

LUCIANO DE OLIVEIRA CASTRO LARA

**OTIMIZAÇÃO DE TRIBO REVESTIMENTOS MULTIFUNCIONAIS:
UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL/COMPUTACIONAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **DOCTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA**.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello.

UBERLÂNDIA - MG

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

- L318o Lara, Luciano de Oliveira Castro, 1975-
 Otimização de tribo revestimentos multifuncionais: uma abordagem experimental/computacional / Luciano de Oliveira Castro
 Lara. – 2012.
 145 p. : il.
 Orientador : José Daniel Biasoli de Mello.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
1. Revestimentos – Teses. 2. Tribologia – Teses. 3. Resistência de materiais. I. Mello, José Daniel Biasoli de. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.
- CDU: 620.197.6
-

LUCIANO DE OLIVEIRA CASTRO LARA

**OTIMIZAÇÃO DE TRIBO REVESTIMENTOS MULTIFUNCIONAIS:
UMA ABORDAGEM EXPERIMENTAL/COMPUTACIONAL**

Tese APROVADA pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Banca Examinadora:

.....
Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello - Orientador, UFU

.....
Profª. Dra. Henara Lillian Costa, UFU

.....
Profª. Dra. Sônia Aparecida Goulart Oliveira, UFU

.....
Prof. Dr. Cherlio Scandian, UFES

.....
Dr. Cristiano Binder, UFSC

Uberlândia, 11 de junho de 2012

A Deus, por esta oportunidade.

A minha esposa, pela compreensão e amor.

Aos meus pais, pelo amor e carinho.

Aos meus irmãos, pela amizade.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos ao orientador Professor José Daniel Biasoli de Mello, pela confiança, orientação e pelo apoio para a realização deste trabalho.

À Professora Sônia Aparecida Goulart Oliveira, por suas sugestões para o aperfeiçoamento do trabalho.

À Professora Henara Lillian Costa, pelas inúmeras contribuições que vieram a enriquecer este trabalho.

Ao Professor Washington Martins, pela contribuição durante o desenvolvimento do trabalho experimental.

Ao laboratório de fenômenos de superfície da USP, na pessoa de Leandro Justino, pelo auxílio no ensaio de indentação instrumentada.

Ao laboratório de materiais da UFSC, na pessoa de Pedro Shioga, pelas análises de espectroscopia Raman.

Aos meus amigos Rogério e Ernane, que sempre foram de grande ajuda e pronta disposição sempre que se fez necessário.

À Ângela Maria da Silva Andrade, pela indispensável dedicação, atenção e competência.

À empresa HEF, por ter cedido as amostras.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Mecânica da UFU e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, pela constante colaboração.

Aos professores do Departamento de Engenharia Mecânica da UFES, pelo apoio recebido.

Aos colegas do LTM, pelo apoio e excelente ambiente de trabalho.

À CAPES, pelo fomento a pesquisa por meio de concessão da bolsa de doutorado.

A todos que colaboraram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

LARA, L. O. C. **Otimização de Tribo Revestimentos Multifuncionais: Uma Abordagem Experimental/Computacional**. 2012. 145 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Resumo

Ultimamente, tem-se presenciado uma preocupação cada vez mais determinante quanto ao consumo energético e emissões de poluentes. Grande parte da energia gasta está relacionada diretamente com o atrito e o desgaste. Há igualmente uma demanda crescente por produção de sistemas mecânicos de alta eficiência, mas, também, para desenvolver sistemas cada vez mais econômicos, silenciosos e não prejudiciais ao meio ambiente, havendo um limite imposto por materiais e tratamento de superfícies convencionais. Assim, a tribologia de contatos críticos e possíveis novos materiais estão sendo amplamente pesquisados. A lubrificação sólida e lubrificantes sólidos estão aparecendo como uma alternativa promissora para controlar o atrito e o desgaste nos sistemas mecânicos modernos. A utilização de revestimentos multifuncionais tem sido estudada e aplicada nos sistemas mecânicos modernos, de modo que as propriedades finais resultantes sejam dependentes do sistema substrato-revestimento-ambiente. O presente trabalho busca a otimização de tribo revestimentos multifuncionais com potencial para a aplicação em sistemas mecânicos de alta eficiência, particularmente sobre substratos macios. Busca-se essa otimização por meio da análise de tensões e deformações, as quais são compreendidas através do princípio da mecânica do contato, juntamente com os critérios de resistência. Usam-se técnicas de caracterização de revestimentos amplamente usadas e eficientes, como também ferramentas de simulação poderosas na análise de tensões de revestimentos multifuncionais. Os resultados demonstram que a espessura do revestimento tem um papel importante na origem das propriedades do revestimento.

Palavras chave: Tribo revestimentos multifuncionais. Carbono tipo diamante. Caracterização. Comportamento tribológico. Simulação.

LARA, L. O. C. **Optimization of Multifunctional Coatings: Experimental and Computational Approach**. 2012. 145 p. Doctorate Thesis, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Abstract

Lately, we have witnessed a growing concern about determining energy consumption and pollutant emissions. Large part of the energy spent is directly related to the friction and wear. Likewise, there a growing demand for production of mechanical systems of high efficiency. To develop systems that are more economical, noiseless and not harmful to the environment, there is a limit imposed by materials and conventional surface treatment. Thus, critical tribological contacts and possible new materials have been intensively investigated. Solid lubrication and solid lubricants are emerging as a promising alternative to control friction and wear in mechanical systems modern. The use of multifunctional coatings have been studied and used in modern mechanical systems, so that the final properties depend on the system composed of substrate - coating - environment. This study aims to optimize the thickness of multifunctional coatings with potential for use in mechanical systems of high efficiency, particularly on soft substrates. The aim is an optimization using the principles of contact mechanics, together with strength criteria to analyse stress and strain. Efficient techniques to characterize the coatings, and powerful simulation tools in the stress analysis of multifunctional coatings were used. The results showed that the thickness of the coating plays an important role on coating properties.

Key words: Multifunctional coatings. Diamond-like carbon. Characterization. Tribological behaviour. Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Corpo em equilíbrio, a) cortado por um plano, b) força interna transmitida.	8
Figura 2.2 - Elemento infinitesimal da matéria representando um ponto sob tensão.	9
Figura 2.3 - Curva carga-deslocamento para carregamento elasto-plástico seguido por descarga elástica.	17
Figura 2.4 - Representação esquemática da geometria da superfície da amostra nas situações de carga máxima e após a retirada do indentador.	18
Figura 2.5 - Representação esquemática dos efeitos de empilhamento e de rebaixamento durante uma indentação.	21
Figura 2.6 - Três regiões em que a falha pode ocorrer.	24
Figura 2.7 - Ilustração esquemática de uma falha de aderência em um sistema revestimento duro/substrato macio, causado por tensões de compressão induzidas por um indentador.	27
Figura 2.8 - Ilustração esquemática das tensões induzidas devido à flexão.	28
Figura 2.9 - Representação dos mecanismos de falha, a) deslocamento, b) falha devido à flambagem, c) levantamento de lascas de revestimento, d) falhas conformais, e) falha devido à tensões trativas.	31
Figura 2.10 - Modo de falha por fratura devido à flambagem, a) empilhamento e b) falha.	33
Figura 2.11 - Modo de falha por deslocamento, a) formação da trinca, b) propagação da trinca e c) deslocamento.	34
Figura 2.12 - Esquema de uma indentação.	35
Figura 2.13 - Imagens padrões para classificar a aderência.	40
Figura 2.14 - Diagrama de níveis de energia para o espalhamento Raman.	42
Figura 2.15 - Espectro Raman característico de um filme de DLC, destacando-se os fatores que afetam a mudança nas posições e nas intensidades das bandas D e G dos filmes.	43
Figura 2.16 - Comparação entre as estrutura do diamante, DLC e grafite.	44
Figura 2.17 - Diagrama ternário de fases do carbono amorfo.	45
Figura 3.1 - Esquema de caracterização das amostras.	51
Figura 3.2 - Análise da seção transversal de uma amostra de DLC/CrN depositada num substrato de aço (amostra A3). MEV.	53
Figura 3.3 - Análise da seção transversal de uma amostra de DLC/CrN depositada num substrato de aço (amostra A4). MEV.	54
Figura 3.4 - Análise qualitativa da composição da amostra de DLC/CrN depositada num substrato de aço. Mapas composicionais dos elementos C, Cr e Fe.	54
Figura 3.5 - Topografia de superfície da amostra A3.	56
Figura 3.6 - Topografia de superfície da amostra A4.	57
Figura 3.7 - Diagrama de direcionalidade, a) amostra A3 e b) amostra A4.	58

Figura 3.8 - Curvas carga-deslocamento típicas.	60
Figura 3.9 - Dureza em função do carregamento.	60
Figura 3.10 - Variação da dureza em função da espessura total da camada.	62
Figura 3.11 - Variação do módulo de elasticidade em função da espessura total da camada.	63
Figura 3.12 - Esquema das posições de indentação.	64
Figura 3.13 - Dureza obtida em cada posição de indentação.	65
Figura 3.14 - Esquema de ensaios de aderência.	65
Figura 3.15 - Equipamentos: a) macro-esclerômetro e b) micro-esclerômetro.	66
Figura 3.16 – Obtenção da carga crítica para amostra A1.	68
Figura 3.17 - Imagem do filme de DLC após ensaio de aderência pelo método do riscamento. Amostra A1, a) início do risco, b) meio do risco e c) fim do risco. Carga máxima de 5N. MEV.	69
Figura 3.18 - Imagem do filme de DLC após ensaio de aderência pelo método do riscamento, a) amostra A4 e b) amostra A5. Carga máxima de 5N. MEV.	69
Figura 3.19 - Imagem do filme de DLC após ensaio de aderência pelo método do riscamento. Amostra A4, a) início do risco, b) meio 1 do risco, c) meio 2 do risco e d) fim do risco. Carga máxima de 15 N. MEV.	70
Figura 3.20 - Cargas críticas obtidas para as amostras.	71
Figura 3.21 - Resultado qualitativo do ensaio de aderência Rockwell (HRC) para o filme de DLC/CrN na amostra A5, mostrando uma boa aderência, a) visão geral e b) detalhe das trincas. MEV.	72
Figura 3.22 - Resultado qualitativo do ensaio de aderência Rockwell (HRC) para o filme de DLC/CrN na amostra A2, mostrando uma aderência deficiente, a) visão geral e b) detalhe do deslocamento. MEV.	72
Figura 3.23 - Deslocamento da camada de DLC causada pela indentação, a) amostra A3 e b) amostra A5, para a carga de 400 N. MEV.	74
Figura 3.24 – Imagem de indentação, a) amostra A3 e b) amostra A5, para a carga de 400 N.	74
Figura 3.25 - Indentação típica na amostra A5 para uma carga de 1500 N, a) perspectiva, b) topografia e c) perfil.	75
Figura 3.26 - Mapas composicionais dos elementos C e Cr na amostra A3.	76
Figura 3.27 - Comportamento da resistência de interface em função da carga de indentação.	76
Figura 3.28 - Comportamento da tenacidade na interface em função da carga de indentação.	78
Figura 3.29 - Seção fraturada do filme DLC/CrN para a amostra A2.	79
Figura 3.30 - Seção fraturada do filme DLC/CrN para a amostra A5. MEV.	79
Figura 3.31 - Aquisição dos espectros na amostra.	80
Figura 3.32 - Espectro de deslocamento Raman.	81
Figura 3.33 - Comparação dos espectros Raman.	82
Figura 3.34 - Relação entre a mobilidade da banda G, a relação I_D/I_G com a porcentagem de ligações sp^3 presentes no filme.	84
Figura 3.35 - Esquema de configuração de deslizamento alternado.	85
Figura 3.36 - Curvas típicas de durabilidade: a) coeficiente de atrito, b) potencial de contato e c) triboscopia da amostra A3.	88

Figura 3.37 - Curvas típicas de durabilidade: a) coeficiente de atrito, b) potencial de contato e c) triboscopia da amostra A5.	89
Figura 3.38 - Durabilidade para as amostras A1, A2, A3, A4 e A5.	90
Figura 3.39 - Coeficiente de atrito para as amostras A1, A2, A3, A4 e A5.	90
Figura 3.40 - Imagem da triboscopia obtida para as amostra A3, A2 e A5, respectivamente, momentos antes de atingir o limite de 0,2.	92
Figura 3.41 - Imagem da triboscopia obtida para as amostra A3 e A5, respectivamente, momentos antes de atingir o limite de 0,2.	93
Figura 3.42 - Taxa de desgaste obtida para a amostra A4 nas cargas constantes de 7 N e 14 N nos tempos de 1, 3 e 5 horas.	94
Figura 3.43 - Imagem da interferometria e imagem da triboscopia obtida para a amostra A3 e o deslocamento da camada de DLC.	95
Figura 3.44 - Imagem da triboscopia obtida para a amostra A4.	96
Figura 3.45 - Imagem da triboscopia obtida para a amostra A5.	96
Figura 3.46 - Imagem da triboscopia obtida para a amostra A2.	97
Figura 3.47 - Coeficiente de atrito obtido para todas as amostras na carga constante de 7 N em um tempo de 1 hora.	97
Figura 3.48 - Taxa de desgaste dos revestimentos multifuncionais e dos contra corpos.	98
Figura 3.49 - Marca de desgaste do contra corpo com a presença da tribo camada. MEV.	99
Figura 3.50 - Marca de desgaste do contra corpo sem a presença da tribo camada. MEV.	99
Figura 4.1 - Conceitos utilizados para entender e definir o conceito de indentador efetivo.	103
Figura 4.2 - Tensão de von Mises ao longo das coordenadas x e z para o sistema 6 com coeficientes de atrito de a) 1,0, b) 0,5 e c) 0,1.	107
Figura 4.3 - Valores máximos da tensão von Mises ao longo do eixo z para todos os sistemas.	108
Figura 4.4 - Tensão normal x na superfície ($z=0$) para todos os sistemas.	109
Figura 4.5 - Tensão normal x na interface para todos os sistemas.	109
Figura 4.6 - Tensão normal x ao longo do eixo z para os sistemas 5 e 6.	110
Figura 4.7 - Estrutura proposta para um bom sistema de revestimento.	110
Figura 4.8 - Variação da carga aplicada em função da espessura do revestimento.	112
Figura 4.9 - Variação das tensões em função da espessura do revestimento.	113
Figura 4.10 - Comportamento das tensões máximas em função da distribuição da espessura entre os filmes.	114
Figura 4.11 - Tensão normal x na interface entre as camadas para todos os sistemas.	114
Figura 4.12 - Tensão de Von Mises na interface entre as camadas para todos os sistemas.	115
Figura 4.13 - Tensão cisalhante na interface entre as camadas para todos os sistemas.	115
Figura 4.14 - Tensão cisalhante na interface com o substrato para todos os sistemas.	116
Figura 4.15 - Ajuste do indentador efetivo com a curva de descarregamento de A1.	117
Figura 4.16 - Módulo para a determinação do módulo de elasticidade do revestimento.	118
Figura 4.17 - Relação H/E obtida no ensaio de indentação instrumentada.	119
Figura 4.18 - Comparação entre os sistemas multicamadas.	120
Figura 4.19 - Tensões críticas obtidas experimentalmente e tensões atuantes na interface obtidas na simulação, para a amostra A5.	122

Figura 4.20 - Tensões críticas obtidas experimentalmente e tensões atuantes na interface obtidas na simulação, para a amostra A3.	122
Figura 4.21 - Tensões críticas obtidas experimentalmente e tensões atuantes na interface obtidas na simulação, para a amostra A2.	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação entre os filmes de carbono amorfo com materiais de referência.....	48
Tabela 3.1 - Espessura nominal esperada dos filmes de DLC/CrN.....	52
Tabela 3.2 - Espessura média dos filmes de DLC/CrN obtidos via MEV.....	55
Tabela 3.3 - Parâmetros de amplitude e parâmetros funcionais da superfície do DLC.....	57
Tabela 3.4 - Valores médios da dureza e do módulo de elasticidade para a carga de 20 mN. .	62
Tabela 3.5 - Relação h_f/h_{\max} obtida no ensaio de indentação.	63
Tabela 4.1 - Parâmetros mecânicos dos diferentes sistemas hipotéticos.	105
Tabela 4.2 - Representação dos sistemas hipotéticos de espessura variável.	112
Tabela 4.3 - Representação dos sistemas hipotéticos de espessura constante.	113
Tabela 4.4 - Módulos de elasticidade do CrN e raios do indentador esférico efetivo.	118
Tabela AI.1 - Valores medidos dos raios da indentação e dos raios das áreas deslocadas. .	143
Tabela AII.1 - Resultados obtidos na espectroscopia Raman.....	145

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Raio da área de contato
a_c	Comprimento de trinca
A	Área de contato
B, n	Constantes do material
d_i	Parâmetros geométricos
D	Banda nos espectros Raman, referente ao grafite desordenado (sp^3)
e	Espessura do revestimento
E	Módulo de elasticidade longitudinal
E_f	Módulo de elasticidade do revestimento
E_s	Módulo de elasticidade do substrato
E_{ef}	Módulo de elasticidade efetivo
E_i	Módulo de elasticidade do indentador
E^*	Módulo de elasticidade no contato
$F(d)$	Função de área
G	Banda nos espectros Raman, referente ao grafite (sp^2)
G_e	Módulo de elasticidade transversal
G_t	Taxa de liberação da energia à frente da trinca
h	Profundidade de penetração
h_p	Distância entre dois pontos em oposição
h_{max}	Profundidade de penetração máxima
h_c	Profundidade de penetração de contato

h_s	Deslocamento da superfície no perímetro de contato
h_f	Profundidade final
h_e	Recuperação elástica
H	Dureza
H_f	Dureza do revestimento (filme)
I_D	Intensidade da banda D
I_G	Intensidade da banda G
K_1, K_2	Constantes
K_C	Fator crítico de intensidade de tensão
K_{IIC}	Tenacidade na interface
L	Largura do deslocamento no riscamento
\mathbf{N}	Vetor normal
P	Solicitação normal concentrada
r	Distância radial do centro de contato
R	Raio da interface anular gerada na indentação
R_i	Raio do indentador
R_{ind}	Raio do indentador esférico
r_c	Raio de curvatura da superfície
S_c	Rigidez elástica do contato
S_a	Rugosidade média
S_q	Rugosidade média quadrática
S_{sk}	Parâmetro de assimetria
S_{ku}	Parâmetro de achatamento
S_z	Altura máxima do perfil
S_k	Profundidade da rugosidade central
S_{pk}	Altura reduzida dos picos
S_{vk}	Profundidade reduzida dos vales

S_{bi}	Índice de apoio da superfície
S_{ci}	Índice do núcleo da superfície
S_{vi}	Índice do vale da superfície
ν_{le}	Frequência da luz espalhada
ν_{li}	Frequência da luz incidente
w_s	Deslocamentos normais à superfície da amostra
w_i	Deslocamentos normais à superfície do indentador
z	Distância entre o penetrador cônico e a superfície deformada após descarregamento
δ	Aproximação central dos dois corpos resultantes do contato
α_1	Constante do material
β	Ângulo do indentador com a superfície de contato
β_1	Parâmetro adimensional
β_d	Segundo parâmetro de Dundurs
σ_y	Tensão de escoamento
σ_{Yc}	Tensão de escoamento do revestimento
σ_{Ys}	Tensão de escoamento do substrato
σ_{mc}	Tensão média de compressão
σ_M	Tensão equivalente de Von Mises
σ_c	Tensão crítica
σ	Vetor resultante médio
σ_f	Tensão normal devido à flexão
σ_θ	Tensão circunferencial
σ_r	Tensão radial
σ_0	Tensão residual inicial no revestimento
$\sigma_r(R)$	Componente de tensão radial fora do limite de deslocamento
$\sigma_r(R-)$	Componente de tensão radial dentro do limite de deslocamento

γ	Deformação cisalhante
Γ_c	Medida da aderência
μ	Coeficiente de atrito
ρ	Densidade
ε	Deformação relativa
ϵ	Constante que depende da geometria do penetrador
ε_r	Deformação radial da superfície
ε_θ	Deformação circunferencial da superfície
$\varepsilon_{i\theta}$	Deformação circunferencial induzida na indentação
ε_{ir}	Deformação radial induzida na indentação
ε_θ	Deformação residual inicial no revestimento
τ	Tensão cisalhante
ν	Coeficiente de Poisson
ν_f	Coeficiente de Poisson do revestimento
ν_s	Coeficiente de Poisson do substrato
ν_i	Coeficiente de Poisson do indentador
ΔA	Região infinitesimal

SUMÁRIO

Capítulo I.....	1
1 Introdução.....	1
Capítulo II	7
2 Revisão bibliográfica.....	7
2.1 ANÁLISE DE TENSÕES	7
2.2 EQUAÇÕES DA TEORIA DA ELASTICIDADE.....	8
2.3 MECÂNICA DO CONTATO	12
2.4 COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS MATERIAIS.....	14
2.5 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA.....	15
2.5.1 <i>Curva de carregamento-descarregamento</i>	17
2.5.2 <i>Determinação das propriedades mecânicas</i>	19
2.6 ADERÊNCIA	23
2.6.1 <i>Riscamento</i>	25
2.6.2 <i>Indentação</i>	34
2.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN	40
2.8 CARBONO TIPO DIAMANTE	44
2.8.1 <i>Processos de obtenção do filme</i>	45
2.8.2 <i>Influência do hidrogênio</i>	45
2.8.3 <i>Propriedades do DLC</i>	47
2.8.4 <i>Modificação de um filme de DLC</i>	48
2.9 FILMES DE NITRETO DE CROMO	49
Capítulo III.....	51
3 Caracterização do revestimento.....	51
3.1 MEDIÇÃO DA ESPESSURA DO FILME MULTIFUNCIONAL.....	53
3.2 INTERFEROMETRIA	55
3.2.1 <i>Materiais e métodos</i>	55

3.2.2	<i>Resultados e discussões</i>	56
3.3	INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA	58
3.3.1	<i>Materiais e métodos</i>	59
3.3.2	<i>Resultados e discussões</i>	62
3.4	ADERÊNCIA	65
3.4.1	<i>Ensaio de aderência por riscamento</i>	66
3.4.2	<i>Ensaio de aderência Rockwell</i>	67
3.4.3	<i>Resultados e discussões</i>	67
3.5	DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE INTERFACE ENTRE AS CAMADAS	73
3.5.1	<i>Materiais e métodos</i>	73
3.5.2	<i>Resultados e discussões</i>	75
3.6	ESPECTROSCOPIA RAMAN	79
3.6.1	<i>Materiais e métodos</i>	80
3.6.2	<i>Resultados e discussões</i>	81
3.7	CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA	85
3.7.1	<i>Materiais e métodos</i>	85
3.7.2	<i>Análise da durabilidade dos revestimentos multifuncionais</i>	87
3.7.3	<i>Análise da taxa de desgaste dos revestimentos multifuncionais</i>	94
Capítulo IV	101
4	Simulações	101
4.1	SIMULAÇÃO DOS PROBLEMAS DE CONTATO PARA A OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÁSTICAS DE REVESTIMENTOS	105
4.1.1	<i>Materiais e métodos</i>	105
4.1.2	<i>Resultados e discussões</i>	108
4.2	SIMULAÇÃO DOS PROBLEMAS DE CONTATO PARA A OTIMIZAÇÃO DA ESPESSURA DE REVESTIMENTO	111
4.2.1	<i>Materiais e métodos</i>	111
4.2.2	<i>Resultados e discussões</i>	112
4.3	DETERMINAÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DO CrN VIA FILMDOCTOR® ..	116
4.3.1	<i>Materiais e métodos</i>	117
4.3.2	<i>Resultados e discussões</i>	118
4.4	SIMULAÇÃO DA TENSÃO CISALHANTE ATUANTE NA INTERFACE DLC/CrN	121
4.4.1	<i>Materiais e métodos</i>	121

4.4.2	<i>Resultados e discussões</i>	121
Capítulo V	124
5	Conclusões gerais	124
Capítulo VI	126
6	Projetos Futuros.....	126
Capítulo VII	127
7	Referências Bibliográficas.....	127
Anexo I – Parâmetros da indentação e da interface anular gerada na indentação	143
Anexo II – Parâmetros da espectroscopia Raman	145

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Ultimamente, tem-se presenciado uma preocupação cada vez mais determinante quanto ao consumo energético e emissões de poluentes. Grande parte da energia gasta está relacionada diretamente ao atrito e o desgaste. Há, igualmente, uma demanda crescente por produção de sistemas mecânicos de alta eficiência, mas, também, para desenvolver sistemas cada vez mais econômicos, silenciosos e não prejudiciais ao meio ambiente, havendo um limite imposto por materiais e tratamento de superfícies convencionais.

