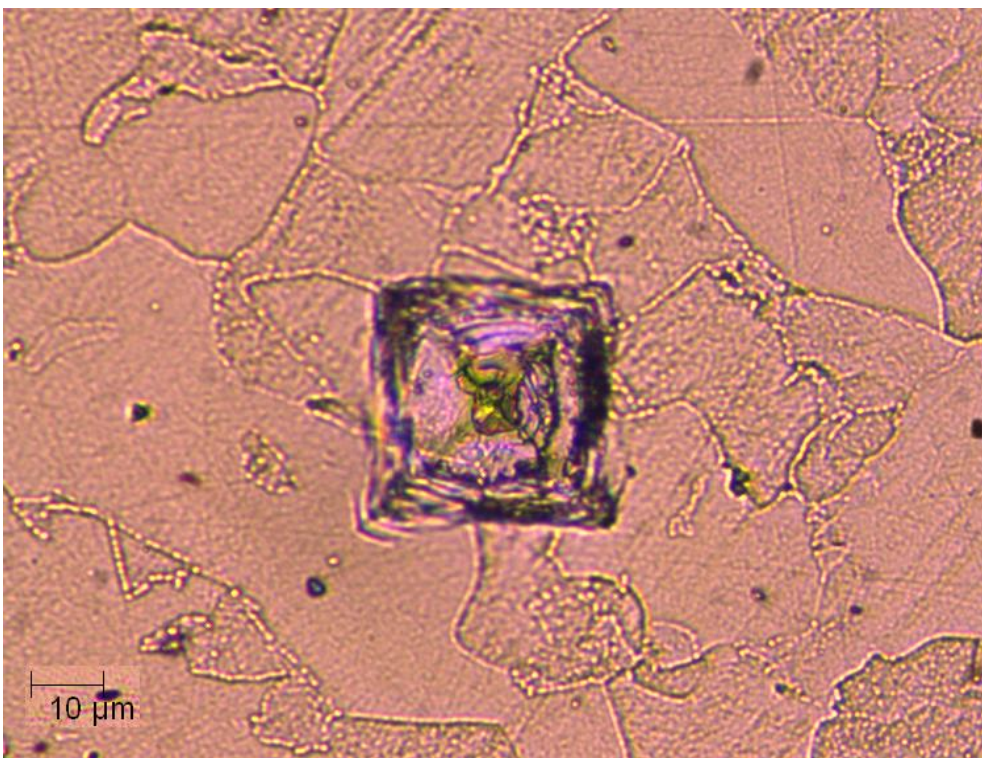
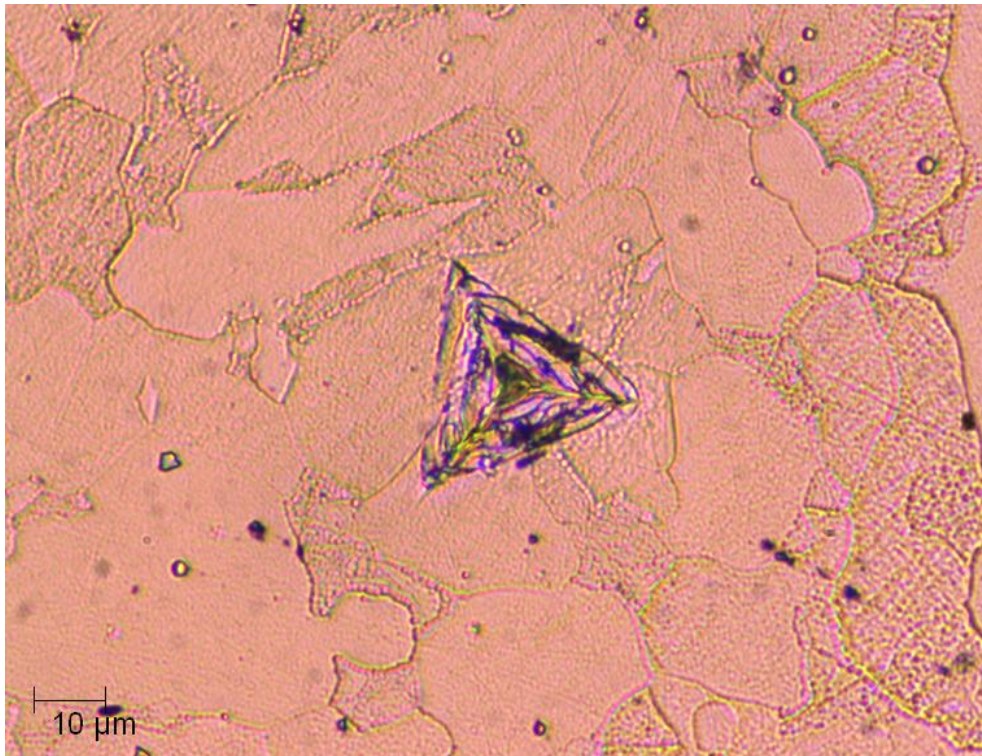


Fig. 23 e 24: Impressão residual provocada pelas pontas Berkovich e Vickers, respectivamente.