Por exemplo, com a revisão do protocolo de Montreal em 1993, os fabricantes de compressores herméticos têm promovido constantes aperfeiçoamentos no produto quanto à eficiência energética, redução de ruídos e vibrações e substituição dos gases refrigerantes, tipo clorofluorcarbonos (CFCs), por outros menos ou não prejudiciais à camada de ozônio (SUNG, 1998; SAFARI e HADFIELD, 1998; NA et al., 1997; SHEIRETOV et al., 1995).

Os compressores têm passado por uma fase de desenvolvimento com crescimento do número de patentes depositadas e do número de empresas ativas tecnologicamente. O início da fase de desenvolvimento coincide com a época em que foram tomadas medidas bastante restritivas ao uso de gases CFCs nos compressores, o que parece ter determinado a busca por novas soluções tecnológicas (FARIA, 2001). O crescimento mais acentuado pode estar associado à revisão feita em 1993 ao Protocolo de Montreal de 1987, alterando o prazo para banimento dos gases CFCs de 2000 para 1996. A antecipação forçou os fabricantes a desenvolverem tecnologias de gases refrigerantes, lubrificantes e materiais para permitir o funcionamento dos compressores com outros gases. Um dos prováveis motivos para o crescimento manter-se após 1996 foi a determinação, na mesma revisão de 1993 ao Protocolo de Montreal, da eliminação gradual dos gases hidroclorofluorcarbonos (HCFCs), substitutos imediatos dos CFCs, a partir de 2004 com conclusão em 2020.

A indústria de refrigeração tem substituído o clorofluorcarbono (CFC) por refrigerantes ambientalmente mais amigáveis, como os hidrofluorcarbonos (HFCs) (CANNADAY e POLYCARPOU, 2005), hidroclorofluorcarbonos (HCFCs) (DASCALESCU et al., 2009) e, mais recentemente, pelo isobutano R600a (DE MELLO et al., 2009; SILVA e SILVA, 2009; SARIIBRAHIMOGLU et al., 2010). Com a substituição dos gases refrigerantes, houve um aumento dos níveis de desgaste dos componentes do compressor. Esse fato tem sido atribuído, entre outros fatores, à alteração das interações do sistema gás refrigerante e o lubrificante (SUNG, 1998; NA et al., 1997).

Devido aos problemas de miscibilidade com os refrigerantes HFC, os lubrificantes do compressor também mudaram, de lubrificantes do tipo mineral para lubrificantes sintéticos.

A introdução de fluidos refrigerantes e lubrificantes alternativos e a necessidade de maior eficiência dos compressores alteraram a severidade dos contatos tribológicos, aumentando a falha operacional para projetos tradicionais. Nesse contexto, a tribologia de contatos críticos e possíveis novos materiais estão sendo amplamente pesquisados (CANNADAY e POLYCARPOU, 2005; SUNG, 1998; LEE e OH, 2003).

As interfaces de contato em compressores devem ser capazes de suportar condições severas de operação causadas pela tendência do uso de menores folgas e velocidades maiores para alcançar maior eficiência (SOLZAK e POLYCARPOU, 2006a e 2006b). Como o estado de lubrificação na maioria dos componentes do compressor é desconhecido, e normalmente opera nos regimes limite e misto de lubrificação (DEMAS et al., 2003), há um interesse em fazer a transição para compressores sem óleo com o intuito de eliminar os efeitos negativos da presença do lubrificante e, como consequência, a redução do fluxo de refrigerante sobre a eficiência termodinâmica de ciclos de refrigeração (SOLZAK e POLYCARPOU, 2006a e 2006b).

Técnicas de tratamentos superficiais têm sido estudadas e aplicadas em sistemas mecânicos, visando à elevação da resistência do produto ao desgaste, entre elas a implantação de íons em diversas ligas metálicas, a nitretação iônica, a aspersão térmica e diversas técnicas de deposição física a vapor. A aplicação de um revestimento permite que as propriedades finais resultantes sejam dependentes do conjunto substrato-revestimento-ambiente (DE MELLO et al., 2008, 2009).

Vários materiais para recobrimento também estão sendo pesquisados, entre eles, o nitreto de titânio, o compósito carbono/carboneto de tungstênio, os carbonos tipo diamante (DLCs), o nitreto de cromo e outros. O bom desempenho desses e de outros materiais frente ao desgaste

em sistemas mecânicos depende de muitos fatores, tais como a dureza do recobrimento, a aderência entre o substrato e o recobrimento e a capacidade de formação de filme tribológico duradouro (SUNG, 1998).

Além de tratamentos de superfície, também estão sendo pesquisados novos lubrificantes que tenham melhor interação com os materiais empregados na fabricação dos sistemas mecânicos, para melhorar a lubrificação dos componentes e reduzir seu desgaste (SUNG, 1998; NA et al., 1997).

Em particular, a lubrificação sólida e os lubrificantes sólidos estão aparecendo como uma alternativa promissora para controlar o atrito e o desgaste em sistemas mecânicos modernos. Uma combinação de lubrificação sólida e líquida é, também, factível e pode ter um efeito benéfico sobre o desempenho sinérgico do atrito e do desgaste de superfícies deslizantes, em especial nos regimes elastohidrodinâmico e limite de lubrificação (DE MELLO et al., 2009). Diversos materiais inorgânicos (por exemplo, metais de transição, grafite, nitreto de boro hexagonal e ácido bórico) podem proporcionar uma excelente lubrificação (LANSDOWN, 2004; ERDEMIR e FENSKE, 1998). A maioria destes sólidos devem a sua lubricidade a uma estrutura cristalina lamelar ou em camadas. Alguns outros (por exemplo, metais macios, politetrafluoretileno, certos óxidos e fluoretos de terras raras, diamantes e carbonos tipo diamante (DLCs), fulerenos) podem, também, proporcionar lubrificação, embora eles não tenham uma estrutura cristalina em camadas. O DLC é uma forma metaestável de carbono amorfo (ROBERTSON, 2002), preparado por uma grande variedade de técnicas PVD (deposição física a vapor) e CVD (deposição química a vapor). Os coeficientes de atrito e de desgaste do DLC em deslizamento seco estão entre os mais baixos registrados (BROOKES e BROOKES, 1991; MIYOSHI, 1995; ERDEMIR et al., 2000a, 2000b). O silício, incorporado aos filmes de DLC (DLC-Si), proporciona excelentes propriedades, tais como baixo atrito, alta durabilidade e estabilidade contra a umidade e temperatura. A adição de Si melhora a rugosidade superficial e a resistência de aderência (OGURI e ARAI, 1991). Estas propriedades superiores dos filmes de DLC-Si torna-os candidatos potenciais tanto para a indústria de refrigeração, em particular, quanto para a indústria mecânica em geral.

Para elementos de máquinas, o desenvolvimento de novos materiais que reduzam o atrito e aumentem a resistência ao desgaste dos componentes, têm recebido grande atenção, sendo a técnica de revestimento de peças com filmes finos de DLC uma das mais promissoras.

A empresa Sandvik Coromant introduziu o primeiro revestimento tribológico (TiC) em 1969 para proteger as ferramentas de corte (HOGMARK et al., 2000). Atualmente, mais de

70% das ferramentas metálicas de cortes fabricadas são recobertas por camadas que melhoram sua resistência ao desgaste (HOGMARK, 2004). A aplicação de revestimentos tribológicos em ferramentas de conformação e em componentes mecânicos tem um enorme potencial, pois estes constituem muito mais setores industriais do que as ferramentas de corte (HOGMARK et al., 2000). A aplicação de revestimentos em ferramentas de conformação também tem aumentado. Contudo, em componentes mecânicos, esta aplicação ainda é relativamente escassa. Para componentes mecânicos, em face à necessidade de materiais macios, a utilização de revestimentos de forma generalizada e econômica ainda não acontece devido à ausência de suporte mecânico desses materiais.

Apesar do considerável desenvolvimento da pesquisa, por meio de vários artigos publicados durante os últimos anos, não existe um lubrificante sólido que possa fornecer baixo atrito e baixo desgaste sob condições de temperatura e ambientes variados (DONNET e ERDEMIR, 2004). A fim de alcançar uma combinação de alta resistência ao desgaste, suporte de carga e baixo coeficiente de atrito, um processo de engenharia de superfície multifuncional que combine camadas propositalmente orientadas (revestimento multifuncional) pode ser aplicado a estes materiais macios (DE MELLO e BINDER, 2006). Assim, combinam-se características mecânicas do revestimento multifuncional e do substrato. Contudo, existe a necessidade de determinação de uma relação entre as espessuras dos filmes que compõem o revestimento multifuncional, de modo a potencializar a utilização do revestimento. Logo, neste trabalho, busca-se a otimização da espessura de revestimentos multifuncionais com potencial para a aplicação em sistemas mecânicos de alta eficiência, como os compressores herméticos, particularmente sobre substratos macios.

Uma das formas de buscar essa otimização é a análise de tensões e de deformações, as quais são compreendidas por meio do princípio da mecânica do contato, juntamente com os critérios de resistência. As teorias de contato entre corpos elásticos analisam o comportamento dos sólidos em contato, submetidos a uma dada solicitação, de modo a determinar os correspondentes deslocamentos, deformações e tensões instaladas. Estas teorias foram estabelecidas no âmbito da mecânica dos meios contínuos elásticos entre 1880 e 1895, recorrendo à teoria de Boussinesq e Cerruti para a análise dos semi-espaços elásticos, e à teoria de Hertz para o contato normal entre sólidos elásticos. Por meio da teoria de contato, pode se determinar a forma da área de contato e a sua evolução com o aumento da solicitação, a intensidade e a distribuição das pressões superficiais, normais e, eventualmente, tangenciais,

transmitidas através da superfície de contato (JOHNSON, 1985; TIMOSHENKO e GOODIER, 1951).

O estudo de tensões e deformações desse sistema é complexo, pois o mesmo é fortemente influenciado pelas características de interação entre o revestimento multifuncional e o substrato, e seu desempenho depende não só da dureza do revestimento, mas essencialmente do compromisso entre a dureza, a elasticidade, o desgaste e a aderência do revestimento ao substrato. Esse sistema complexo vem sendo estudado por diversos pesquisadores, com o intuito de melhor compreendê-lo (ZAIDI et al., 2006; DOLINKO e KAUFMANN, 2009; BULL e BERASETEGUI, 2006a).

Devido a esse grande número de fatores influentes na obtenção da espessura ótima de revestimentos multifuncionais, além da experimentação e do empirismo, técnicas eficientes de caracterização de revestimentos foram usadas juntamente com a ferramenta computacional, FilmDoctor[®]. O FilmDoctor[®] é um programa de otimização para qualquer contato e aplicações de carga, que permite a modelagem e simulação realista de uma grande variedade de situações de contato e de carregamento, mesmo em materiais estruturados, extremamente complexos, como os revestimentos multifuncionais. O programa apresenta o modelo hertziano estendido para materiais com multicamadas (SCHWARZER e FUCHS, 2006; SCHWARZER, 2004) e utiliza o conceito do indentador efetivo, introduzido por Pharr e Oliver, em 1995.

Deste modo, com a otimização de tribo revestimentos multifuncionais, particularmente sobre substratos macios, espera-se contribuir de forma significativa na otimização de sistemas mecânicos e na redução da emissão de poluentes, a fim de aumentar a confiabilidade, a durabilidade, a qualidade e o desempenho desses sistemas.

Neste trabalho, amostras de um sistema de multicamadas (CrN-Si-DLC depositadas num substrato de aço 1020 por deposição química em fase vapor intensificada por plasma) com diferentes espessuras dos filmes de DLC e CrN são submetidas às técnicas de caracterização de suas propriedades mecânicas, físico químicas e tribológicas, além da análise das tensões geradas no sistema, por meio de simulações, em função das diferentes espessuras que compõem o revestimento multifuncional.

Neste trabalho conclui-se que a espessura do revestimento tem um papel importante na origem das propriedades do revestimento. E a metodologia abordada, utilizando-se a experimentação, as técnicas de caracterização de revestimentos, juntamente com uma ferramenta computacional, mostrou-se eficiente.

No capítulo II, apresenta-se uma revisão dos conceitos necessários para o desenvolvimento deste trabalho. No capítulo III, é mostrado o conceito e a metodologia adotada para a caracterização do revestimento, assim como as técnicas usadas e resultados obtidos. No capítulo IV, é feita a análise dos campos de tensão do sistema revestimentos/substrato por meio de simulações. No capítulo V, são apresentadas as conclusões gerais. E, finalmente, as recomendações para futuros trabalhos são apresentadas no capítulo VI.

CAPITULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Análise de tensões

A maioria dos materiais utilizados em engenharia possui, até certo ponto, comportamento elástico. Se as forças externas que produzem deformação não excederem certo limite, a deformação desaparece quando as forças cessam de atuar. Na teoria da elasticidade será admitido que os corpos que suportam a ação de forças externas são perfeitamente elásticos, isto é, retomam a sua forma inicial completamente quando as forças deixam de atuar.

Não se considera a estrutura atômica, supõe-se ser a matéria de um corpo elástico, homogênea e distribuída continuamente no seu volume, de tal forma que o menor elemento retirado do corpo possui as suas mesmas propriedades físicas específicas. Supõe-se, ainda, ser o corpo isotrópico, e que as propriedades elásticas são as mesmas em todas as direções.

A hipótese da homogeneidade pode ser usada com bastante precisão, desde que as dimensões geométricas definidoras da forma de um corpo sejam muito grandes em comparação com as dimensões de um único cristal. Se os cristais forem orientados aleatoriamente, o material pode ser tratado como isotrópico, mas se determinada orientação dos cristais for predominante, as propriedades elásticas tornam-se diferentes em direções diferentes e a condição de anisotropia deve ser considerada.

Uma das principais preocupações no estudo dos meios contínuos é saber como as forças são transmitidas através destes meios. O estudo da interação entre as partes de um corpo deu origem ao conceito básico da mecânica do contínuo.

2.2 Equações da teoria da elasticidade

A Teoria da Elasticidade (TIMOSHENKO e GOODIER, 1951; BORESI e CHONG, 1987) admite um estado de equilíbrio dinâmico na sua formulação, neste estado o corpo elástico pode estar sujeito a ações de forças externas e internas. As forças externas, ou forças de superfície, são aquelas distribuídas ou concentradas sobre a superfície do meio elástico, tais como pressões de contato e pressões hidrostáticas. As forças internas, também chamadas de forças de volume, são forças tais como as forças de corpo (gravitacionais) e de inércia. Em diversas situações as forças internas se tornam inexpressivas em face às ações externas ao meio elástico. No estudo do equilíbrio dos semi-espacos elásticos, sob condições de carregamento estático, as forças internas são desprezadas e as forças externas são decompostas em componentes de tensão paralelas a eixos coordenados preestabelecidos.

A Fig. 2.1 apresenta um corpo em equilíbrio. Sob a ação de forças externas, forças internas serão produzidas entre as partes do corpo.

Para estudar a grandeza dessas forças, imaginemos um pequeno elemento de área ΔA , com uma força interna ΔF , que a parte positiva do elemento faz sobre ΔA . Esta força depende da área e da orientação da superfície ΔA . O vetor resultante médio é dado por:

$$\sigma = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\Delta A} \quad (2.1)$$

No caso mais geral, a direção da tensão é inclinada em relação à área ΔA sobre a qual atua, pode-se então decompô-la em duas componentes, uma tensão normal e uma tensão cisalhante.

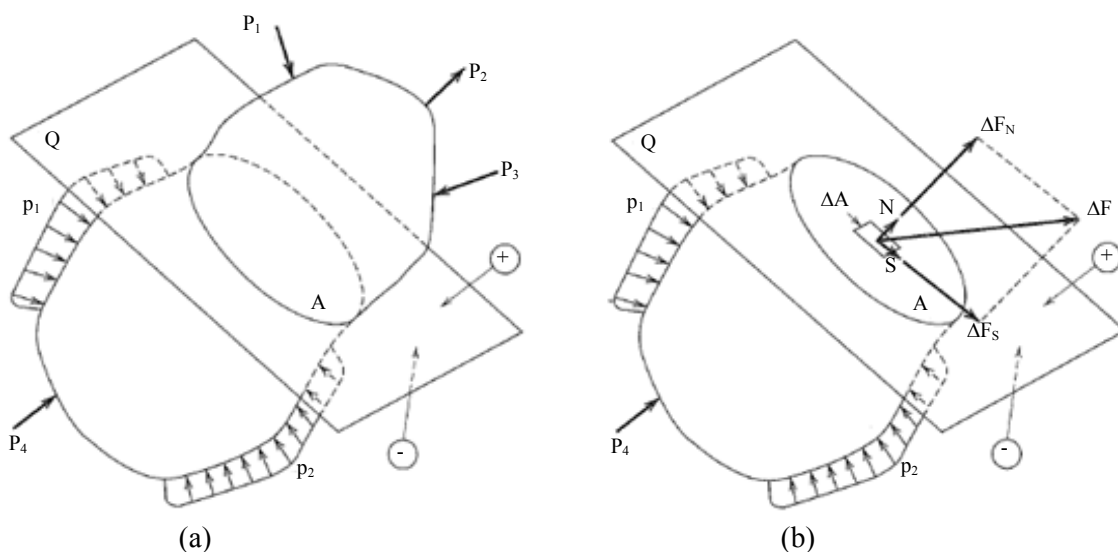


Figura 2.1 - Corpo em equilíbrio, a) cortado por um plano, b) força interna transmitida, Boresi et al. (1993).

Para a análise elástica-linear dos semi-espacos são assumidas as hipóteses de um material homogêneo, isotrópico e linearmente elástico. Admite-se que são lineares as expressões que relacionam as componentes de tensão com as de deformações (Lei de Hooke Generalizada) (BUDYNAS, 1977).

Com base em tais hipóteses as equações de equilíbrio de um corpo elástico podem ser obtidas. Seja M um ponto de um corpo elástico sob um determinado estado de solitações causado exclusivamente pela ação de forças de superfície. Considera-se uma força de corpo B (por unidade de volume), de componentes B_x , B_y e B_z . Assume-se tal ponto como um elemento infinitesimal da matéria de dimensões dx , dy e dz (Fig. 2.2).

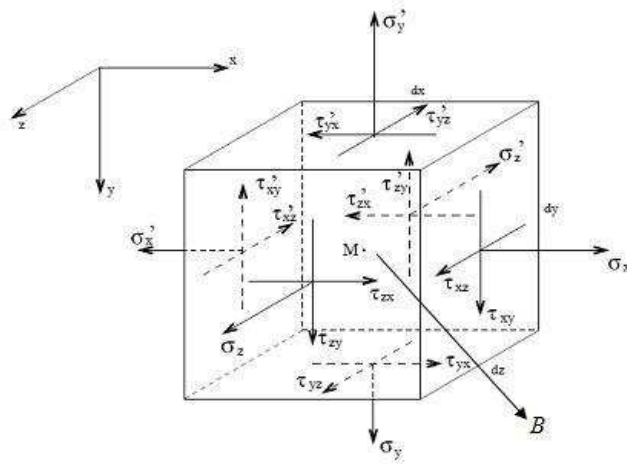


Figura 2.2 - Elemento infinitesimal da matéria representando um ponto sob tensão.

Com base na consideração da continuidade das tensões, as componentes de tensão correspondentes às faces paralelas diferem entre si de uma quantidade infinitesimal.

As equações gerais de equilíbrio estático são definidas pelos somatórios de ações, considerada cada uma das direções (x , y , z) e a simetria das tensões de cisalhamento, resultam nas seguintes equações:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} + B_x &= 0 \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} + B_y &= 0 \\ \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + B_z &= 0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

No estudo dos corpos elásticos, presume-se haver suficientes restrições para impedir seu deslocamento como corpo rígido. Logo, nenhum deslocamento de partículas do corpo é

possível sem que este sofra alguma deformação. Quando sobre um corpo deformável atuam forças de superfície, este sofre mudança de forma e de dimensões, passando de uma configuração inicial não deformada para uma final deformada.

Deste modo, com base na teoria da elasticidade (TIMOSHENKO e GOODIER, 1951), o campo de deslocamentos fica determinado pelas funções:

$$\begin{aligned} u &= u(x, y, z) \\ v &= v(x, y, z) \\ w &= w(x, y, z) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Respectivamente nas direções x , y e z .

Tais funções devem, por definição, ser contínuas, pois suas derivadas primeiras representam as deformações sofridas, conforme indicadas pelas equações que se seguem:

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{\partial u}{\partial x} \\ \varepsilon_y &= \frac{\partial v}{\partial y} \\ \varepsilon_z &= \frac{\partial w}{\partial z} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{xy} &= \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = 2\varepsilon_{xy} \\ \gamma_{xz} &= \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = 2\varepsilon_{xz} \\ \gamma_{yz} &= \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = 2\varepsilon_{yz} \end{aligned} \quad (2.5)$$

As seis componentes de deformação em cada ponto são completamente determinadas pelas três funções u , v , w , representando as componentes do deslocamento. Logo, as componentes de deformação não podem ser tomadas arbitrariamente como funções de x , y , z , mas estão sujeitas às relações obtidas a partir das Eq. (2.4) e (2.5):

Então,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varepsilon_x}{\partial y^2} &= \frac{\partial^3 u}{\partial x \partial y^2} \\ \frac{\partial^2 \varepsilon_y}{\partial x^2} &= \frac{\partial^3 v}{\partial x^2 \partial y} \\ \frac{\partial^2 \gamma_{xy}}{\partial x \partial y} &= \frac{\partial^3 u}{\partial x \partial y^2} + \frac{\partial^3 v}{\partial x^2 \partial y} \end{aligned} \quad (2.6)$$

A partir das Eq. (2.6), resulta a seguinte equação:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon_y}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \gamma_{xy}}{\partial x \partial y} \quad (2.7)$$

Mais duas relações do mesmo tipo podem ser obtidas por permutações cíclicas de x, y, z .

A partir das relações diferenciais, resultam as seguintes equações:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varepsilon_x}{\partial y \partial z} &= \frac{\partial^3 u}{\partial x \partial y \partial z} \\ \frac{\partial \gamma_{yz}}{\partial x} &= \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial \gamma_{xz}}{\partial y} &= \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial \gamma_{xy}}{\partial z} &= \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial z} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Logo:

$$2 \frac{\partial^2 \varepsilon_x}{\partial y \partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\partial \gamma_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial \gamma_{xz}}{\partial y} + \frac{\partial \gamma_{xy}}{\partial z} \right) \quad (2.9)$$

Outras duas relações semelhantes à Eq. (2.9) podem ser obtidas pela permutação de x, y, z . Obtendo seis relações diferenciais entre as componentes de deformação, as quais devem ser satisfeitas em virtude das Eq. (2.4) e (2.5).

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varepsilon_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon_y}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2 \gamma_{xy}}{\partial x \partial y} & 2 \frac{\partial^2 \varepsilon_x}{\partial y \partial z} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\partial \gamma_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial \gamma_{xz}}{\partial y} + \frac{\partial \gamma_{xy}}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial^2 \varepsilon_y}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon_z}{\partial y^2} &= \frac{\partial^2 \gamma_{yz}}{\partial y \partial z} & 2 \frac{\partial^2 \varepsilon_y}{\partial x \partial z} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \gamma_{yz}}{\partial x} - \frac{\partial \gamma_{xz}}{\partial y} + \frac{\partial \gamma_{xy}}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial^2 \varepsilon_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon_x}{\partial z^2} &= \frac{\partial^2 \gamma_{xz}}{\partial x \partial z} & 2 \frac{\partial^2 \varepsilon_z}{\partial x \partial y} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \gamma_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial \gamma_{xz}}{\partial y} - \frac{\partial \gamma_{xy}}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Estas equações diferenciais são denominadas condições de compatibilidade.

Usando a lei de Hooke generalizada, estas podem ser transformadas em relações entre as componentes de tensão (TIMOSHENKO e GOODIER, 1951):

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu \cdot (\sigma_y + \sigma_z)] \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu \cdot (\sigma_x + \sigma_z)] \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu \cdot (\sigma_x + \sigma_y)] \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned}
\gamma_{xy} &= \frac{1}{G_e} \cdot \tau_{xy} \\
\gamma_{xz} &= \frac{1}{G_e} \cdot \tau_{xz} \\
\gamma_{yz} &= \frac{1}{G_e} \cdot \tau_{yz}
\end{aligned} \tag{2.12}$$

Onde é E o módulo de elasticidade ou módulo de Young, ν o coeficiente de Poisson e G_e o módulo de elasticidade transversal ou módulo de Coulomb. Como se supõe ser o comportamento do material homogêneo, contínuo, isotrópico e linearmente elástico, existem duas propriedades mecânicas independentes E e ν , logo:

$$G_e = \frac{E}{2(1 + \nu)} \tag{2.13}$$

Assim ficam constituídas 15 relações, Eq. (2.2), (2.4), (2.5), (2.11) e (2.12), para a solução do equilíbrio e compatibilidade de deformações em um semi-espço elástico, homogêneo e isotrópico, sujeito à ação de forças externas de superfície. Esta teoria foi a base de formulação da Teoria de Boussinesq para o cálculo de deslocamentos, deformações e tensões em semi-espços elásticos.

2.3 Mecânica do contato

As teorias de contato entre corpos elásticos analisam o comportamento dos sólidos em contato, submetidos a uma dada sollicitação, de modo a determinar os correspondentes deslocamentos, deformações e tensões instaladas. Estas teorias foram estabelecidas no âmbito da Mecânica dos Meios Contínuos Elásticos entre 1880 e 1895, recorrendo à teoria de Boussinesq e Cerruti para a análise dos semi-espços elásticos, e à teoria de Hertz para o contato normal entre sólidos elásticos.

Os conceitos de mecânica do contato aplicam-se em várias áreas de conhecimento, particularmente em resistência de materiais e em tribologia. Em tribologia os conhecimentos de mecânica do contato são fundamentais na determinação das tensões e das deformações na zona de contato entre elementos mecânicos.

O primeiro estudo sobre tensões de contato foi feito por Hertz, que abordou o contato entre corpos elásticos homogêneos (JOHNSON, 1985). Na formulação de Hertz, a área de contato é suposta elíptica e cada um dos corpos em contato é considerado como um semi-sólido infinito com uma pequena região elíptica superficial sob sollicitação. Com esta última

simplificação, usualmente adotada nos estudos de tensões de contato, as tensões altamente concentradas na região de contato podem ser consideradas como sendo independentes das dimensões dos corpos e da maneira como eles são suportados. Para isto, as dimensões da área de contato devem ser pequenas quando comparadas às de cada corpo. Além disso, a área de contato deve ser pequena quando comparada ao raio equivalente da curvatura das superfícies. A teoria de Hertz admite, por fim, a inexistência de atrito entre as superfícies em contato.

O modelo para contato mecânico, proposto por Hertz em 1882, considera um contato meramente elástico e negligencia os efeitos da rugosidade superficial. Nas superfícies o contato ocorre através das asperidades existentes na mesma. O primeiro passo para modelar o contato é descrever o contato em um único par de asperidades. Na verdade, a maior parte dos modelos é desenvolvida com base em hipóteses semelhantes, que consistem em substituir as superfícies ásperas em contato por uma superfície equivalente (com características elásticas e geométricas que refletem os corpos de ambos) em contato com um plano rígido. A medida das asperidades geralmente é substituída por formas geométricas mais simples, principalmente esferas (PUGLIESE et al., 2008).

A área de contato real é inferior à área nominal. Portanto, em problemas reais envolvendo contato superficial, não é possível deixar de lado a rugosidade da superfície, pois isto poderia levar a avaliar valores de pressão de contato muito menores do que os efetivos e a subestimar o risco de falha superficial (CIULLI et al, 2008).

Quando sobre a superfície de um semi-espço elástico, atua uma solicitação pontual, com componentes normal e tangencial, aplicada sobre uma pequena superfície na vizinhança da origem do sistema de eixos, faz-se necessária a análise dos campos de deslocamentos, deformações e tensões que se desenvolvem nesse semi-espço elástico. No exterior da área, as componentes normal e tangencial da solicitação são nulas. Trata-se, portanto, de um tipo de problema de elasticidade em que as solicitações superficiais são conhecidas sobre toda a superfície.

A solicitação é bidimensional, a pressão normal e as pressões tangenciais apresentam, em geral, componentes segundo as direções x e y . Em consequência, o campo de tensões resultante é tridimensional, sendo as seis componentes do tensor das tensões, σ_x , σ_y , σ_z , τ_{xy} , τ_{yz} , τ_{xz} , diferentes de zero, em qualquer ponto do semi-espço (TIMOSHENKO e GOODIER, 1951).

A solução deste problema de elasticidade foi estabelecida por Boussinesq em 1885 para as pressões normais, e por Cerruti em 1882 para as pressões tangenciais, ambos recorrendo à teoria de potencial (LOVE, 1985, apud JOHNSON, 1985).

2.4 Comportamento mecânico dos materiais

Normalmente, duas tarefas distintas são necessárias à análise do comportamento mecânico dos materiais. A primeira tarefa é analisar o comportamento de sistemas propostos submetidos a carregamentos especificados. Para sistemas mais simples, podem-se usar as equações básicas para calcular tensão e deformação. Para sistemas mais complexos, costuma-se utilizar o Método dos Elementos Finitos para obtenção da distribuição de tensões e de deformações. Em alguns casos particulares, as soluções podem ser obtidas pela teoria da elasticidade. Outro passo é determinar que valores de tensão e/ou de deformação podem levar à falha do sistema em análise.

Se um sistema falha quando a tensão axial atinge a tensão de escoamento, o mecanismo de falha é o escoamento. Se um sistema falha quando a tensão axial atinge a tensão limite de resistência à tração, o mecanismo de falha comum é a fratura. Mas se um sistema está, invariavelmente, submetido a um estado de tensão multiaxial, é mais difícil se prever que valor de tensão causa a falha do mesmo.

No caso de um carregamento uniaxial, o mecanismo para falha pode ser determinado em função da tensão (trativa) principal, mas para um sistema submetido a um estado de tensão multiaxial as combinações de tensão irão acarretar a falha do sistema em questão.

A equação constitutiva do material é um ingrediente essencial a qualquer cálculo estrutural. Ele fornece a relação indispensável entre as tensões e as deformações, que é uma relação linear, no caso das análises elásticas (lei de Hooke) e uma relação muito mais complexa em relações não lineares, em análises inelásticas, envolvendo tempo e variáveis internas adicionais (CHABOCHE, 2008).

Na generalidade dos projetos de componentes estruturais, admite-se que as solicitações impostas conduzem a um comportamento elástico dos materiais que os constituem. No entanto, em determinadas situações, como por exemplo, motivo de segurança, é necessário prever o comportamento dos componentes perante o aparecimento de deformações com características plásticas. Para os materiais utilizados normalmente na construção mecânica, à temperatura ambiente, é possível analisar o seu comportamento recorrendo à teoria matemática da plasticidade (KARASUDHI, 1991; JORGE e DINIS, 2005).

O comportamento elasto-plástico é caracterizado por uma resposta do material, inicialmente elástica e, a partir de um determinado nível de tensão, por um comportamento essencialmente plástico. O comportamento plástico do material é geralmente acompanhado por uma invariância do seu volume. O comportamento do material, isto é, a deformação causada pelo carregamento é elástica, até um determinado ponto, denominado limite elástico, após o qual, o material apresenta deformação plástica.

A deformação plástica inicia-se quando a tensão equivalente atinge o valor da tensão de escoamento. O modo como se estabelece esse valor da tensão aplicada, de modo a compará-lo com a tensão de escoamento, denomina-se critério de escoamento.

Atingida a tensão de escoamento, este valor pode, ou não, manter-se constante com o aumento de deformação. Se esse valor não depender do aumento da deformação plástica, diz-se que o material tem um comportamento perfeitamente plástico. Se, ao contrário, o valor da tensão de escoamento, aumentar com o crescimento da deformação plástica, diz-se que o material está sofrendo um encruamento.

Toda a análise de tensões e de deformações, as quais são compreendidas por meio do princípio da mecânica do contato, juntamente com os critérios de resistência são usadas na ferramenta computacional, comentada na introdução, o FilmDoctor[®].

2.5 Indentação instrumentada

Filmes finos com espessuras que variam de dezenas de nanômetros a alguns micrômetros têm sido amplamente utilizados em microeletrônica e em muitas outras aplicações modernas de alta tecnologia (GAO et al., 2008). Uma área de investigação que tem visto grande quantidade de trabalho é a medição das propriedades mecânicas de filmes finos, um conhecimento que é crítico para compreender os mecanismos de falha e de deformação destas estruturas materiais de pequena escala.

A indentação instrumentada é uma das técnicas mais simples e rápidas de obtenção de uma variedade de dados experimentais acerca das propriedades mecânicas dos revestimentos. A notoriedade desta técnica está no fato de que as propriedades mecânicas do revestimento podem ser obtidas sem a necessidade de remoção do substrato.

Usando a técnica de indentação instrumentada, a abordagem clássica de Oliver e Pharr nos permite extrair convenientemente as propriedades mecânicas do material da amostra (OLIVER e PHARR, 1992, 2004). Uma das dificuldades deste método, quando aplicado a sistemas de filme-substrato, é como separar o comportamento de deformação da película fina

do efeito do substrato (DOERNER e NIX, 1986; HAN et al., 2006; XU e PHARR, 2006; GAO et al., 2008; TRICOTEAUX et al., 2010).

A determinação das propriedades mecânicas de filmes finos, depositados sobre um substrato, exige uma avaliação cada vez mais apurada na escala sub-micrométrica e que se utilizem indentações cuja dimensão permita analisar somente o comportamento do filme. Sabe-se que um material duro depositado sobre outro mais macio fornece um comportamento substancialmente diferente do caso filme macio em substrato relativamente duro. De modo a extrair-se apenas a contribuição do filme fino durante o ensaio, é necessário atingir profundidades de indentação bastante baixas, com um grande índice de resolução nas mesmas, na maior parte dos casos as indentações são da ordem das centenas de nanômetros (TAVARES, 2002).

O modelo de análise de dados da indentação instrumentada, em que os dados do descarregamento resultam de um contato puramente elástico, é de longe o mais bem sucedido e difundido. Esta abordagem foi desenvolvida durante 40 anos, com contribuições de vários grupos ao redor do mundo. A forma mais utilizada é aquela apresentada por Oliver e Pharr (1992).

O método foi desenvolvido para medir a dureza e o módulo de elasticidade de um material a partir de dados de carga e de deslocamento obtidos durante um ciclo de carga e descarga. Embora tenha sido originalmente planejado para aplicações com indentadores, como a pirâmide triangular Berkovich, percebe-se ser muito mais geral do que isso e se aplica a uma variedade de geometrias de penetradores axissimétricos incluindo a esfera. O funcionamento do método para indentação esférica vem sendo muito abordado. (OLIVER e PHARR, 2004; MANEIRO e RODRÍGUEZ, 2008; BARTIER et al., 2010)

A importância da indentação instrumentada deriva, em grande parte, do fato de que as propriedades mecânicas podem ser determinadas diretamente a partir de medidas de carga e de deslocamento sem a necessidade da imagem da impressão de dureza (PHARR, 1998) com equipamentos de teste de alta resolução, o que facilita a medição das propriedades de materiais em escala micrométrica e nanométrica. Por esta razão, o método tornou-se a principal técnica para determinar as propriedades mecânicas de filmes finos. Filmes com dimensões características da ordem de 1 μm são agora rotineiramente medidos, e com boa técnica. O método pode ser usado para caracterizar, pelo menos em um sentido comparativo, as propriedades de filmes tão finos como alguns nanômetros.

2.5.1 Curva de carregamento-descarregamento

Doerner e Nix (1986) elaboraram um método para determinar a dureza e o módulo elástico por meio de dados da curva de carregamento-descarregamento. Neste método, as curvas de descarregamento eram governadas somente pelas propriedades elásticas. Por meio de uma extrapolação da parte inicial da curva de descarregamento, através de um ajuste linear, obtiveram a profundidade de contato. Porém, o método desenvolvido por Oliver e Pharr (1992) é o mais utilizado, difundido e citado na literatura para determinar a dureza e o módulo elástico.

A Fig. 2.3 mostra um registro do ensaio, o qual geralmente consiste de um único ciclo de carregamento-descarregamento. Quando o material é carregado a uma carga máxima P_{max} , a profundidade de penetração aumenta até um máximo h_{max} (curva de carregamento). No descarregamento, à medida que a carga aplicada vai sendo retirada, o material apresenta certa recuperação elástica h_e e uma curva de descarregamento é registrada. Quando a carga aplicada se anula, a profundidade final não será zero, e sim um valor h_f , devido à deformação plástica deixada pelo indentador no material. Em carga máxima P_{max} , a profundidade de penetração máxima h_{max} alcançada pelo indentador será (MIKOWSKI, 2008):

$$h_{max} = h_c + h_s = h_f + h_e. \quad (2.14)$$

Onde h_c é a profundidade de penetração de contato e h_s é o deslocamento da superfície no perímetro de contato.

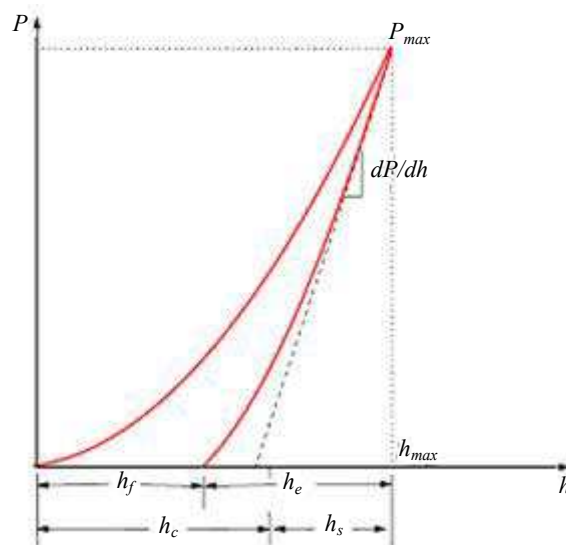


Figura 2.3 - Curva carga-deslocamento para carregamento elasto-plástico seguido por descarga elástica. Adaptado de Oliver e Pharr (1992).

Existem quatro quantidades importantes que devem ser obtidas por meio da curva carga-deslocamento, são elas a carga máxima (P_{max}), o deslocamento máximo (h_{max}), a rigidez do contato (dP/dh) e a profundidade final, h_f , a profundidade de penetração permanente após o completo descarregamento do indentador.

A análise usada para determinar a dureza, H , e o módulo de elasticidade, E , é essencialmente uma extensão do método proposto por Doerner e Nix (1986). No método usado por Doerner e Nix, a área de contato permanece constante enquanto o penetrador é retirado, e a curva de descarga resultante é linear.

Em contraste, as experiências têm mostrado que as curvas de descarga são nitidamente curvadas e geralmente bem aproximadas pela relação (OLIVER e PHARR, 2004):

$$P = \alpha_1 (h - h_f)^m \quad (2.15)$$

Onde α_1 e m são constantes.

Oliver e Pharr (1992, 2004) propuseram uma melhoria do método proposto por Doerner e Nix (1986) utilizando a relação acima obtida devido aos trabalhos desenvolvidos por Sneddon (1965). Sneddon propõe que os dados de descarregamento de um contato elástico para indentadores das mais variadas geometrias (esfera, cone, plano e parabolóide de revolução) seguem a relação mostrada na Eq. (2.15).

A Fig. 2.4 mostra uma representação esquemática da superfície de um material antes, durante e após a penetração de um indentador carregado por uma carga P .

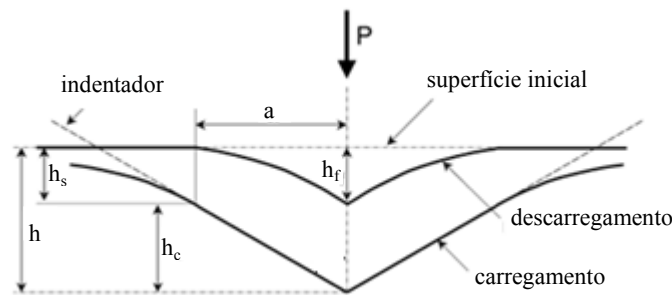


Figura 2.4 - Representação esquemática da geometria da superfície da amostra nas situações de carga máxima e após a retirada do indentador, Oliver e Pharr (1992).

Durante o carregamento do indentador para dentro do material a uma carga pré-estabelecida, em qualquer instante de tempo uma profundidade de penetração h é alcançada e dada por (OLIVER e PHARR, 1992):

$$h = h_c + h_s. \quad (2.16)$$

Em um ensaio de indentação instrumentada, a carga P e a profundidade de penetração h são registradas em função do tempo, de modo a fornecer a relação carga em função da profundidade.

2.5.2 Determinação das propriedades mecânicas

Num ciclo completo de penetração, é necessário medir a rigidez elástica do contato S_c , a fim de determinar a área de contato projetada. A rigidez S_c é calculada pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima, isto é, em que $h=h_{max}$. Matematicamente ela é dada por:

$$S_c = \frac{dP}{dh} = \alpha m (h - h_f)^{m-1} \quad (2.17)$$

A partir da aplicação da componente elástica da solução da relação de força deslocamento de Sneddon (1965), Oliver e Pharr (1992) obtiveram o deslocamento do perímetro de contato:

$$h_s = \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (2.18)$$

Em que ϵ é uma constante que depende da geometria do penetrador. Os valores importantes são: $\epsilon = 0,72$ para um perfil cônico, $\epsilon = 0,75$ para um parabolóide de revolução (que se aproxima de uma esfera para pequenas profundidades), e $\epsilon = 1,00$ para um perfil plano. Baseado na observação empírica de que as curvas de descarga são melhores aproximadas por meio de um penetrador que se comporta como um parabolóide de revolução ($m = 1,5$), o valor de $\epsilon = 0,75$ foi recomendado e, desde então, o valor padrão usado para análise. Trabalhos nessa área forneceram um retrato mais completo de porque ϵ assume este valor (PHARR e BOLSHAKOV, 2002; OLIVER e PHARR, 2004).

Usando a equação que descreve o deslocamento vertical da periferia de contato, tem-se a partir da geometria da Fig. 2.13, a profundidade de contato h_c .

$$h_c = h_{max} - h_s. \quad (2.19)$$

Logo:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S}. \quad (2.20)$$

Supondo que $F(d)$ seja uma função de área que descreve a área projetada (ou transversal) do penetrador, a uma distância d de sua ponta, a área de contato A é então:

$$A = F(h_c). \quad (2.21)$$

A função de área, também às vezes chamada de função da forma do indentador, deve ser cuidadosamente avaliada por meio de medições independentes, de modo que os desvios não ideais da geometria do penetrador sejam levados em conta. A influência da geometria de contato na determinação da dureza e do módulo de elasticidade tem sido amplamente discutida (OLIVER, 2001; FRANCO et al., 2004; CHEN et al., 2007; XU e LI, 2008; LI et al., 2010).

Uma vez que a área de contato é determinada, a dureza H é definida como a pressão média que o material suporta sob carregamento, e é calculada por:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2.22)$$

Note que, por esta definição de dureza, baseada na área de contato sob carga, se houver recuperação elástica significativa durante o descarregamento, o valor obtido pode desviar-se da tradicional dureza medida a partir da área da impressão de dureza residual.

O módulo de elasticidade pode ser estimado a partir de uma relação bem conhecida entre a área verdadeira de contato projetada A , a rigidez de contato S_c , e o módulo de elasticidade efetivo E_{ef} (OLIVER e PHARR, 2004). A medição do módulo de elasticidade decorre da sua relação com a área de contato e a rigidez de contato medida por meio da relação.

$$S_c = \beta_1 \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{ef} \sqrt{A} \quad (2.23)$$

Essa relação foi apresentada por Sneddon (1965). Mais tarde, Pharr, Oliver e Brotzen (1992) mostraram que a equação anterior é uma equação que se aplica a indentadores com uma grande variedade de formas, em que E_{ef} é o módulo de elasticidade efetivo definido por:

$$\frac{1}{E_{ef}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2.24)$$

O módulo de elasticidade efetivo leva em conta o fato de que deslocamentos elásticos ocorrem em ambos, na amostra, sendo o módulo de elasticidade E e o coeficiente de Poisson ν , e no indentador, com constantes elásticas E_i e ν_i . Note que a equação anterior é uma relação muito geral que se aplica a qualquer indentador axissimétrico (PHARR, OLIVER e BROTZEN, 1992). Apesar de originalmente obtida para o contato elástico, tem-se demonstrado que a mesma se aplica igualmente ao contato elasto-plástico (CHENG e

CHENG, 1997, 2004), e que não é afetada por pequenas perturbações da geometria puramente axissimétrica e, também, pelo efeito de empilhamento (pile-up) e rebaixamento (sink-in).

No método original para a medição de dureza e do módulo de elasticidade, o parâmetro adimensional β_I foi tomado como unitário. Tradicionalmente, β_I foi utilizado para explicar os desvios da rigidez causada pela falta de simetria axial para indentadores piramidais. No entanto, foi demonstrado que, mesmo para uma indentação de um semi-espaço elástico por um cone rígido axissimétrico, β_I pode divergir significativamente (HAY et al., 1999).

Oliver e Pharr (2004) desenvolveram uma melhor compreensão da mecânica do contato em que o método é baseado, principalmente por meio da simulação por elementos finitos. Isso permitiu a análise da mecânica do contato elástico-plástico, influenciando os métodos de medição, resultando em melhor compreensão da origem física de algumas das constantes empíricas necessárias no método e, também, em melhor apreensão das limitações do método, principalmente em materiais que formam o empilhamento.

O fenômeno de empilhamento é um fenômeno em que o material plasticamente se levanta ao redor da impressão de contato. Já no contato predominantemente elástico, o fenômeno que ocorre é o de rebaixamento, em que o material ensaiado sofre um “afundamento” ao redor da impressão de contato. Ambos os fenômenos estão mostrados esquematicamente na Fig. 2.5.