Nas figuras acima, nota-se claramente a relação da geometria da ponta com o formato da impressão residual de fratura. Nas pontas Berkovich (piramidais de três lados) a impressão de fratura tem formato triangular, já com a ponta Vickers (piramidal de base quadrada) a impressão tem a forma de um quadrado.

V - Considerações Finais:

Ao longo deste trabalho, filmes de DLC produzidos por diferentes parâmetros de deposição (em especial, variando o teor de gás silano junto ao gás acetileno como gases precursores) foram avaliados por indentação instrumentada. Propriedades mecânicas como dureza, módulo elástico e carga crítica à fratura de tais filmes foram avaliadas levando em consideração os parâmetros adotados nos testes de indentação, como a carga aplicada e a ponta de indentação utilizada. Em face ao exposto neste trabalho, podemos tirar as seguintes conclusões:

- O DLC propicia um ganho significativo em dureza ao aço AISI1020, com valores de módulo elástico compatíveis ao do aço.
- Até os 20% iniciais, no mínimo, da espessura de cada filme elaborado podemos desconsiderar a influencia do substrato.
- O filme depositado em plasma de acetileno puro foi o que apresentou os maiores valores de dureza e módulo elástico.
- Conforme se aumenta o teor de silano ao gás acetileno no plasma formador dos filmes de DLC a carga crítica à fratura tende a diminuir.
- Em termos de dureza, os valores obtidos com a ponta canto de cubo tendem a ser maiores que os valores obtidos com a ponta Berkovich, principalmente para cargas maiores que 8mN.
- Em termo de módulo elástico, os valores obtidos com a ponta canto de cubo e com a ponta Berkovich se assemelham conforme se aumenta a carga.
- Em média, os valores de dureza obtidos com a ponta Vickers tendem a serem maiores que os valores obtidos com a ponta Berkovich.
- Em termos de módulo elástico, os valores obtidos com a ponta Vickers e com a ponta Berkovich são semelhantes para faixa de carga aplicada de 300 a 700mN.
- Os valores obtidos com o nanoindentador e com o microindentador, utilizando a mesma ponta, apresentam equivalência e continuidade.

- A carga crítica à fratura de filmes de DLC depositados em plasma de acetileno puro, nas condições de deposição adotadas, se encontra acima de 750mN, aferida tanto com a ponta Vickers quanto Berkovich, o que indica seu potencial de aplicação em condições mais severas.

VI - Referências Bibliográficas

- [1] ROBERTSON, J., "Diamond-like amorphous carbon", *Materials Science and Engineering* v.37, pp. 129-281, 2002.
- [2] CALLISTER Jr, W., *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, LTC, 2002.
- [3] BURCHELL, T.D., *Carbon materials for advanced Technologies*. 1 ed., Oak Ridge, TN, EUA, Pergamon, 1999.
- [4] MICHÉL, M., *Propriedades Mecânicas e Fraturas Induzidas por Nanoindentação em Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado*. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 2005.
- [5] OLIVER, W.C., PHARR, G.M., "An improved technique for determining hardness and elastic modulus", *Journal of Materials Research* v. 7, n. 6, pp. 1580-1582, 1992.
- [6] OLIVER, W.C., PHARR, G.M., "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology", *Journal of Materials Research* v.19, pp. 3-20, 2004.
- [7] HAY, J.L., PHARR, G.M., "Instrumented Indentation Testing". In: *ASM Handbook*, v. 8, *Mechanical Testing and Evaluation*, pp.232-243, 2000.
- [8] PHARR, G.M., BOLSHAKOV, A., "Understanding Nanoindentation Unloading Curves", *Journal of Materials Research* v. 17, n. 10, pp. 2660, 2002.
- [9] WOIRGARD, J., DARGENTON, J.C., "An alternative method for penetration depth determination in nanoindentation measurements", *Journal of Materials Research* v. 12, pp. 2455, 1997.
- [10] BROTZEN, F.R., "Mechanical testing of thin films", *International Materials Reviews* v. 39, n. 1, pp. 24-45, 1994.
- [11] BOLSHAKOV, A., PHARR, G.M., "Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques", *Journal of Materials Research* v. 13, pp. 1049-1058, 1998.
- [12] SNEDDON, I.N., "Boussinesq's problem for a rigid cone", *Proc. Cambridge Philos. Soc.* v. 44, pp. 492-507, 1948.
- [13] SANTOS, M.P., *Propriedades Mecânicas e Tribológicas de Filmes de DLC Depositados sobre Liga de Alumínio-Silício*. Projeto de graduação, Escola

Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

[14] BRENES, R., *Produção e Caracterização de Recobrimentos de Carbono Amorfo Modificado com Silício sobre Substratos de Aço AISI 4340*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

[15] CHARITIDIS, C.A., “Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review”, *Journal of Refractory Metals & Hard Materials* v. 28, pp. 51-70, 2010.

[16] CABIBBO, M., RICCI, P., CECCHINI, R., *et al.*, “An international round-robin calibration protocol for nanoindentation measurements”, *Micron* v. 43, pp. 215-222, 2012

[17] Product Information: Nano Indenters from Micro Star Technologies. Disponível em: <<http://www.microstartech.com/index/NANOINDENTERS.pdf>>. Acesso em: 23 maio, 2012.

[18] Product Information: “How to Select the Correct Indenter Tip”, Support Note, Agilent Technologies, 2009.