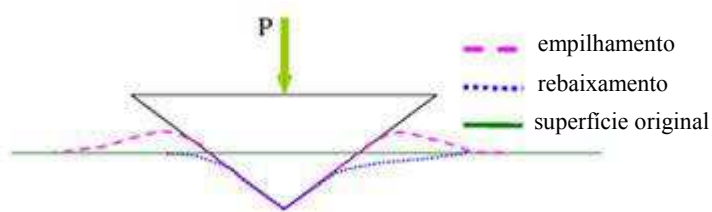


Figura 2.5 - Representação esquemática dos efeitos de empilhamento e de rebaixamento durante uma indentação. Adaptado de Giannakopoulos e Suresh (1999).

Durante a ocorrência do empilhamento, a área de contato é maior do que a prevista na teoria do contato elástico (PHARR e OLIVER, 1992, 2004). Com isso, a dureza e o módulo de elasticidade são superestimados quando não se considera esse aumento de área conforme descrito no trabalho de Oliver e Pharr (PHARR, 1998). As principais características que influenciam a ocorrência do empilhamento são a relação entre tensão de escoamento, módulo de elasticidade e o expoente de encruamento do material.

Comumente, o empilhamento ocorre em materiais com baixa relação σ_y/E ou com baixa capacidade de encruamento. Oliver e Pharr (1992) indicam que para $\sigma_y/E > 0,03$ o empilhamento não é significativo. Geralmente, não se conhece σ_y/E , no entanto, trabalhos têm mostrado que existe grande correlação entre σ_y/E e a relação entre a profundidade final e máxima de indentação (h_f/h_{\max}). Segundo Oliver e Pharr (1992), o empilhamento é insignificante para $h_f/h_{\max} < 0,7$, caso contrário, o empilhamento pode ou não ser significativo dependendo do encruamento. Materiais típicos que possuem $h_f/h_{\max} < 0,7$ são cerâmicas e metais duros.

Shu et al. (2007) afirmam que o método de Oliver e Pharr é uma maneira eficiente e popular de medição de dureza e do módulo de elasticidade de muitas classes de materiais sólidos. No entanto, existe uma série de erros entre os valores reais e os valores calculados quando o método de Oliver e Pharr é aplicado a materiais não incluídos no pressuposto básico proposto anteriormente. Shu et al. (2007) utilizam o teorema da análise dimensional e do método de elementos finitos para avaliar os erros para materiais altamente elástico e totalmente plásticos com diferentes expoentes de encruamento. Os resultados das simulações numéricas obtidos por Shu et al. (2007), mostram que os erros obtidos, usando o método de Oliver e Pharr, são principalmente dependentes da relação entre o módulo de elasticidade efetivo e a tensão de escoamento (E_{ef}/σ_y) e o expoente de encruamento.

Recentemente, o método também tem sido usado para materiais anisotrópicos (LA BARBERA-SOSA et al., 2010). O método de Oliver e Pharr tem sido adotado como um método padrão e incorporado em equipamentos de testes de alta resolução utilizados para medir essas propriedades. No entanto, muitos autores têm argumentado contra a validade deste método, porque não existe uma teoria ideal que possa tratar todos os casos (CHENG e CHENG, 2004; MA et al., 2006; ZHOU et al., 2006).

Várias metodologias têm sido apresentadas, as quais levam em conta a formação do empilhamento (MCELHANEY et al., 1998; BOLSHAKOV e PHARR, 1998; OLIVER, 2001; ZHOU et al., 2006; LEE et al., 2008; KE e LANHONG, 2008; ZHOU et al., 2008). Zhou et al. (2006) apresentam uma metodologia mais eficaz e precisa para determinar a dureza do filme, extremamente aplicável para o sistema de um filme macio sobre um substrato duro. Uma das vantagens mais marcantes desta metodologia é que tem vários efeitos significativos que são evitados no método de Oliver e Pharr, como a contribuição do substrato e a formação do empilhamento.

De acordo com Oliver e Pharr (2004) e Boshakov e Pharr (1998), a ocorrência do empilhamento em torno da impressão de contato, que é afetado pela relação entre o módulo de elasticidade efetivo e a tensão de escoamento e o expoente de encruamento do material indentado, é o gatilho para os erros na dureza e no módulo de elasticidade, obtidos com o método.

2.6 Aderência

Os problemas de aderência de revestimentos com espessuras da ordem do micrometro são muito discutidos. O corpo sólido pode simplesmente funcionar como um substrato ou pode ter suas propriedades específicas melhoradas, de alguma forma, por meio da aplicação do revestimento. A melhoria da superfície é, portanto, uma alteração intencional das propriedades óticas, elétricas, químicas, mecânicas ou tribológicas da superfície sólida.

Uma aderência suficientemente boa entre revestimento e substrato é de extrema importância para a utilização de tal sistema. Esses revestimentos podem ser produzidos por diferentes tecnologias, como a deposição física a vapor (PVD), em um vácuo, ou deposição química a vapor (CVD) a partir da fase gasosa. A preparação e a tecnologia de produção podem influenciar significativamente na forma como os materiais irão aderir e, conseqüentemente, no modo de falha (BULL, 1991).

Como a definição de aderência não é uma questão simples, a caracterização dessa propriedade também tem gerado considerável debate na literatura técnica. A aderência pode ser medida como o valor máximo da tensão aplicada para separar o revestimento do substrato. No entanto, existem vários outros métodos de ensaio, que podem ser utilizados para avaliar a aderência de um determinado sistema revestimento/substrato. Muitos desses ensaios são qualitativos ou semi-quantitativos e a aderência é avaliada a partir do aparecimento de uma trinca na superfície (OLLENDORF e SCHNEIDER, 1999). De acordo com o caráter frágil ou dútil do revestimento e do substrato, os diferentes modos de falha podem ser produzidos, estas falhas contribuem para propagar uma trinca ou um deslocamento (spalling) através da interface. Portanto, vários métodos para medir a aderência são baseados em duas etapas. Na primeira etapa, uma perturbação é introduzida na amostra revestida produzindo um deslocamento. A segunda etapa consiste na avaliação da extensão do deslocamento gerada, que pode ser diretamente relacionado com a força de aderência.

A Sociedade Americana para Testes de Materiais (ASTM D 907-70) (CHALKER et al., 1991) define aderência como “o estado no qual duas superfícies estão ligadas por meio de

forças interfaciais”. Estas forças de ligação podem ser do tipo Van der Waals, eletrostáticas e/ou forças de ligação química, efetivas na interface revestimento/substrato.

Segundo Pulker et al. (1981), os métodos de medição utilizados para determinar o grau de aderência podem ser classificados e subdivididos de acordo com vários critérios, em métodos mecânicos e não mecânicos.

Na aplicação do método de medição do grau de aderência é importante saber, entre outras coisas, se o método pode ser realizado sem danificar o objeto testado, se fornece resultados reprodutíveis e qual a dimensão do erro específico do método de medição. A simplicidade dos aparelhos de medição e do tempo necessário para fazer a medição deve ser igualmente levada em conta. A utilização de um método de medição que simule com maior precisão possível o tipo de tensão a que o sistema revestimento/substrato será submetido em serviço, também, é de grande importância.

Nos métodos mecânicos de determinação de aderência, a medição é realizada por meio da aplicação de uma força sobre o sistema revestimento/substrato. Esta força provoca uma tensão mecânica na interface que remove o filme a partir do substrato, uma vez que a tensão tenha sido elevada para um nível apropriado.

Além da tensão causada por forças externas, muitas tensões internas inerentes ao filme estão presentes, que de algum modo também afetam a interface e influenciam os resultados das medições experimentais de aderência. Em casos extremos, as tensões internas, por si só, conduzem ao deslocamento do filme, ou a falhas de coesividade no substrato (VOLINSKY et al., 2002). Em geral, a fratura pode aparecer em qualquer uma das regiões mostradas na Fig. 2.6. A região 1 é o interior do filme e a região 3 é o interior do material do substrato que estão suficientemente afastadas da interface. Se a separação ocorre em uma destas duas regiões, então, a falha é coesiva. Em uma escala atômica, região 2 pode ser tanto uma interface muito bem definida, ou uma interface de camada difusa. Para medição da aderência, a separação deve ter lugar nesta região.

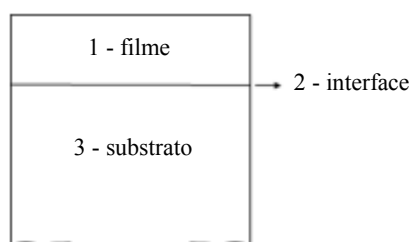


Figura 2.6 - Três regiões em que a falha pode ocorrer, Pulker et al. (1981).

A medição da aderência de revestimento é difícil. Em diferentes locais do substrato, pode haver resultados completamente diferentes. A ligação entre o revestimento e o substrato tem que ser destruída para descobrir o quão forte esta é. Portanto, a medição da aderência é na sua maioria feita com processos destrutivos. Mas a maioria dos métodos tem sido otimizada para afetar apenas uma pequena área.

2.6.1 Riscamento

A aderência é uma das principais propriedades que um filme depositado sobre um determinado substrato deve apresentar em qualquer aplicação tecnológica. De acordo com ZAIDI et al. (2006), a aderência insuficiente pode levar a falhas prematuras devido às fraturas interfaciais. Para avaliar esta propriedade o ensaio do riscamento (“scratch test”) é amplamente utilizado.

O ensaio de riscamento tem sido utilizado para avaliar a aderência de revestimentos duros e finos e é uma ferramenta útil para o desenvolvimento ou garantia da qualidade do revestimento, como exposto na literatura (PERRY, 1983; HINTERMANN, 1984; BULL e RICKERBY, 1990). Com o intuito de fornecer a medida de aderência do sistema revestimento/substrato, este ensaio vem sendo utilizado há muitos anos (PERRY, 1981). No entanto, o ensaio é influenciado por uma série de fatores intrínsecos e extrínsecos. O estado de tensões em torno do sistema revestimento/substrato é muito complexo e é difícil determinar as tensões que levam ao deslocamento. No entanto, por uma cuidadosa análise dos modos de falha observados no ensaio de riscamento (alguns dos quais não estão relacionados com a aderência) é possível identificar falhas adesivas e, em alguns casos, estas ocorrem em regiões onde o estado de tensão é relativamente simples e a quantificação pode ser tentada (BULL e BERASETEGUI, 2006a, 2006b).

Diferentes falhas que incluem desprendimento do revestimento, trincas ao longo da interface e deformação plástica ou trincas no revestimento ou no substrato podem ocorrer (BULL, 1997). É normal que vários modos de falha ocorram ao mesmo tempo e isto pode tornar os resultados do ensaio de difícil interpretação (DYRDA e SAYER, 1999).

O ensaio de riscamento consiste normalmente no contato entre um penetrador de diamante e a superfície do revestimento. Uma força normal é aplicada e progressivamente aumentada. Simultaneamente ao início da aplicação da força, a amostra é movida com uma velocidade linear constante até que se atinja a carga máxima previamente determinada para o

ensaio (BULL et al., 1988). Após o término do ensaio, a superfície da amostra é avaliada qualitativamente em um microscópio ótico com relação à ocorrência ou não de falha de aderência do filme ao substrato. O modo de falha é classificado em dois tipos distintos: modo coesivo e modo adesivo. O primeiro é relacionado a uma boa aderência, sendo caracterizado pela permanência do filme ao longo de toda a trilha do risco, ou seja, o substrato não é exposto. O segundo está relacionado a uma aderência de qualidade mais baixa, sendo caracterizado pelo deslocamento do filme, expondo o substrato.

Os modos de falha no ensaio de riscamento dependerão de muitos fatores e são mais facilmente caracterizados em termos de dureza tanto do substrato quanto do revestimento. Bull e Berasetegui (2006a, 2006b) mostram que para o revestimento e o substrato macios o ensaio é dominado por deformação plástica e pela formação de sulcos e pouca ou nenhuma trinca é observada, com exceção para altas cargas. Para revestimentos duros em substratos moles, a deformação do substrato é predominantemente plástica, enquanto o revestimento pode se deformar plasticamente ou fraturar. Revestimentos moles sobre um substrato duro tendem a deformar plasticamente. Considerável redução de espessura do revestimento por deformação plástica irá ocorrer e a fratura do substrato torna-se significativa. Para revestimentos duros em substratos duros a deformação plástica é mínima e o modo de fratura frágil é dominante.

O ensaio de riscamento é muito mais útil para revestimentos duros, especialmente quando estes são depositados em substratos moles. Para um revestimento duro sobre um substrato mole estão envolvidos os modos de falha por deslocamento e a fratura devido à flambagem (Bull, 1991, 1997) e, portanto, podem ser utilizados como base para um ensaio de aderência.

2.6.1.1 Tensões induzidas pelo indentador

Durante o ensaio de riscamento, em um revestimento bem aderido, o revestimento é arrancado se a tensão de compressão a frente do indentador alcançar um valor crítico (BULL, 1997). Xie e Hawthorne (2002) mostram que a tensão média de compressão σ_{mc} , ao longo da área de um semi-anel à frente do indentador (com largura de L como mostrado na Fig. 2.7), pode ser expressa como (XIE e HAWTHORNE, 2001):

$$\sigma_{mc} = K_1 H_f^{0,5} E_f^{0,3} E_s^{0,2} \frac{a}{R_i} \quad (2.25)$$

Em que K_I é uma constante, H_f é a dureza do revestimento (filme), E_f é o módulo de elasticidade do revestimento, E_s é o módulo de elasticidade do substrato, a é o raio da área de contato e R_i é o raio indentador. O valor de K_I depende da razão de R_i para L em que L é a largura do desprendimento, que é usualmente de pelo menos 20 vezes a espessura do revestimento. Xie e Hawthorne (2002) constaram que K_I é aproximadamente proporcional à relação $(R_i/L)^{0.7}$. Portanto,

$$\sigma_{mc} = K_2 H_f^{0.5} E_f^{0.3} E_s^{0.2} \left(\frac{R_i}{L} \right)^{0.7} \frac{a}{R_i} \quad (2.26)$$

$$\sigma_{mc} = K_2 H_f^{0.5} E_f^{0.3} E_s^{0.2} \left(\frac{a}{L} \right)^{0.7} \left(\frac{a}{R_i} \right)^{0.3} \quad (2.27)$$

em que K_2 é uma constante independente da geometria da deformação.

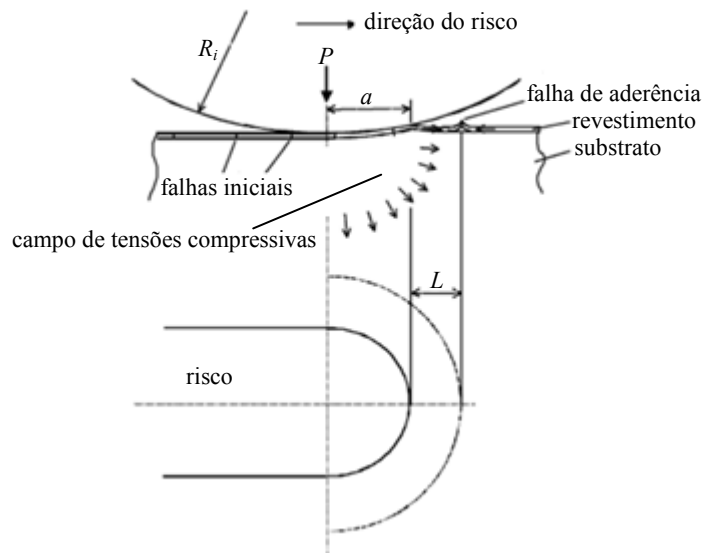


Figura 2.7 - Ilustração esquemática de uma falha de aderência em um sistema revestimento duro/substrato macio, causado por tensões de compressão induzidas por um indentador, Xie e Hawthorne (2002).

Como o campo de tensões compressivas, vários outros tipos de tensões também são induzidos no revestimento pelo indentador e podem causar uma falha coesiva em vez de uma falha interfacial no revestimento.

A Fig. 2.8 mostra as tensões induzidas devido à flexão durante um ensaio de riscamento realizado em sistema revestimento duro/substrato macio, o indentador desloca material do substrato do fundo do risco para as bordas. Assim, o revestimento é submetido a uma deformação de flexão. Esta flexão induz campos de tensão no revestimento que são

complexos. No entanto, conforme mostrado na Fig. 2.8, a deformação transversal é muito pequena e, portanto, considera-se apenas a deformação perpendicular à direção do risco. Utilizando o método de Rabiei et al. (1999), estas deformações podem ser estimadas.

A deformação normal no revestimento está relacionada com o raio de curvatura da superfície, r_c , por:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \frac{z}{e} \quad (2.28)$$

em que,

$$\varepsilon_{\max} = \frac{e}{r_c}. \quad (2.29)$$

Sendo a espessura do revestimento igual a $2e$, deformação na superfície ($z=e$) será de tração e na interface ($z=-e$) será de compressão. Relacionando r_c com a superfície do perfil do revestimento, $z(x)$, tem-se:

$$r_c = \frac{\left(1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right)^{3/2}}{\frac{d^2z}{dx^2}} \quad (2.30)$$

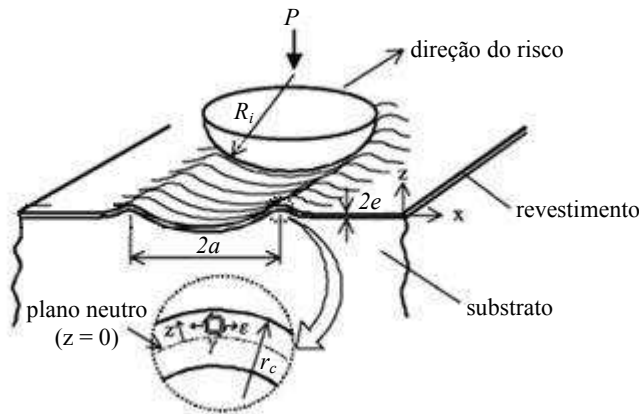


Figura 2.8 - Ilustração esquemática das tensões induzidas devido à flexão, Xie e Hawthorne (2002).

Além disso, existe uma deformação cisalhante devido à flexão que está relacionada com r_c e sua variação em função da localização espacial, x , ao longo do revestimento, dada por:

$$\gamma = \gamma_{\max} \left(1 - \left(\frac{z}{e}\right)^2\right) \quad (2.31)$$

com,

$$\gamma_{\max} = \left(\frac{e}{r_c} \right)^2 (1 - \nu_f) \frac{dr}{dx} \quad (2.32)$$

Sendo a deformação no plano neutro ($z=0$), em que ν_f é o coeficiente de Poisson do revestimento.

Até o limite elástico do revestimento ser atingido, a tensão normal, σ_f , devido a flexão é dada por:

$$\sigma_f \approx E_f \varepsilon = E_f \frac{z}{r} \quad (2.33)$$

Em que E_f é o módulo de elasticidade do revestimento. Quando a tensão excede o limite elástico, o limite de escoamento do revestimento é atingido, logo:

$$\sigma_f = \sigma_y. \quad (2.34)$$

Em que σ_y é o valor da tensão de escoamento do revestimento sob tração pura (ou compressão). A tensão cisalhante τ proveniente do efeito da flexão é dada por:

$$\tau \approx G_f \gamma = \frac{E_f}{2(1 + \nu_f)} \gamma = \frac{E_f (1 - \nu_f)}{2(1 + \nu_f)} \frac{e^2 - z^2}{r_c^2} \frac{dr}{dx} \quad (2.35)$$

quando a deformação estiver no regime elástico, em que G_f é o módulo de cisalhamento do revestimento e

$$\tau = k \quad (2.36)$$

quando as solicitações excedem o limite elástico, em que k é o valor da tensão de escoamento ao cisalhamento do revestimento obtida em ensaio de cisalhamento puro.

Consequentemente, medindo a forma da superfície deformada $z(x)$, a tensão normal e a tensão cisalhante devido à flexão podem ser estimadas.

Após o ensaio de riscamento, tensões residuais permanecem no material do revestimento em torno do risco. A tensão total nas bordas do risco é composta tanto de tensões residuais quanto de tensões induzidas devido à flexão. Quando a tensão na borda do risco excede um valor crítico, uma falha coesiva ocorre no revestimento. Por outro lado, quando a tensão crítica de compressão é atingida à frente do indentador, resulta uma falha adesiva. Embora a falha adesiva e a coesiva possam ocorrer simultaneamente, é o modo que atingir a tensão crítica primeiro que iniciará a falha. De acordo com as Eq. (2.26), (2.27), (2.33), (2.34), (2.35) e (2.36), tanto a tensão de compressão quanto as tensões induzidas devido à flexão em um revestimento, resultantes do riscamento, são determinadas a partir das propriedades mecânicas

do sistema revestido (H_f , E_f e E_s), do contato geométrico (a/R_i) e da geometria da superfície deformada (r_c e dr/dx). Portanto, o contato geométrico e a geometria da superfície deformada determinam o modo de falha no ensaio de aderência.

2.6.1.2 Requisitos de quantificação do ensaio de riscamento

O ensaio de riscamento é considerado semiquantitativo, pois há uma série de parâmetros intrínsecos e extrínsecos, que são conhecidos por afetar o carregamento crítico. Muitos desses fatores intrínsecos são específicos de cada instrumento e exigem uma abordagem cuidadosa de calibragem (STEINMANN e HINTERMANN, 1989). No entanto, os fatores extrínsecos, como a espessura de revestimento e a dureza do substrato, também devem ser conhecidos. Estes parâmetros, juntamente com a tensão residual no revestimento e seu módulo de elasticidade, são requisitos importantes para a modelagem do modo de falha. Outro fator extrínseco importante é a rugosidade. Liu e Gao (2006) discutem o efeito da rugosidade e da microestrutura do substrato sobre a taxa de deposição, nucleação, microestrutura do revestimento e propriedades mecânicas dos revestimentos.

Segundo Bull e Berasetegui (2006a, 2006b) existem, portanto, quatro requisitos para um ensaio de riscamento, sendo estes, uma relação do modo de falha com a aderência, um mecanismo de falha bem definido, um método de identificação da ocorrência da falha de aderência, da localização e da dimensão da falha e um método de determinação das tensões que causam a falha.

2.6.1.3 Mecanismos de falha de aderência

Os principais mecanismos responsáveis por falhas de aderência entre o revestimento e o substrato foram classificados por Burnett e Rickerby (1987) em: deslocamento, fratura devido à flambagem, lascas de revestimento, falha conformal e fratura devido a tensões trativas, Fig. 2.9.

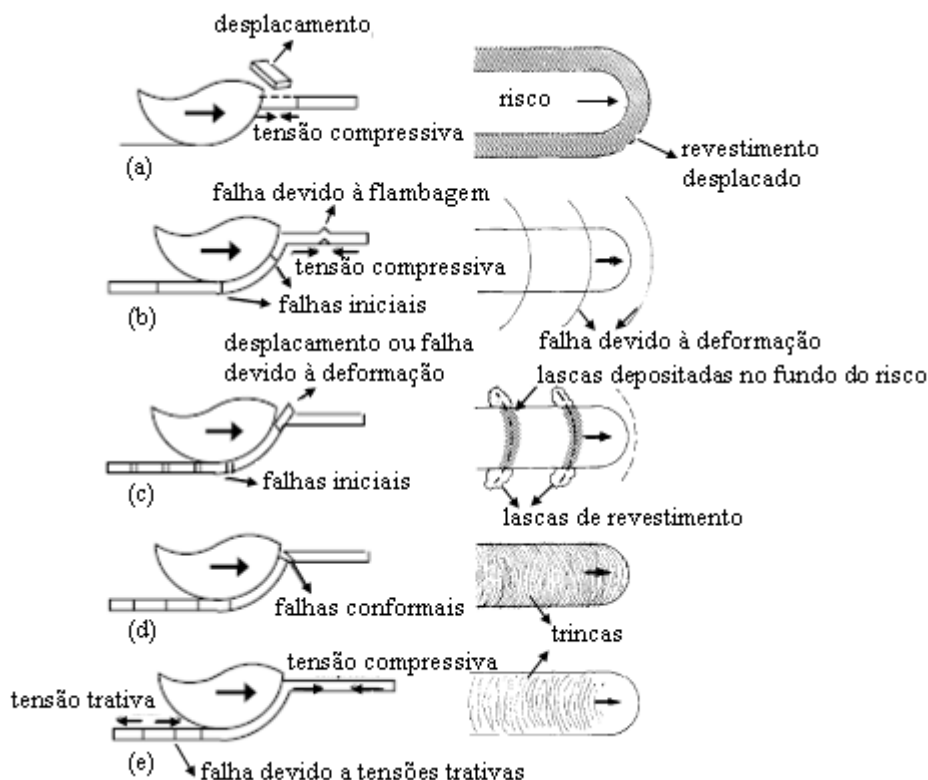


Figura 2.9 - Representação dos mecanismos de falha, a) deslocamento, b) falha devido à flambagem, c) levantamento de lascas de revestimento, d) falhas conformais, e) falha devido à tensões trativas, Burnett e Rickerby (1987).

No deslocamento (Fig. 2.9-a) ocorre o levantamento de pequenas lâminas de revestimento na interface do revestimento com o substrato, sendo esta provocada pelo indentador, a qual é posteriormente deslocada lateralmente à superfície do revestimento. É classificada como uma falha do tipo adesiva.

A fratura devido à flambagem (Fig. 2.9-b) ocorre em consequência de um deslocamento parcial à frente do indentador. O material do revestimento é deformado no sentido do avanço do risco, e devido às tensões desenvolvidas, a fratura ocorre numa forma semicircular (BURNETT e RICKERBY, 1988). Em função da pressão do indentador, o material ao ser deformado é ao mesmo tempo inserido para o fundo do risco. Nas partes laterais do fundo do risco pode haver um levantamento de pequenas lascas de revestimento (“chipping failure”) que são posteriormente depositadas na superfície do revestimento e paralelamente à direção do risco.

Tanto o deslocamento como a fratura devido à flambagem têm como característica comum o fato de serem resultantes de um campo compressivo que precede o indentador.

O levantamento de lascas de revestimento (“chipping failure”) (Fig. 2.9-c) é uma falha tipicamente coesiva, pois as lascas formam-se pelo fato de o material do revestimento ser quebradiço. Estas lascas são depositadas no fundo da pista e/ou colocadas lateralmente à superfície.

Os outros mecanismos de falha possíveis ocorrem para o revestimento ainda aderido ao substrato.

O modo de falha conformal (“conformal cracking”) (Fig. 2.9-d) é caracterizado pelo aparecimento de trincas no fundo da pista. Estas trincas formam trajetórias semicirculares paralelas e no sentido de contato do indentador. São originadas pela ação direta da deformação do revestimento e do substrato pelo indentador, resultando em momentos de flexão dentro do revestimento à medida que o mesmo é pressionado pelo indentador.

A fratura devido a tensões trativas (“tensile cracking”) (Fig. 2.9-e) é similar à anterior, no entanto as trincas semicirculares são agora simétricas às conformais. São originadas devido às tensões trativas presentes na parte de trás do indentador. Estas tensões equilibram as compressivas na parte posterior do indentador.

O deslocamento pode estar relacionado aos diferentes graus de fragilidade do revestimento, às suas propriedades elasto-plásticas e ainda às tensões residuais internas.

O fato de as trincas não se propagarem através da interface é sinal de que a aderência é boa.

2.6.1.4 Modos de falha no ensaio de riscamento

2.6.1.4.1 Revestimentos macios

Em geral, revestimentos moles, se depositados sobre substratos moles ou duros, a falha ocorre por deformação plástica. O ensaio de riscamento não é útil para avaliar a aderência, a menos que a tensão cisalhante interfacial seja menor do que a resistência ao cisalhamento do componente mais mole. Em tais casos, o deslocamento do revestimento pode ocorrer se a aderência é pobre, mas às vezes muito pouco pode ser notado, e sulcos devido à deformação plástica são formados.

Quando um revestimento mole é depositado em substrato duro, a determinação de falha interfacial é muito mais fácil. Como a carga é aumentada no ensaio de riscamento, o revestimento mole é continuamente deformado plasticamente até uma carga crítica ser atingida.

Uma série de técnicas podem ser utilizadas para identificar a falha de aderência no ensaio de riscamento, entre elas a microscopia, a emissão acústica e a análise do atrito. A análise do atrito é muito utilizada na literatura para detecção da carga crítica no ensaio de riscamento (DYRDA e SAYER, 1999; GONZÁLEZ et al., 1995; LIU e GAO, 2006). Talvez o mais útil e confiável seja a imagem do risco obtida por uma técnica adequada de microscopia. Para o ensaio convencional de riscamento, em que um indentador Rockwell "C" é usado para gerar o risco, é relativamente fácil identificar falhas utilizando a microscopia, pois os riscos são geralmente da ordem de dezenas de micrometros. A falha adesiva detectada pela emissão acústica ou pela mudança na força de atrito normalmente se correlaciona bem com a análise feita por microscopia (PERRY, 1981). No entanto, é frequentemente observado que a emissão acústica detecta falhas que não podem ser notadas no microscópio, possíveis falhas da interface que não são associadas com uma falha tipicamente coesiva.

2.6.1.4.2 Revestimentos duros

As falhas de aderência, que são a base do ensaio de riscamento para revestimentos duros, são fraturas devido a flambagem e o deslocamento (BULL, 1997).

A fratura devido à flambagem é o modo de falha mais comum para revestimentos finos que são capazes de deformar em resposta às tensões aplicadas. Revestimentos mais espessos tendem a mostrar fraturas através do revestimento com tensões inferiores às necessárias para causar fratura devido à deformação e irão falhar por deslocamento. A falha ocorre em resposta à tensão de compressão gerada à frente do movimento do indentador. Em regiões localizadas a frente do indentador ocorre um empilhamento (pile-up), devido à deformação plástica, e defeitos interfaciais permitem a formação da fratura devido à deformação em resposta às solicitações (Fig. 2.10).

Independente do método de deposição, a carga crítica para o deslocamento do revestimento aumenta com a espessura do mesmo. Esta é uma característica do modo de falha por fratura devido à flambagem e não representam um aumento da aderência (BULL, 1999).

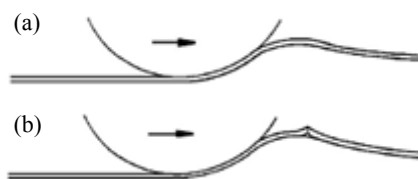


Figura 2.10 - Modo de falha por fratura devido à flambagem, a) empilhamento e b) falha, Bull e Berasetegui (2006a, 2006b).

Para revestimentos mais espessos, o modo de falha por fratura devido à flambagem não é observado.

O revestimento pode suprimir a formação do empilhamento causado devido à deformação plástica, e os esforços à frente do indentador são menos complexos. A falha ocorre agora por um mecanismo diferente. Em resposta à tensão de compressão gerada à frente do movimento do indentador a trinca é formada a uma determinada distância à frente do indentador através da espessura do revestimento. Estas se propagam para a superfície e interface. Uma cunha interfacial é formada, a qual se propaga, deixando o revestimento mais afastado do substrato. Em resposta ao movimento do indentador e às tensões geradas, ocorre o deslocamento dessa região do filme (Fig. 2.11).

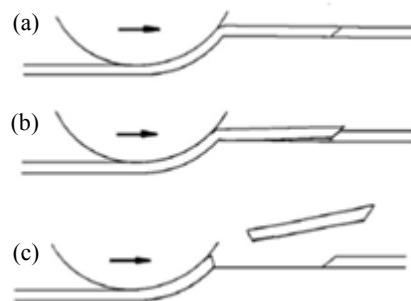


Figura 2.11 - Modo de falha por deslocamento, a) formação da trinca, b) propagação da trinca e c) deslocamento, Bull e Berasetegui (2006a).

As tensões em torno do movimento do indentador através do sistema revestimento/substrato são complexas e não existe um modelo analítico que descreva perfeitamente o que é observado. Alguns progressos têm sido feitos por meio da modelagem com elementos finitos, especialmente nos casos em que ambos, revestimento e substrato possuem características elásticas (BULL e BERASETEGUI, 2006a, 2006b).

2.6.2 Indentação

No método de indentação, o deslocamento do revestimento é obtido pela penetração do revestimento com um indentador rígido. O indentador induz uma tensão de compressão radial no revestimento. O método de indentação envolve uma deformação plástica significativa no substrato e um indentador duro axissimétrico, que penetra através do revestimento até o substrato subjacente para causar deslocamento do revestimento.

Na Fig. 2.12 é esquematizado, quando um indentador duro, axissimétrico é forçado através de um revestimento e, ocorre no substrato subjacente, uma severa deformação plástica do substrato para acomodar o indentador. Devido a esta deformação, o revestimento é deslocado radialmente, induzindo tensões de compressão radiais no revestimento, que diminuem com o aumento da distância do indentador. O indentador cria uma cavidade semi-esférica no revestimento em um raio $r = a$. A partir deste limite, o revestimento experimenta altas tensões induzidas. Uma interface anular de trinca entre o revestimento e o substrato é iniciada quando as tensões induzidas na indentação são suficientemente elevadas. Assim, para uma elevada carga de indentação, a interface anular se espalha para fora radialmente, para liberar a energia de deformação armazenada, até o ponto em que $r = R$ no qual a taxa de liberação da energia disponível para conduzir a interface anular cai abaixo da energia de aderência da interface. Ensaios de indentação envolvendo significativa deformação plástica no substrato têm sido utilizados com sucesso para avaliar quantitativamente a aderência de um revestimento duro sobre um substrato dútil (XIE e HAWTHORNE, 2003).

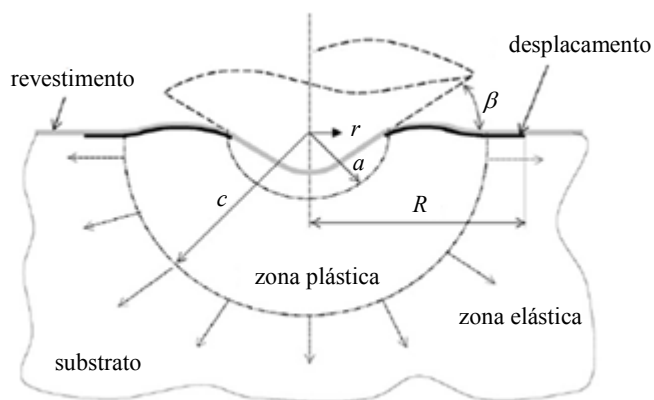


Figura 2.12 - Esquema de uma indentação, Xie et al. (2006).

No entanto, este método não é utilizado para medir a aderência de um revestimento sobre um substrato duro, pois um substrato duro tende à ruptura durante ensaio quando uma carga elevada é aplicada, para causar significativa deformação plástica no substrato. Quando a amostra é indentada com uma carga elevada, é muito provável o desenvolvimento e a propagação de trincas na amostra. No entanto, se o indentador tem uma ponta arredondada e a amostra indentada é porosa ou heterogênea (mesmo se a amostra é feita de um material frágil, tal como uma cerâmica), a propagação de microtrincas não pode se desenvolver, porque as tensões induzidas por um indentador de ponta arredondada não são muito intensas e a

microestrutura porosa ou heterogênea desvia a propagação de qualquer microtrinca (FISCHER-CRIPPS e LAWN, 1996).

Como mostrado na Fig. 2.12, na indentação feita por um indentador axissimétrico, a indentação induz a formação da interface anular de trinca.

Xie et al. (2006), usando equações da mecânica da fratura, mostram que a interface de aderência pode ser calculada a partir do raio a , do raio R , da espessura do revestimento e das propriedades mecânicas do revestimento e do substrato.

Durante a indentação, a trinca se espalha para fora radialmente para liberar a energia de deformação elástica armazenada no revestimento. A taxa de liberação da energia G_t à frente da trinca, que tem um raio R , é dada por (DRORY e HUTCHINSON, 1996).

$$G_t = \frac{(1-\nu_f^2)e}{2E_f} [\sigma_r(R) - \sigma_r(R^-)]^2 \quad (2.37)$$

Em que ν_f , E_f e e são respectivamente o coeficiente de Poisson, modulo de elasticidade e a espessura do revestimento, e $\sigma_r(R)$ e $\sigma_r(R^-)$ são as componentes de tensão radial do revestimento, fora e dentro do limite de deslocamento. Sendo a energia de deformação elástica liberada a partir do revestimento, consumida no deslocamento do mesmo, a resistência da interface, Γ_c , que é uma medida da aderência da mesma, é assim igual à taxa de libertação de energia.

$$\Gamma_c = G_t = \frac{(1-\nu_f^2)e}{2E_f} [\sigma_r(R) - \sigma_r(R^-)]^2 \quad (2.38)$$

A componente de tensão radial fora do limite de deslocamento, $\sigma_r(R)$, é dada pela lei de Hook generalizada.

$$\sigma_r(R) = \frac{E_c}{1-\nu_c^2} [\varepsilon_r(R) + \nu \varepsilon_\theta(R)] \quad (2.39)$$

Em que ε_r e ε_θ são as deformações radial e circunferencial da superfície, as quais são a soma das deformações radial e circunferencial induzidas na indentação, ε_{ir} e $\varepsilon_{i\theta}$, e a deformação residual inicial no revestimento ε_0 , dada pelas equações

$$\varepsilon_r = \varepsilon_{ir} + \varepsilon_0 \quad (2.40)$$

e

$$\varepsilon_\theta = \varepsilon_{i\theta} + \varepsilon_0 \quad (2.41)$$

ε_0 é determinada pela tensão residual inicial no revestimento, σ_0 , pela equação

$$\varepsilon_0 = \frac{1 - \nu_c}{E_c} \sigma_0 \quad (2.42)$$

O componente de tensão radial dentro do limite de deslocamento, $\sigma_r(R^-)$, depende do modo de deslocamento do revestimento. No modo de deslocamento mostrado esquematicamente na Fig. 2.12 em que uma porção substancial do revestimento deslocado permanece sem fratura devido à deformação, $\sigma_r(R^-)$ é dada por (DRORY e HUTCHINSON, 1996).

$$\sigma_r(R^-) = - \frac{E_c \varepsilon_\theta(R) \left[1 - (a/R)^2 \right]}{\left[(1 - \nu_c) + (1 + \nu_c)(a/R)^2 \right]} \quad (2.43)$$

Em que o sinal negativo denota compressão.

De acordo com o critério de escoamento de Tresca, os valores máximos das tensões do revestimento, σ_r e σ_θ , são limitadas pela tensão de escoamento do revestimento, σ_{Yc} , por

$$\sigma_{Yc} \geq |\sigma_r - \sigma_\theta| \quad (2.44)$$

em que σ_θ é a tensão circunferencial é dada pela lei de Hook generalizada

$$\sigma_\theta(R) = \frac{E_c}{1 - \nu_c^2} \left[\varepsilon_\theta(R) + \nu \varepsilon_r(R) \right] \quad (2.45)$$

e σ_{Yc} é aproximadamente igual a 1/3 da dureza do revestimento, uma relação válida para maioria dos materiais de engenharia.

Portanto, o cálculo da resistência da interface requer a determinação das deformações radial e circunferencial, ε_{ir} e $\varepsilon_{i\theta}$. Para os revestimentos que são muito finos, em comparação com a profundidade da zona plástica induzida pela indentação, o revestimento tem pouco efeito sobre a deformação do substrato e é forçado a deslocar-se com a superfície do substrato, admitindo que este se mantenha aderido. Assim, quando a profundidade da zona plástica induzida pela indentação é muito maior do que a espessura de revestimento, as informações essenciais, necessárias para determinar as deformações radial e circunferencial induzidas no revestimento, são as deformações radial e circunferencial da superfície do substrato sob a indentação.

O cálculo das deformações radial e circunferencial da superfície do substrato é bastante complexo. No entanto, pode-se fazer uso de uma cavidade semi-esférica do modelo de indentação elasto-plástica (JOHNSON, 1985) para estimar as deformações radial e

circunferencial do substrato com relativa precisão. No modelo, a superfície de contato do indentador é envolta numa cavidade semi-esférica de um raio a (Fig. 2.12). Dentro da cavidade assume-se haver uma componente hidrostática de tensão. O limite entre a zona elástica e a plástica é definido pelo raio c como mostrado na Fig. 2.12.

A localização do limite entre a zona elástica e a plástica, c , é dada por (JOHNSON, 1985)

$$c = a \left[\frac{E^* \tan \beta / \sigma_{Ys} + 4(1 - 2\nu_s)}{6(1 - \nu_s)} \right]^{1/3} \quad (2.46)$$

Em que β é o ângulo do indentador com a superfície de contato (Fig. 2.12), σ_{Ys} é a tensão de escoamento do substrato (aproximadamente igual a 1/3 da dureza do substrato), ν_s é o coeficiente de Poisson do substrato, e E^* é o módulo de elasticidade no contato, definido como

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (2.47)$$

Em que E e ν são os módulos de elasticidade e coeficientes de Poisson do substrato e do indentador com os respectivos índices s e i .

Quando o indentador é uma esfera, β é um ângulo pequeno e, assim, $\tan \beta \approx \sin \beta = a/R_{ind}$, onde R_{ind} é o raio do indentador esférico, e a Eq. (2.46) torna-se

$$c = a \left[\frac{E^* a / (\sigma_{Ys} R_{ind}) + 4(1 - 2\nu_s)}{6(1 - \nu_s)} \right]^{1/3} \quad (2.48)$$

De acordo com os estudos de Xie e Hawthorne (2001), a deformação superficial radial é dada por

$$\varepsilon_{ir}(R) = -\frac{\sigma_{Ys}}{E^*} \left[6(1 - 2\nu_s) \ln \frac{c}{R} + \frac{2}{3}(1 + \nu_s) \left(\frac{c}{R} \right)^3 \right] \quad (2.49)$$

quando a trinca encontra-se na zona plástica ($a \leq R \leq c$), e

$$\varepsilon_{ir}(R) = -\frac{2}{3} \frac{\sigma_{Ys}}{E^*} (1 + \nu_s) \left(\frac{c}{R} \right)^3 \quad (2.50)$$

quando a trinca encontra-se na zona elástica ($c \leq R$).

Não importa se a trinca está na zona plástica ou na zona elástica, a deformação circunferencial da superfície é tratativa e é dada por

$$\varepsilon_{i0}(R) = \frac{\sigma_{ys}}{3E^*} (1 + \nu_s) \left(\frac{c}{R} \right)^3 \quad (2.51)$$

Assim, depois de conhecer o módulo de elasticidade, o coeficiente de Poisson e o valor da dureza de cada camada da amostra indentada, a espessura e a tensão residual do revestimento deslocado, e após a medição do raio do indentador e do raio da interface anular induzida pela indentação, a resistência da interface pode ser calculada usando as Equações anteriores.

A análise pressupõe que a resistência da interface seja determinada pela taxa de liberação da energia de deformação no local coincidente com a parte frontal do deslocamento. Com a premissa de que a deformação de superfície no substrato é transmitida para o revestimento como uma compressão uniforme (independente da localização vertical no revestimento), a resistência da interface pode ser calculada para qualquer revestimento multifuncional. O resultado para um revestimento multifuncional pode ser derivado e reduzido à solução de uma única camada pela representação das várias camadas como uma única camada com um módulo de elasticidade médio e um coeficiente de Poisson médio.

2.6.2.1 Análise da falha

A vantagem deste método de indentação é a facilidade de utilização, mesmo em um ambiente industrial. Imagens padrões servem para classificar a aderência em seis classes HF1-HF6 (HEINKE et al., 1995).

A geometria de contato, em combinação com a intensa carga de penetração, induz tensões de cisalhamento extremas na interface. Revestimentos com uma boa aderência conseguem resistir a essas tensões de cisalhamento e evitar o deslocamento circularmente à marca de indentação. As quatro diferentes morfologias da parte esquerda da Fig. 2.13 ilustram as formas da marca de indentação que garantem uma forte ligação interfacial entre o revestimento e o substrato. Por outro lado, o aumento do deslocamento, na proximidade da marca de indentação indica uma fraca aderência interfacial. Além disso, trincas radiais e um deslocamento pequeno indicam um revestimento fortemente aderente, mas também mais frágil.

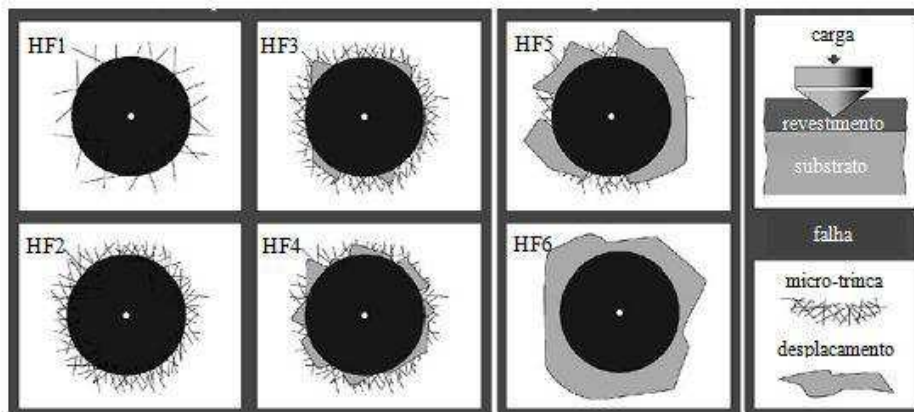


Figura 2.13 - Imagens padrões para classificar a aderência, Vidakis et al. (2003).

O campo de deslocamento que é produzido por um deslocamento em uma amostra revestida pode ser medido com precisão usando-se interferometria digital (MOHAN e RASTOGI, 2009). Esta é uma técnica muito atraente em metrologia ótica, não só pela sua natureza não contatante, mas também pela velocidade relativa do processo de controle, principalmente devido ao uso de vídeo de detecção e ao processamento digital de imagens (Dolinko e Kaufmann, 2008, 2009). Dolinko e Kaufmann (2009) combinam a técnica baseada na interferometria digital e o ensaio de micro indentação para investigar a aderência de revestimentos.

Como já comentado, o ensaio de aderência por indentação Rockwell é mais utilizado nos ambientes de produção. O equipamento necessário é mais simples do que para o ensaio de riscamento.

2.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que proporciona em poucos segundos informação química e estrutural do material sob análise. A espectroscopia Raman leva somente em consideração o material que está sendo analisado, não necessita de nenhum tipo de preparação nem de alteração da superfície em que vai ser feita a análise.

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma das técnicas utilizadas para avaliar a qualidade do filme de DLC.

O espalhamento Raman pode ser explicado como uma colisão inelástica entre o fóton incidente e uma molécula num determinado estado inicial de energia. O termo inelástico

denota o fato de que o processo de espalhamento resulta num ganho ou numa perda de energia pela molécula, mudando os níveis das energias vibracional e/ou rotacional da molécula por um incremento ($\pm\Delta E$), isto é, a frequência da luz espalhada (ν_{le}) difere daquela incidente (ν_{li}). Quando uma molécula é irradiada, a energia pode ser transmitida, absorvida, ou espalhada. A espectroscopia Raman é baseada na detecção da luz espalhada.

As energias dos fótons espalhados são maiores, iguais ou menores em relação à energia dos fótons incidentes através de incrementos quantizados, os quais correspondem às diferenças de energia entre níveis de energia inicial e final, seja eletrônico, vibracional, ou entre níveis rotacionais da molécula em um gás, um líquido ou um sólido.

A luz espalhada pode ter frequência igual, maior ou menor que a frequência da radiação incidente. Na Fig. 2.14, estão representadas estas três situações: as linhas designadas nível 1 e nível 2 representam, por exemplo, os níveis de energia vibracional da molécula. Se o fóton espalhado tem a mesma frequência que o fóton incidente, ou seja, a interação da molécula com o fóton não provoca mudanças nos níveis de energia vibracional e/ou rotacional da molécula, a este efeito dá-se o nome de espalhamento Rayleigh. Quando a energia do fóton espalhado é maior que a energia do fóton incidente, há um espalhamento cuja linha é denominada linha anti-Stokes. Pela lei de conservação de energia, isto significa que as energias dos fótons incidente e espalhado serão diferentes, ou seja $\nu_{li} \neq \nu_{le}$, a molécula perde energia, ΔE é negativa, $\nu_{li} < \nu_{le}$, a molécula é excitada do nível 2 para o nível 1. Se a frequência da radiação espalhada for menor que a incidente, então há um espalhamento Raman de linha espectral, chamada de Stokes, a molécula absorve energia, ΔE é positiva, $\nu_{li} > \nu_{le}$, a molécula é excitada do nível 1 para o nível 2 (SALA, 2008; SANTOS, 2004).

A diferença de energia de radiação incidente e de radiação espalhada é o que se chama de deslocamento Raman.

As linhas anti-Stokes são de intensidade menor que as linhas Stokes, uma vez que aquelas se originam de níveis de energia mais altos, e estes, à temperatura ambiente, estão menos populados. Portanto, o recurso da espectroscopia de espalhamento Raman consiste na análise da radiação espalhada pela matéria em relação à radiação incidente (SANTOS, 2004).

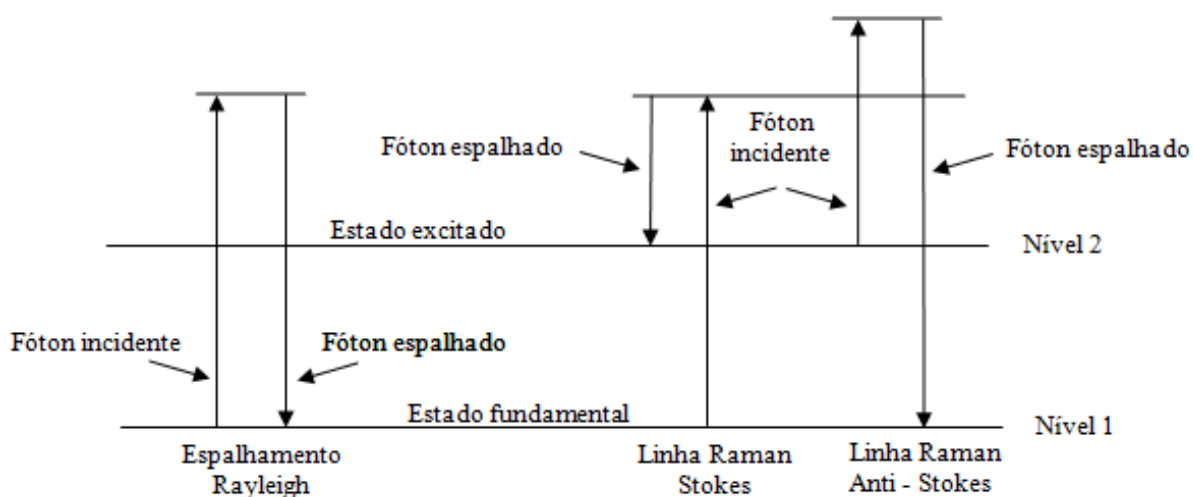


Figura 2.14 - Diagrama de níveis de energia para o espalhamento Raman.

A técnica de espectroscopia por espalhamento Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização de materiais carbonosos, sendo um primeiro indicativo de sua qualidade cristalina. A partir dos espectros vibracionais Raman, diversas fases do carbono cristalino, bem como do amorfo, podem ser monitoradas. Com recursos de microfocalização, as investigações são bastante precisas, identificando as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor as amostras. De acordo com as suas possíveis aplicações, uma precisa caracterização dos materiais carbonosos se faz necessária, de preferência por métodos não destrutivos, com análises não somente quanto a sua heterogeneidade, mas também quanto a sua forma estrutural (LOBO et al., 2005).

O espectro de deslocamento Raman do diamante tem um único modo ativo em 1332 cm^{-1} , o mineral grafita tem um único modo ativo em 1580 cm^{-1} e para o DLC, um espectro típico apresenta as bandas D (do inglês “disordered”) e está centrada em cerca de 1380 cm^{-1} , a banda D é atribuída especialmente ao modo de desordem dos cristais da grafita devido a possibilidade de existência das hibridizações sp^3 , sp^2 e sp^1 . A banda G é característica das redes estruturais com hibridização sp^2 típicas da grafita e está centrada em cerca de 1560 cm^{-1} do espectro (ROBERTSON, 2002).

É apresentado na Fig. 2.15 um espectro Raman característico de um filme de DLC, com a deconvolução das bandas D e G, destacando-se os fatores que afetam as mudanças nas posições e nas intensidades das bandas D e G dos filmes de DLC.

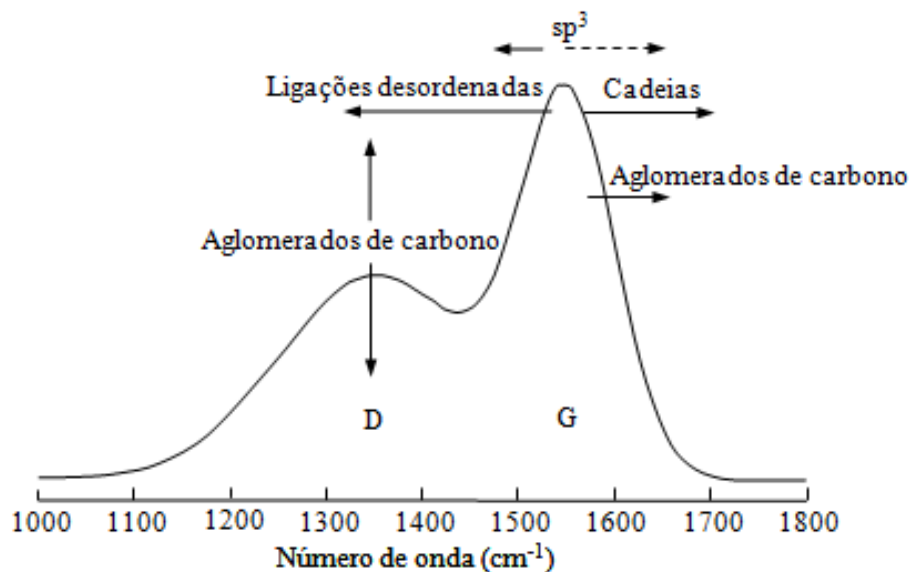


Figura 2.15 - Espectro Raman característico de um filme de DLC, destacando-se os fatores que afetam a mudança nas posições e nas intensidades das bandas D e G dos filmes, Ferrari e Robertson (2000).

De acordo com o deslocamento da banda G para a esquerda (Fig. 2.15), ocorre o aumento tanto da quantidade de hibridações sp^3 das ligações de carbono para os filmes de DLC quanto da quantidade de ligações desordenadas. Assim, quanto mais afastado for o centro da banda G (para a esquerda) da posição de 1560 cm^{-1} , maior é a quantidade de ligações tridimensionais, correspondendo a filmes de DLC com estruturas mais próximas do diamante, devido a maior quantidade de hibridações sp^3 nos filmes. Caso esse deslocamento ocorra para a direita, tem-se o aumento da formação de aglomerados de carbono (*clusters*) nos filmes de DLC (FERRARI e ROBERTSON, 2000).

A variação da posição da banda G e a relação entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) nos espectros Raman obtidos nos filmes de DLC são parâmetros complementares para a determinação da qualidade dos filmes. A relação I_D/I_G é usada para caracterizar não só o nível de ordem cristalina nos filmes de DLC, como também o tamanho do grão nesses filmes (CASIRAGHI et al., 2005). A posição da banda G também pode ser usada para a determinação da quantidade de hibridações sp^3 e a forma da estrutura dos filmes de DLC que foram depositados. A variação dos espectros Raman dos filmes de DLC dependem principalmente de quatro fatores: formação de aglomerados (*clustering*) da fase sp^2 , comprimento e ângulo de desordem da ligação, presença de anéis e cadeias de sp^2 e a razão sp^3/sp^2 (FERRARI e ROBERTSON, 2000).

2.8 Carbono tipo diamante

O carbono pode ser encontrado na natureza em diferentes formas alotrópicas. Em seu estado fundamental, o carbono apresenta a configuração $1s^1, 2s^2, 2p^2$, porém quando reage com outro átomo, ele sofre o fenômeno denominado hibridização, em que ocorre a excitação dos dois elétrons $2s$ para os orbitais $2p$ vazios. Isso pode ocorrer de três maneiras distintas, dependendo das condições de temperatura e pressão, dando origem aos orbitais híbridos sp^3 , sp^2 e sp^1 .

O tipo de hibridização que os átomos de carbono sofrem diferencia as suas formas alotrópicas. Na estrutura diamante, o carbono sofre somente hibridização sp^3 em suas ligações, enquanto na estrutura grafite o carbono sofre apenas hibridização sp^2 .

Cada forma alotrópica do carbono apresentará propriedades distintas designadas por sua configuração atômica. O diamante, por exemplo, apresenta elevada dureza, na configuração atômica sp^3 , um átomo de carbono com quatro orbitais forma um tetraedro, podendo fazer uma ligação forte para cada orbital adjacente (ROBERTSON, 2002).

O grafite, por sua vez, apresenta configuração atômica sp^2 , um átomo de carbono com orbitais posicionados na forma de uma pirâmide de base planar pode fazer três ligações fortes e uma ligação fraca com átomos da vizinhança. As forças de Van der Waals dominam as ligações entre os planos fazendo do grafite um material com propriedades de dureza muito baixa quando comparado ao diamante, e de ação lubrificante.

Para a configuração sp^1 , dois dos quatro orbitais formam ligações fortes, os dois orbitais restantes formam ligações fracas com a vizinhança.

O DLC é uma forma metaestável de carbono amorfo e pode apresentar hibridizações sp^3 , sp^2 e sp^1 (ROBERTSON, 2002). A designação “carbono tipo diamante” surgiu pelo fato de tais filmes apresentarem algumas propriedades semelhantes às do diamante, mas também algumas particularidades que os tornam únicos. A Fig. 2.16 mostra a diferença entre as estruturas do diamante, do DLC e do grafite, em função do tipo de hibridização.

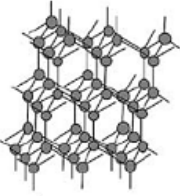
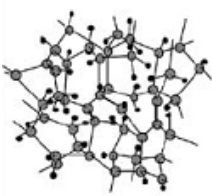
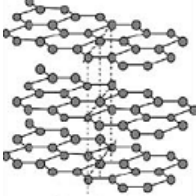
	Diamante	DLC (carbono tipo diamante)	Grafite
Estrutura			
	Cristalina Ligações sp^3	Amorfa Ligações sp^3 e sp^2	Cristalina Ligações sp^2

Figura 2.16 - Comparação entre as estruturas do diamante, DLC e grafite, Nakahigashi et al. (2004).

2.8.1 Processos de obtenção do filme

Estudos de DLC têm sido extensivamente realizados desde 1971, quando Aisenberg e Chabot foram os pioneiros no uso de espécies energéticas para deposição (EISENBERG e CHABOT, apud ERDEMIR e DONNET, 2006).

O DLC é preparado por grande variedade de técnicas PVD (deposição física a vapor) e CVD (deposição química a vapor). A maioria das técnicas para deposição, utilizadas para crescer filmes de DLC, está baseada na deposição química a vapor. Uma técnica bastante comum é a PECVD (do inglês plasma-enhanced chemical vapor deposition). Em todas as técnicas comumente usadas ocorre o bombardeamento da superfície de crescimento do filme por partículas energéticas. Por esse fato, a deposição de filmes de carbono amorfo quase sempre envolve a geração de um plasma e a atração dos íons do plasma por um potencial elétrico.

2.8.2 Influência do hidrogênio

A Fig. 2.17 representa o diagrama ternário de fases, a estrutura e a composição dos filmes de DLC a partir das concentrações de carbono sp^3 , carbono sp^2 e hidrogênio. A composição e estrutura dos filmes no diagrama ternário são determinadas pela técnica utilizada para a deposição do filme e a variação de seus parâmetros. O filme DLC contém uma significativa fração sp^3 nas ligações de carbono, proporcionando assim propriedades físicas e mecânicas atraentes que são de alguma forma, semelhantes ao diamante.

As propriedades dos filmes de DLC hidrogenados são consequências de uma grande concentração de átomos de carbono com hibridização sp^3 , estado de hibridização dos átomos de carbono em diamante.

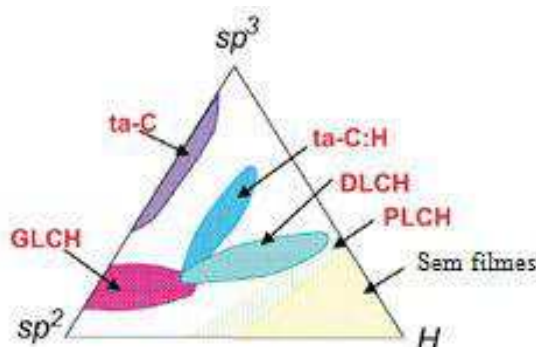


Figura 2.17 - Diagrama ternário de fases do carbono amorfo, Robertson (2002).

Logo, a hibridação das ligações químicas, a concentração destas e a distribuição do hidrogênio presente determinarão as propriedades do DLC. Em filmes de carbono hidrogenados, as ligações realizadas entre o carbono e o hidrogênio serão do tipo sp^3 . O hidrogênio também pode ser incorporado, como átomos ou moléculas, em vazios existentes na rede.

De acordo com Casiraghi, Robertson e Ferrari (2007), a presença do hidrogênio causa mudanças significativas, principalmente as relacionadas às propriedades tribológicas. Pela presença do hidrogênio, o carbono amorfo é classificado em quatro tipos distintos, são eles:

1. O carbono amorfo hidrogenado ($a-C:H$) contendo 40% a 60% de hidrogênio. Esses filmes podem ter uma porcentagem de sp^3 em torno de 70%. No entanto, o material é macio e tem baixa densidade. Essa diminuição de dureza, associada a uma porcentagem de hidrogênio é o indício de formação de cadeias poliméricas. Alguns autores nomeiam esses filmes como carbono tipo polímero (PLCH). Esses filmes são normalmente depositados por deposição química a vapor (PECVD).

2. O carbono amorfo hidrogenado ($a-C:H$) contendo 20% a 40% de hidrogênio. Assim, eles apresentam melhores propriedades mecânicas. Esses filmes são nomeados carbono tipo diamante (DLCH). Eles são normalmente depositados por PECVD, ou em pulverização catódica.

3. Carbono amorfo tetraédrico hidrogenado ($ta-C:H$) é uma classe de DLCH. Na literatura muitos filmes definidos como $ta-C:H$ são apenas DLCHs. No entanto, devido ao maior percentual de sp^3 (aproximadamente 70%) e 25% a 30% de hidrogênio, os filmes $ta-C:H$ são realmente uma categoria diferente, como indicado pelos seus espectros Raman, de densidade mais elevada (até 2,4 g/cm³). Estes filmes são depositados por plasma de alta densidade.

4. O carbono amorfo hidrogenado ($a-C:H$) contendo menos de 20% de hidrogênio. Eles têm um elevado percentual de sp^2 . Eles são normalmente depositados por PECVD ou pulverização catódica.

Grande parte dos filmes de DLC contém uma significativa quantidade de hidrogênio ($a-C:H$ ou carbono amorfo hidrogenado), dependendo do material precursor. Para vários métodos de deposição, o conteúdo de hidrogênio varia de 10% até 60%. Embora filmes de DLC livres de hidrogênio e ainda assim extremamente duros possam ser produzidos, a incorporação deste se faz necessária quando se objetivam propriedades ópticas e elétricas semelhantes às do diamante (GRILL, 1999). Sendo assim, o hidrogênio é importante para a

formação e estabilização das ligações sp^3 . A perda deste componente através do aquecimento a altas temperaturas causa o colapso da estrutura levando à formação de uma fase grafítica dominada por ligações do tipo sp^2 (GRILL, 1999).

2.8.3 Propriedades do DLC

Enquanto o diamante e seus filmes são materiais com propriedades fixas e bem definidas, as propriedades dos filmes DLC variam entre as encontradas no diamante, no grafite e nos polímeros. A Tab. 2.1 mostra uma comparação entre os filmes de carbono amorfo com materiais de referência.

Entre as várias propriedades dos filmes de DLC, cita-se uma elevada dureza mecânica, elevado módulo de elasticidade, uma baixa rugosidade superficial, inércia química tanto em meio alcalino quanto ácido, elevada resistividade elétrica, instabilidade térmica (acima de 400°C) e também é semi-condutor (ROBERTSON, 2003, GRILL, 1999).

GRILL (2003) também destaca o baixo coeficiente de atrito dos filmes DLC e afirma que devido a sua inércia química e elevada resistência ao desgaste e corrosão, estes aparecem como um material ideal para recobrir implantes, sendo recentemente considerados como um revestimento biocompatível.

Este extraordinário conjunto de propriedades físicas, mecânicas, biomédicas e tribológicas, aliado às condições pouco agressivas de temperatura e pressão utilizadas no processo de deposição, fazem das camadas duras de a-C:H candidatas a um grande número de aplicações que podem ser tão diversas como; revestimentos redutores de atrito, revestimentos protetores sobre materiais polímeros e de aplicações biomédicas, revestimentos antirrefletivos sobre janelas de sensores de infravermelho, revestimentos protetores em dispositivos eletrônicos com alta escala de integração, dielétrico em dispositivos eletrônicos à base de Si, “display” de emissão de campo, revestimentos protetores de disco rígido magnético e lâminas de barbear (ERDEMIR e DONNET, 2006; GRILL, 1999).

Tabela 2.1- Comparação entre os filmes de carbono amorfo com materiais de referência, Robertson (2002).

	sp ³ (%)	H (%)	Densidade (kg/m ³)	Dureza (GPa)
Diamante	100	0	3515	100
Grafite	0	0	2260	-
ta-C	80-88	0	3100	80
a-C:H Duro	40	20-40	1600-2200	10-20
a-C:H Mole	60	40-50	1200-1600	<10
ta-C:H	70	30	2400	50
Polietileno	100	67	920	0,01

2.8.4 Modificação de um filme de DLC

Paralelamente a sua alta dureza, as camadas de a-C:H tipo DLC apresentam sempre uma elevada tensão interna, a qual impõe severas limitações às suas aplicações, pois impede a obtenção de camadas com grande espessura sem que o filme apresente delaminação.

Vários tipos de materiais podem ser derivados de filmes de a-C:H, melhorando, e modificando as suas propriedades. Estes tipos de materiais mostram características estruturais similares à estrutura de DLC. Isso é feito adicionando nitrogênio, silício, flúor ou átomos de metais. A maior parte das modificações de filmes DLC visa a reduzir a tensão interna, com incorporação de nitrogênio, silício e metais, ou a reduzir o coeficiente de atrito com a incorporação de flúor e silício (GRILL, 1999).

Tendo como base filmes de DLC, podem ser obtidas melhorias significativas em termos de aderência e de propriedades mecânicas com a modificação da sua natureza.

2.8.4.1 Técnica de deposição utilizando-se filmes intermediários

A utilização desta técnica visa a melhorar a aderência do filme principal sobre o substrato. Como efeito secundário, por ocasião de uma deformação gerada por alguma carga, há a dissipação de energia no sistema de multicamadas, impedindo que haja propagação de trincas.

Cada camada traz uma função específica, que pode ser empregada de acordo com cada situação. O ganho em aderência ocorre pela diminuição do gradiente de tensões entre o substrato e o filme. Para um filme de alta dureza depositado sobre um substrato macio, tensões internas elevadas são geradas. O que provoca uma resposta em deformação muito diferente para cada elemento. Nos filmes hidrogenados, a principal fonte de tensões internas é a incorporação do hidrogênio durante o processo de deposição.

Os filmes intermediários, mais comumente utilizados são: Ti, TiN, Si, Cr, W, TiC, entre outros. O número de camadas varia segundo a situação em questão, tanto pode ser uma camada, como podem ser aplicadas várias camadas.

2.8.4.2 Dopagem de filmes DLC

Por meio da dopagem, pode-se obter a modificação das características de um filme de DLC. Alguns agentes utilizados são: Si, W, N, Cr, Ti (ERDEMIR e DONNET, 2006).

Os filmes de a-C:H tendem a apresentar um aumento do coeficiente de atrito com o aumento da umidade relativa. Este efeito pode ser minimizado com a dopagem em silício. O silício pode ainda melhorar a molhabilidade da superfície, diminuindo ainda mais o atrito em situação lubrificada.

Por meio de implantação iônica, pode-se utilizar o nitrogênio como dopante. Ele promove a diminuição das ligações sp^2 e do teor de hidrogênio no filme, sem que haja diminuição das ligações sp^3 .

2.9 Filmes de nitreto de cromo

Revestimentos de nitreto tornam-se cada vez mais importante em aplicações nas quais a resistência ao desgaste e a resistência à corrosão são obrigatórios. Revestimentos de TiN depositados por PVD em aços podem melhorar significativamente as propriedades tribológicas dos substratos (BERG et al., 1996). No entanto, as temperaturas elevadas do substrato, que são muitas vezes necessárias para depositar os revestimentos de nitreto, podem degradar as propriedades de vários tipos de aços e, portanto, limitam o alcance de suas aplicações. Filmes de nitreto de cromo aparecem como alternativa aos revestimentos de TiN (ZHAO et al., 2005).

Revestimentos de nitreto de cromo ganharam enorme popularidade em ampla variedade de aplicações industriais devido às suas excelentes propriedades mecânicas (HONES et al., 1997; BERTRAND et al., 1997; KURUPPU et al., 1998). Aplicações destes revestimentos incluem a melhoria da resistência ao desgaste e à corrosão de ferramentas como moldes, punções, ferramentas de corte e ferramentas hidráulicas.

Revestimentos de nitreto depositados por técnicas PVD são bem utilizados para proteger mecanicamente e quimicamente as superfícies de materiais. Revestimentos de nitreto de cromo têm sido estudados em mais detalhes nos últimos anos, quando se verificou que a

capacidade de proteção destes nitretos depende fortemente das condições de deposição (SANJINEÂS et al., 1998; BARATA et al., 2001; AOUADI et al., 2001; NOVINROOZ e SEYEDI, 2006; ZHANG et al., 2008; CUNHA e MOURA, 2011; SHAH et al., 2010; CHANG et al., 2011; VALLETI et al., 2011; LIN et al., 2011).

CAPÍTULO III

3 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO

Amostras de um sistema de multicamadas (CrN-Si-DLC depositadas num substrato de aço 1020 por PECVD) com diferentes espessuras dos filmes de DLC e CrN foram produzidas na empresa HEF do Brasil, São José dos Pinhais PR, Brasil. Estas são submetidas às técnicas de caracterização de suas propriedades mecânicas, físico químicas e tribológicas, conforme esquematizado na Fig. 3.1 abaixo.

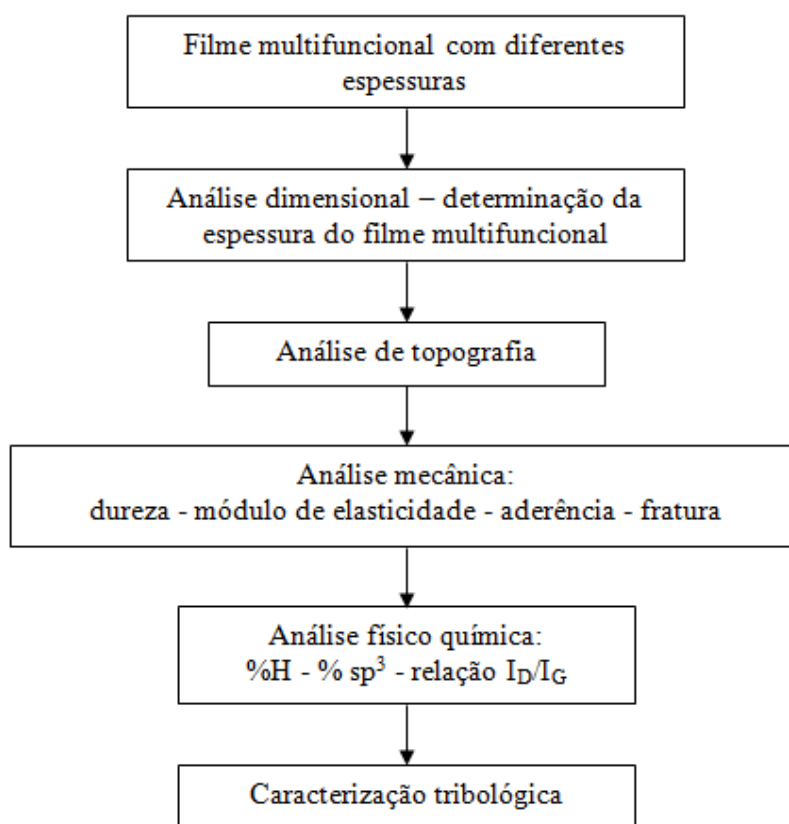


Figura 3.1 - Esquema de caracterização das amostras.

As propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, óticas, entre outras, de um determinado filme são fortemente influenciadas pelas características de interação do sistema revestimento/substrato, delimitando, assim, as potencialidades de aplicação tecnológica deste revestimento. Deste modo, deve-se estudar profundamente o comportamento de um determinado material revestido relativamente à aderência ao seu substrato.

O revestimento em multicamadas é uma área de investigação que tem crescido e que tem originado inúmeras publicações, nas quais se recomendam estas estruturas como revestimentos ótimos para aplicações tribológicas (MA et al., 1995). As multicamadas de revestimentos conduzem a benefícios no desempenho, quando comparáveis a uma única camada de revestimento e podem combinar as propriedades de diferentes materiais em uma única camada protetora. A introdução de multicamadas de revestimento na superfície do substrato age para desviar trincas ou fornecer barreiras ao movimento de discordâncias, aumentando a resistência e dureza do revestimento (BULL e JONES, 1996).

Com o advento tecnológico, surgiram técnicas de caracterização de propriedades mecânicas de materiais, tais como a indentação instrumentada, a interferometria, os ensaios de aderência, entre outros, tudo isto a uma escala submicrométrica. Aliadas a eles, surgiram técnicas de processamento ótico e digital que permitem visualizar a microestrutura dos materiais, sobretudo os seus defeitos e os resultados de ensaios mecânicos.

As amostras desse sistema de multicamadas foram produzidas com o intuito de obtenção de espessuras nominais, de forma tal que, os filmes de DLC e CrN pudessem formar variadas combinações de espessura, tanto entre os filmes quanto entre a espessura total de cada amostra, conforme Tab. 3.1.

Tabela 3.1 - Espessura nominal esperada dos filmes de DLC/CrN.

Amostras	Espessura nominal do filme de DLC (μm)	Espessura nominal do filme de CrN (μm)	Espessura nominal total (μm)
A1	1,0	2,5	3,5
A2	2,0	3,0	5,0
A3	2,0	3,5	5,5
A4	1,0	1,5	2,5
A5	1,5	1,5	3,0

Contudo, devido às limitações do processo, essas espessuras nominais não foram perfeitamente atingidas, levando à obtenção de duas famílias, uma mais espessa e outra mais delgada, como mostrado a seguir, na seção 3.1.

3.1 Medição da espessura do filme multifuncional

O conhecimento da espessura de um filme multifuncional é muito importante. A determinação da carga de indentação, quando se efetua um ensaio de indentação instrumentada ou de aderência, e até análises de campos tensão, é condicionada ao conhecimento dessa espessura.

Para a medição da espessura dos filmes de DLC/CrN recorreu-se à técnica constituída da observação da seção transversal da amostra em um microscópio eletrônico de varredura (MEV - modelo: EVO 40 - fabricante: Zeiss), disponibilizado pelo Laboratório de Caracterização de Superfícies dos Materiais (LCSM) da Universidade Federal do Espírito Santo. A preparação das amostras é relativamente simples. Depois de cortada, a amostra é embutida e polida na sua seção transversal por meio de várias lixas com tamanho de grão decrescente, sendo o polimento mais fino efetuado com pasta abrasiva de diamante.

Nas Fig. 3.2 e 3.3 encontram-se dois exemplos de seções transversais para duas amostras de filmes de DLC/CrN depositados num substrato de aço, correspondentes às amostras A3 e A4 respectivamente. O crescimento do filme, característico destas multicamadas, é notado no caso particular da amostra A3, no qual se distingue, com relativa facilidade, as diferentes camadas individuais.

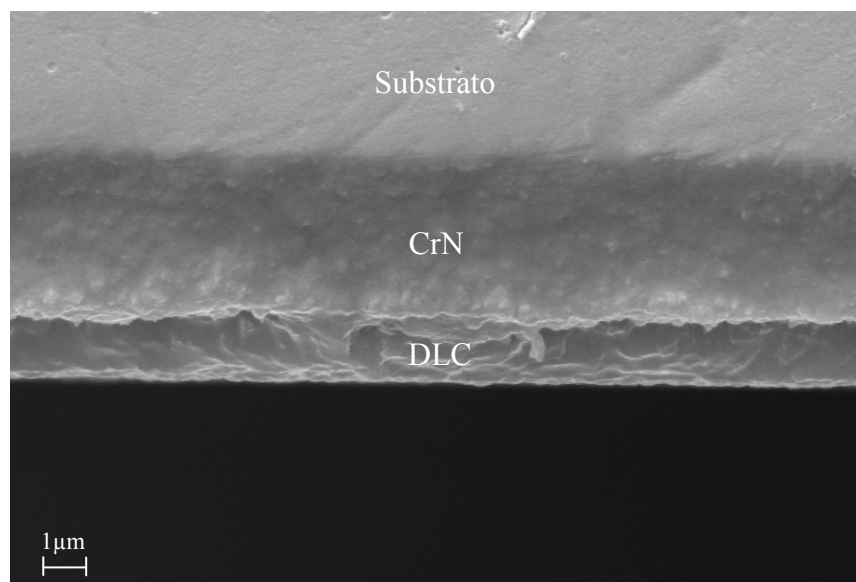


Figura 3.2 - Análise da seção transversal de uma amostra de DLC/CrN depositada num substrato de aço (amostra A3). MEV.

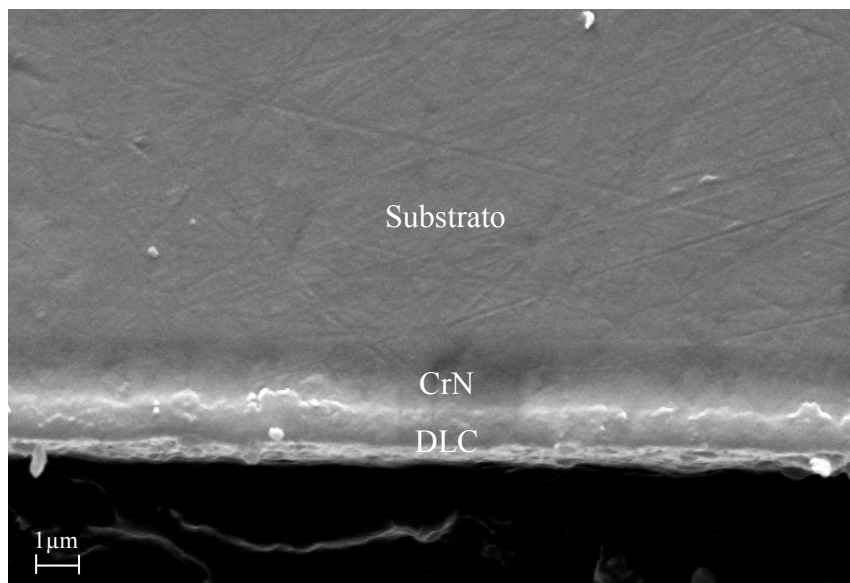


Figura 3.3 - Análise da seção transversal de uma amostra de DLC/CrN depositada num substrato de aço (amostra A4). MEV.

Além da imagem bidimensional produzida, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

Para a confirmação dos elementos que compõem essa multicamada, uma análise qualitativa da composição da amostra na região sob análise, torna-se necessária. A Fig. 3.4 mostra os mapas composicionais dos elementos C, Cr e Fe na amostra A3.

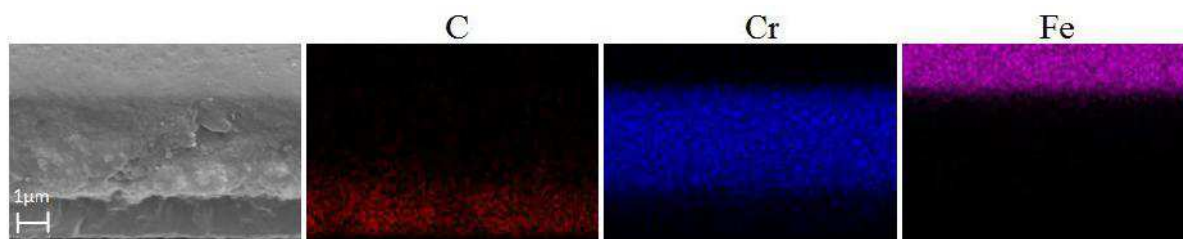


Figura 3.4 - Análise qualitativa da composição da amostra de DLC/CrN depositada num substrato de aço. Mapas composicionais dos elementos C, Cr e Fe.

Os mapas composicionais mostrados na Fig. 3.4, revelam a distribuição dos elementos C, Cr e Fe, evidenciando a camada de DLC rica em carbono, a camada de CrN rica em cromo e o substrato rico em ferro.

Na Tab. 3.2 é mostrada a espessura média dos filmes de DLC/CrN obtidos via MEV. Assim como, a caracterização de duas famílias, uma mais espessa e outra mais delgada, como já comentado.

Tabela 3.2 - Espessura média dos filmes de DLC/CrN obtidos via MEV.

Amostras	Espessura do filme de DLC (μm)	Espessura do filme de CrN (μm)	Espessura total (μm)
A1	1,36 \pm 0,05	2,72 \pm 0,07	4,08 \pm 0,09
A2	1,78 \pm 0,07	3,19 \pm 0,05	4,97 \pm 0,09
A3	1,53 \pm 0,05	3,49 \pm 0,09	5,02 \pm 0,10
A4	1,14 \pm 0,06	1,44 \pm 0,08	2,58 \pm 0,10
A5	1,23 \pm 0,05	1,38 \pm 0,05	2,61 \pm 0,07

As amostras são então divididas em dois grupos de famílias, uma composta pelas amostras A1, A2 e A3 e outra pelas amostras A4 e A5, formando os grupos das famílias mais espessas e mais delgadas respectivamente.

3.2 Interferometria

É sabido que topografia de superfície influencia as propriedades físicas e mecânicas das superfícies em contato. A compreensão deste comportamento é importante em muitas aplicações, tais como desgaste, atrito e lubrificação. De forma que, a partir de 1930, pesquisadores começaram a usar técnicas de interferometria para caracterizar a rugosidade da superfície. Estas técnicas de caracterização incluem uma exibição visual do perfil, no entanto, a fim de quantificar e padronizar as medições faz-se o uso de parâmetros estatísticos (DONG et al., 1992).

A presente etapa tem como objetivo analisar a topografia superficial dos filmes de DLC das amostras levadas para a indentação instrumentada. Foram utilizadas cinco amostras, analisadas pela técnica de interferometria a laser através de um interferômetro a laser, marca UBM Messtechnik GmbH, modelo Microfocus Expert IV. Os dados obtidos pelas leituras foram processados pelo programa Digital Surf Mountains Map Universal – Versão 3.1.9, o qual gerou imagens tridimensionais para uma análise qualitativa da topografia superficial, bem como valores numéricos para uma análise quantitativa.

3.2.1 Materiais e métodos

Uma área retangular da amostra foi analisada, foram obtidas dimensões máximas de 2 mm no sentido do eixo X e 2 mm no sentido de seu eixo Y. Para a realização das varreduras, o equipamento foi calibrado com uma resolução no eixo X de 1000 pontos por milímetro, enquanto no eixo Y de 100 pontos por milímetro. Foi determinado como condição

imprescindível para a realização deste estudo que, todas as amostras analisadas deveriam ser retiradas de suas respectivas embalagens no momento prévio ao da realização das leituras, seguidas de limpeza com álcool para remoção de uma possível camada pré-existente de sujeira.

3.2.2 Resultados e discussões

Os dados obtidos pelas leituras foram processados pelo programa Digital Surf Mountains Map Universal – Versão 3.1.9, que, fazendo uso dos valores obtidos, consegue representá-los por meio de imagens tridimensionais. Após o emprego de um filtro gaussiano é possível obter, de forma separada, a ondulação e a rugosidade.

Esta fase do trabalho possibilitou a realização de uma análise qualitativa por meio das imagens tridimensionais geradas pelo programa utilizado (Fig. 3.5) e, quantitativa, por meio dos parâmetros de topografia (Tab. 3.3).

As Fig. 3.5 e 3.6 mostram a topografia de superfície obtida para as amostras A3 e A4 respectivamente.

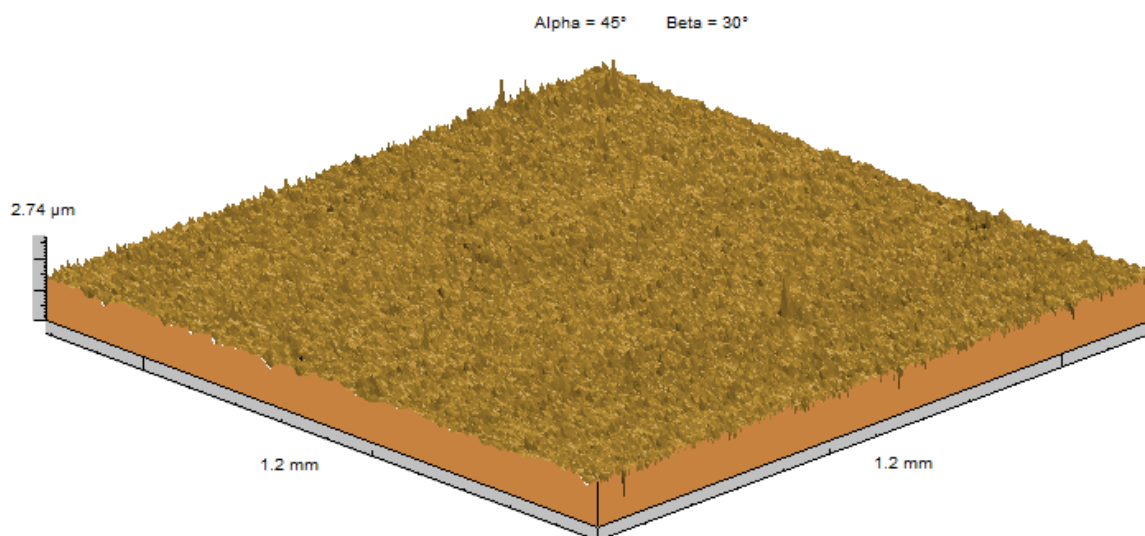


Figura 3.5 - Topografia de superfície da amostra A3.

Na Fig. 3.6 é possível verifica-se que, o revestimento multifuncional depositado na amostra A4 mantém a morfologia da superfície do substrato, enquanto o mesmo não acontece para a amostra A3.

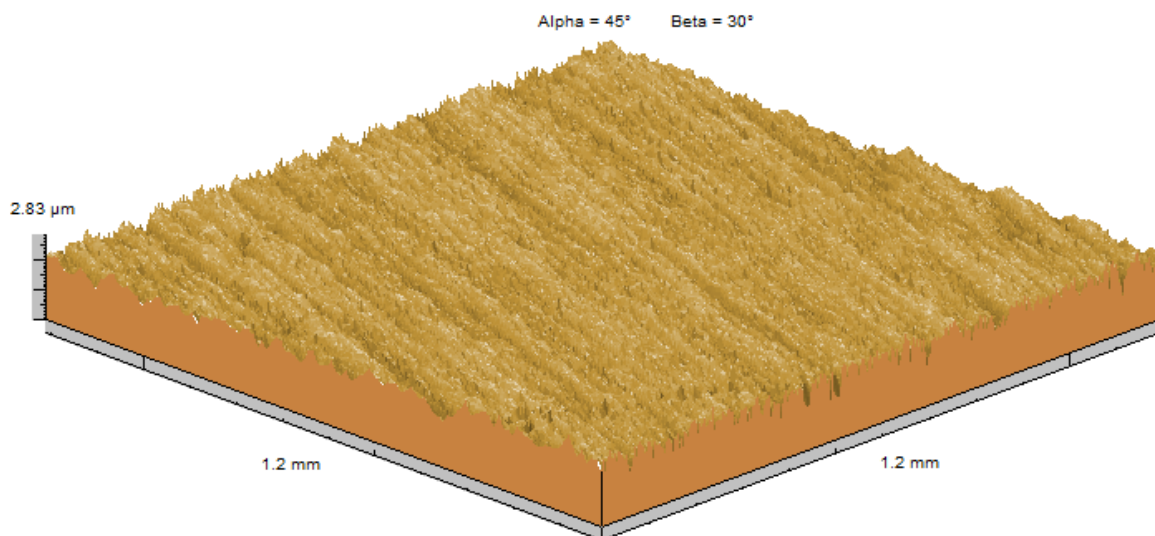


Figura 3.6 - Topografia de superfície da amostra A4.

Os parâmetros de topografia mais comuns são os que representam as variações da altura da superfície relativas a um plano de referência. Embora a indústria tenha adotado o parâmetro de rugosidade média S_a , muitos esforços para melhorar o entendimento do comportamento da superfície têm levado ao surgimento de uma quantidade grande de outros parâmetros (WHITEHOUSE, 1982). O número de parâmetros hoje disponíveis em 2D e 3D excede a 150 e, o grande desafio é determinar parâmetros topográficos que melhor caracterizem uma superfície (DONG et al., 1993, 1994; STOUT, 2000).

A Tab. 3.3 descreve os parâmetros de amplitude da superfície do DLC e os parâmetros para a caracterização funcional da superfície do DLC, de acordo com a metodologia adotada para análise.

Tabela 3.3 - Parâmetros de amplitude e parâmetros funcionais da superfície do DLC.

	Amostra A1	Amostra A2	Amostra A3	Amostra A4	Amostra A5
Parâmetros de amplitude da superfície do DLC					
S_a (μm)	0,101	0,107	0,0768	0,161	0,160
S_q (μm)	0,131	0,138	0,102	0,206	0,207
S_{sk}	-0,732	-0,667	-0,717	-0,614	-0,775
S_{ku}	5,06	5,16	6,78	3,85	4,89
S_z (μm)	1,71	1,95	1,75	2,04	2,62
Parâmetros funcionais da superfície do DLC					
S_k (μm)	0,254	0,271	0,192	0,427	0,378
S_{pk} (μm)	0,0718	0,0770	0,0631	0,116	0,106
S_{vk} (μm)	0,152	0,127	0,118	0,213	0,186
S_{bi}	0,238	0,193	0,106	0,446	0,190
S_{ci}	1,35	1,34	1,33	1,32	1,29
S_{vi}	0,143	0,143	0,146	0,141	0,150

De um modo geral, os resultados mostram superfícies muito parecidas, constituídas por planaltos e vales. Duas famílias podem ser distinguidas em função desses resultados, a família mais espessa, representada pelas amostras A1, A2 e A3 e a família mais delgada, representada pelas amostras A4 e A5.

Dois parâmetros importantes que podem caracterizar esses dois grupos de famílias são os parâmetros S_q (rugosidade média quadrática) e S_k , (profundidade da rugosidade central - responde pela capacidade de resistência mecânica e pela capacidade de suportar cargas em operações de contato). A variação dos parâmetros S_q e S_k na família composta pelas amostras A1, A2 e A3 é pequena, enquanto nas amostras A4 e A5 o efeito desses parâmetros é mais efetivo. Outro aspecto que mostra bem essa distinção entre as famílias é a diferença de direcionalidade da superfície apresentada entre os grupos (Fig. 3.7).

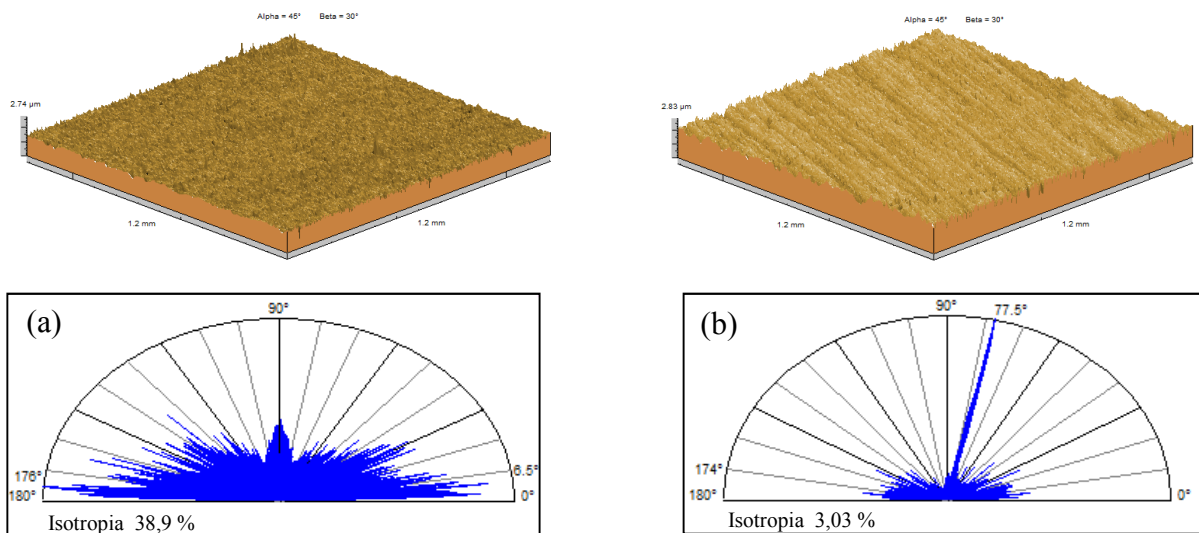


Figura 3.7 - Diagrama de direcionalidade, a) amostra A3 e b) amostra A4.

Verifica-se uma direção preferencial no caso da família mais delgada, aqui representada pela amostra A4, com uma isotropia de 3,03 %. Enquanto para a família mais espessa essa direção preferencial não é evidente, como representado pela amostra A3, com uma isotropia de 38,9%.

3.3 Indentação instrumentada

Os ensaios de indentação instrumentada têm sido amplamente utilizados, pois permitem a obtenção de uma maior quantidade de informações dos materiais em relação aos ensaios convencionais de dureza, em particular o módulo de elasticidade.

Foram realizados ensaios em um sistema de multicamadas (CrN-Si-DLC depositadas num substrato de aço 1020) utilizando o penetrador Vickers. Os valores da dureza e do módulo de elasticidade são calculados utilizando-se a curva carga-deslocamento para carregamento elasto-plástico, seguida por descarga elástica.

3.3.1 Materiais e métodos

O equipamento utilizado para o ensaio de indentação instrumentada foi um durômetro Fischerscope modelo H100V, pertencente ao Laboratório de Fenômenos de Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da USP. Esse equipamento permite a aplicação de cargas variando de 1 a 1000 mN, utilizando penetrador Vickers, e registra a profundidade de penetração em função da carga aplicada.

Algumas precauções foram atendidas na realização do ensaio de indentação instrumentada. As mais relevantes foram:

- escolha do valor da carga máxima;
- fixação do tempo de fluência durante a carga máxima;
- posicionamento adequado de cada indentação nas amostras, com espaçamentos uniformemente distribuídos ao longo de uma reta. O posicionamento de uma indentação deve garantir uma distância apreciável relativamente às suas vizinhas de modo a se evitar influência ou sobreposição nas superfícies de deformação;
- a escolha da área de indentação é restringida numa zona de boa qualidade superficial localizada preferencialmente na parte central da amostra;
- a carga de indentação deve ser especificada de forma que garanta que o substrato não influencie a análise da dureza do revestimento.

Após cada ensaio, efetua-se uma análise visual ao comportamento da curva do ciclo carga e descarga obtida. A existência de qualquer grau de descontinuidade, em degrau, ou qualquer outra anomalia nas curvas, remete à anulação do ensaio.

Para cada ciclo de indentações, é necessária a calibração do equipamento atendendo às precauções citadas anteriormente.

Cinco amostras preparadas e com a espessura média dos filmes de DLC/CrN já determinada, conforme mostrado na seção 3.1, são utilizadas no ensaio.

Inicialmente, foram feitos pré-testes, nos quais uma análise visual do comportamento da curva do ciclo carga e descarga foi feita, e a determinação da carga de ensaio ideal, 20 mN, foi obtida. A Fig. 3.8 mostra curvas carga-deslocamento típicas para a carga de ensaio de 20 mN.

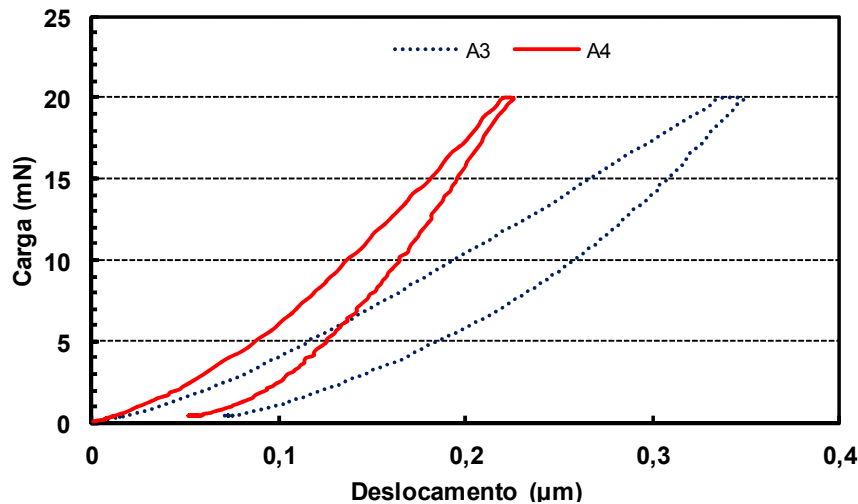


Figura 3.8 - Curvas carga-deslocamento típicas.

Para cada amostra foi realizado um total de 20 indentações com uma carga de 20 mN. Respeitando-se as precauções citadas anteriormente para a realização do ensaio, a carga de 20 mN demonstrou ser a carga ideal para realização do mesmo.

O equipamento utilizado para o ensaio de indentação instrumentada faz um registro estimado do comportamento da dureza ao longo do processo de indentação, o qual pode ser visto na Fig. 3.9, que mostra a dispersão do valor de dureza em função da carga aplicada e a estabilização da mesma para cargas de até 20 mN.

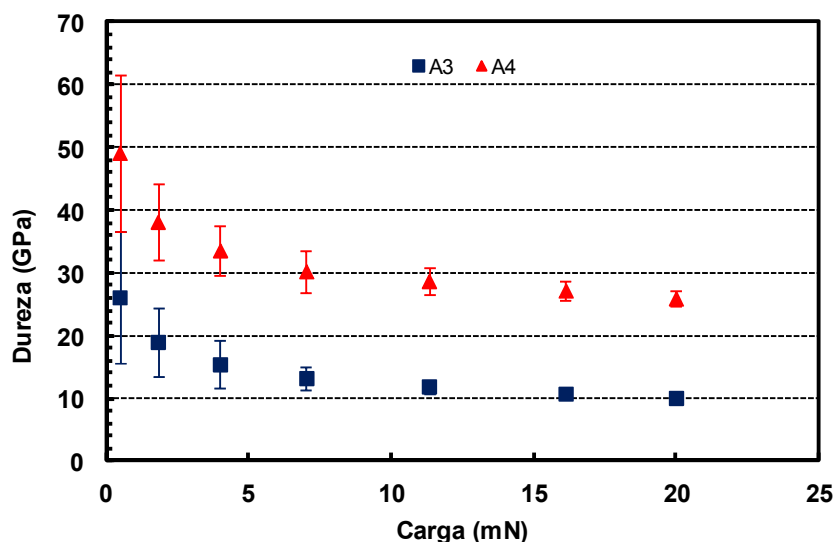


Figura 3.9 - Dureza em função do carregamento.

Geralmente, os resultados observados com menores cargas nos ensaios de indentação, apresentam uma grande dispersão devido aos efeitos de superfície (condições de polimento, ataque químico, contaminações do ambiente, etc.) e de geometria do penetrador, (Fig. 3.9). Com o aumento da carga, obtém-se resultados de dureza com uma dispersão menor apresentando valores mais estáveis de dureza (NASCIMENTO et al., 1998).

A verificação dos valores de dureza maiores em cargas baixas pode ser atribuída a maior resistência ao cisalhamento no início de aplicação dessas cargas (WRIGHT et al., 2001; JANA et al., 2004).

Este fenômeno, conhecido como efeito de tamanho de indentação (ISE - Indentation Size Effect), geralmente envolve um aumento no valor de dureza com a diminuição da carga aplicada ou do tamanho da indentação. O valor de dureza deveria ser independente da carga aplicada ou do tamanho da indentação, com isso, este efeito (ISE) foi atribuído a diversos fenômenos incluindo-se o atrito entre o indentador e a amostra, a presença de camadas superficiais deformadas, a presença de camadas superficiais de óxidos e contaminações químicas, o endurecimento de materiais durante a indentação, as deformações elásticas, entre outros (SAHIN et al., 2005).

A dureza de sistemas revestidos é medida utilizando-se uma variedade de técnicas experimentais. Dependendo da escala de medição (macro, micro e nano) e da técnica usada, a influência do substrato sobre o valor de dureza medida para o revestimento será mais ou menos significativa. Korsunsky et al. (1998) construíram um modelo matemático do desempenho da dureza de sistemas revestidos, que descreve bem o seu comportamento ao longo desta grande variedade de escalas.

Baseadas nesses estudos, pesquisas são cada vez mais implementadas tentando descartar parâmetros negligenciados anteriormente. Tais experimentos, de pequena escala, referem-se aos ensaios de micro ou nano indentação, os quais se tornaram um método popular de ilustrar essa dependência (DOERNER e NIX, 1986; ATKINSON, 1991; STELMASHENKO et al., 1993; ATKINSON, 1995; MA e CLARKE, 1995; POOLE et al., 1996; NIX e GAO, 1998; YUEGUANG et al., 2003; HUANG et al., 2006; LEE e CHEN, 2010).

Para a carga de 20 mN, utilizada neste trabalho, a profundidade de indentação ficou em aproximadamente 20% da espessura da camada do filme.

Pesquisadores mostram que a dureza de uma camada dura sobre um substrato macio é influenciada pelo substrato se a profundidade de penetração for muito superior a 20% da espessura da camada dura (JÄGER, 2002; HAN et al., 2005; HAN et al., 2006;

NASCIMENTO et al., 2009). Neste trabalho, entre o substrato macio e a camada de DLC existe uma camada intermediária de CrN que funciona como suporte para a camada de DLC, proporcionando que profundidades da ordem de 20% da espessura do filme não afetem as propriedades determinadas neste ensaio.

3.3.2 Resultados e discussões

Utilizando-se as curvas de descarregamento, foram calculados os módulos de elasticidade por meio do método de Oliver e Pharr (1992). A Tab. 3.4 apresenta os valores médios da dureza e do módulo de elasticidade determinados.

Tabela 3.4 - Valores médios da dureza e do módulo de elasticidade para a carga de 20 mN.

Amostras	Dureza (GPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
A1	15,04±3,98	111,42±21,03
A2	15,24±3,12	105,12±18,91
A3	10,14±2,84	81,82±12,80
A4	26,56±7,09	220,38±39,57
A5	23,95±6,91	203,20±47,96

Nas Fig. 3.10 e 3.11, respectivamente, é possível ver tanto o comportamento da dureza quanto do módulo de elasticidade do DLC em função da espessura total dos filmes DLC/CrN. Ambos decrescem com o aumento da espessura total da camada.

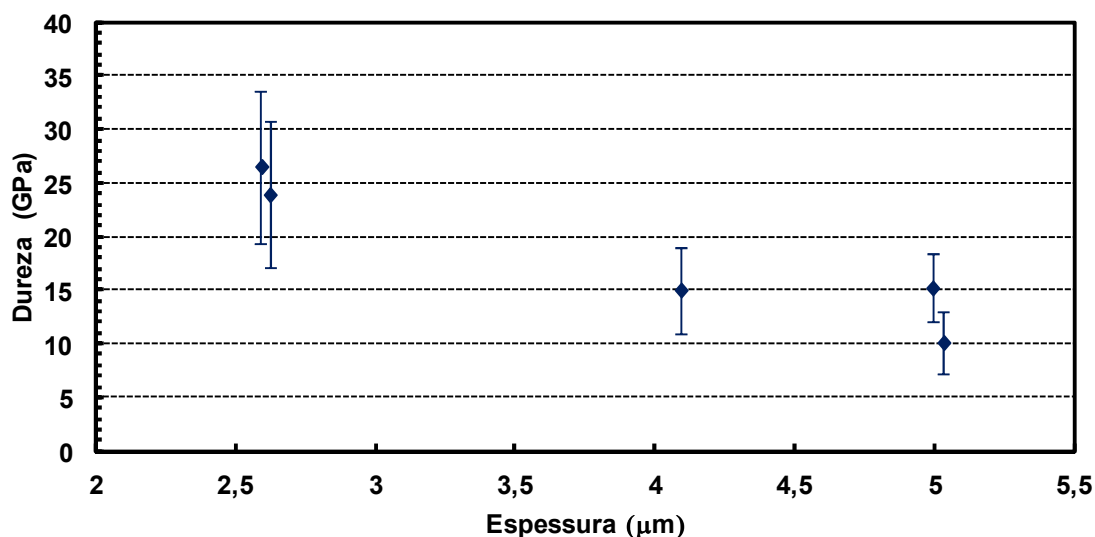


Figura 3.10 - Variação da dureza em função da espessura total da camada.

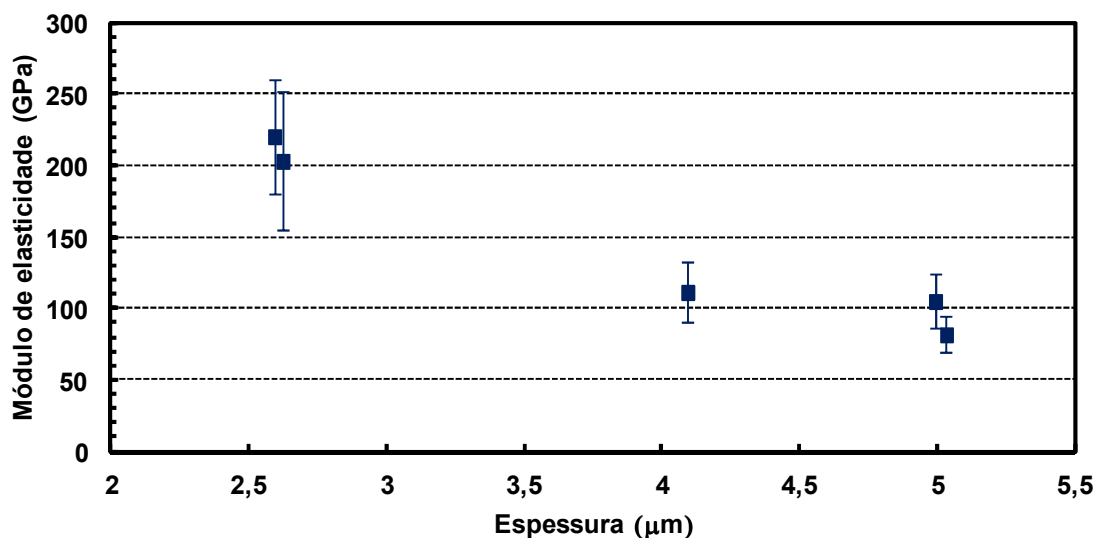


Figura 3.11 - Variação do módulo de elasticidade em função da espessura total da camada.

Uma exigência do método é que o material não apresente o fenômeno de empilhamento do material na borda da indentação durante a aplicação da força no ensaio de indentação. Outro fenômeno que pode ocorrer é o fenômeno de rebaixamento, caracterizado por um afundamento do material ao longo do penetrador durante o ensaio de indentação.

Segundo Oliver e Pharr (1992), o empilhamento é insignificante para $h_f/h_{\max} < 0,7$.

A Tab. 3.5 mostra a relação h_f/h_{\max} obtida no ensaio de indentação para as cinco amostras analisadas. Para todas as amostras a relação h_f/h_{\max} é significativamente menor que 0,7.

Tabela 3.5 - Relação h_f/h_{\max} obtida no ensaio de indentação.

Amostras	h_f/h_{\max}
A1	0,37±0,09
A2	0,32±0,10
A3	0,23±0,13
A4	0,45±0,04
A5	0,44±0,04

A técnica de indentação instrumentada permitiu obter os valores de dureza e o módulo de elasticidade. Apesar da baixa rigidez do substrato, encontrou-se valores para a dureza da ordem de 10 a 26,5 GPa para o DLC. O módulo de elasticidade para o DLC foi da ordem de 81 a 220 GPa e o coeficiente de Poisson considerado 0,30. Os valores de dureza aqui encontrados estão dentro do admitido pela empresa HEF do Brasil.

De Mello et al., (2009) analisaram um sistema, similar a este aqui tratado, de multicamadas (CrN-Si-DLC depositadas num substrato de aço 1020), também, produzidas na HEF do Brasil, São José dos Pinhais PR, Brasil. Os valores de dureza encontrados variaram de 12 a 19 GPa ao longo da profundidade de penetração (38-130 nm).

Além da determinação da dureza da camada de DLC, como mostrado anteriormente, avaliou-se a dureza global entre a camada de DLC e a camada de CrN, assim como, a dureza global entre as camadas de DLC e CrN e o substrato.

A Fig. 3.12 mostra o esquema de indentação para a posição 1 (para determinação da dureza da camada de DLC), para a posição 2 (determinação da dureza global entre as camadas de DLC e CrN), e para a posição 3 (determinação da dureza global das camadas de DLC e CrN e o substrato).

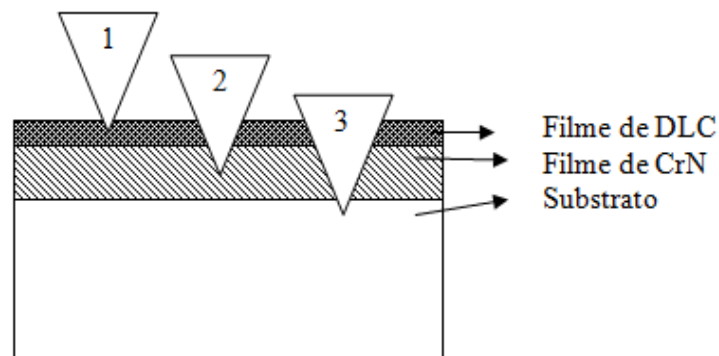


Figura 3.12 - Esquema das posições de indentação.

A dureza determinada decresce à medida que o indentador está mais próximo do substrato, como mostrado na Fig. 3.13, na qual para cada posição são mostradas as durezas obtidas nas amostras analisadas. O gráfico mostrado está na escala logarítmica e a diferença de dureza entre as amostras também diminui, aproximando-se da dureza do substrato.

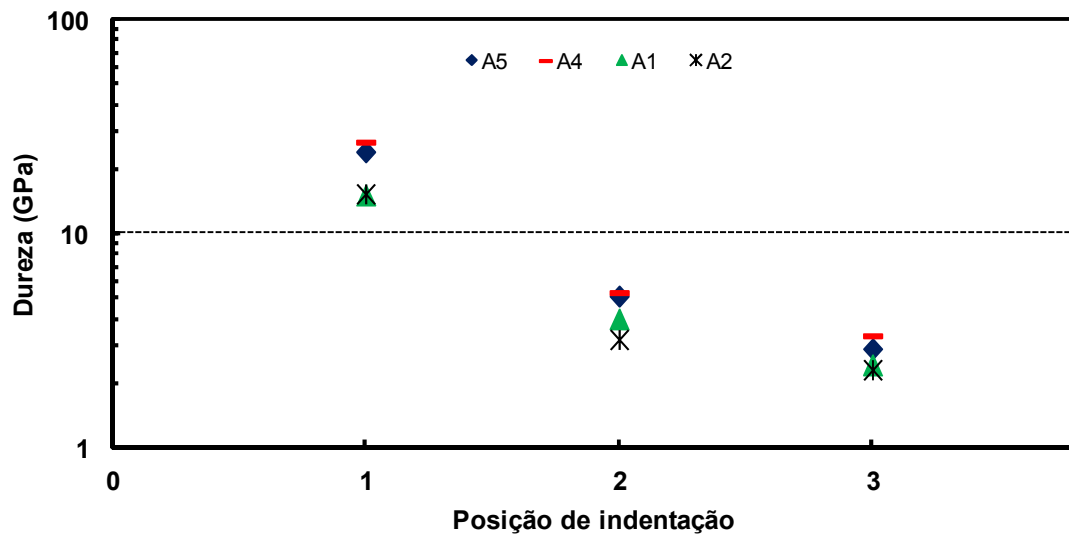


Figura 3.13 - Dureza obtida em cada posição de indentação.

Neste ensaio de indentação instrumentada, a família mais delgada apresentou valores de dureza e de módulo de elasticidade, para o DLC, superiores aos apresentados pela família mais espessa. Para a análise de dureza global, essa diferença entre os dois grupos diminui à medida que se aumenta a profundidade de indentação.

3.4 Aderência

A aderência do filme de DLC é avaliada por meio do ensaio de aderência por riscamento e ensaio de aderência Rockwell, conforme esquematizado na Fig. 3.14.

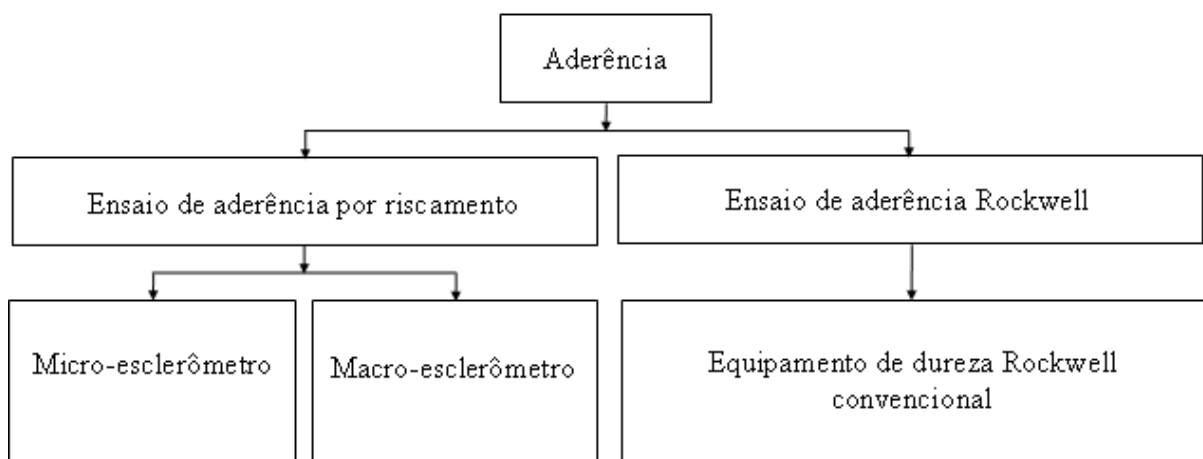


Figura 3.14 - Esquema de ensaios de aderência.

3.4.1 Ensaio de aderência por riscamento

O ensaio de riscamento pode ser executado utilizando-se dois equipamentos análogos, especialmente adaptados: macro-esclerômetro e micro-esclerômetro. Estes equipamentos promovem a movimentação controlada da amostra e do indentador. O macro-esclerômetro e o micro-esclerômetro são mostrados na Fig. 3.15. Ambos são compostos por três mesas coordenadas, que permitem o movimento da amostra no plano horizontal e o movimento do indentador no eixo vertical. Um dispositivo controlador gerencia a movimentação das mesas coordenadas.

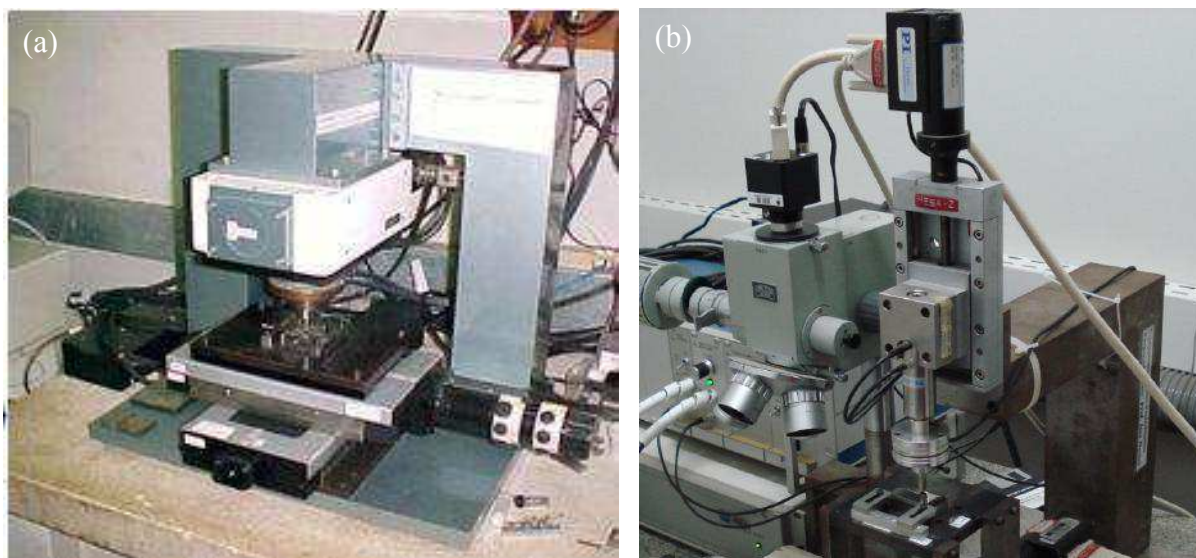


Figura 3.15 - Equipamentos: a) macro-esclerômetro e b) micro-esclerômetro.

Em relação ao macro-esclerômetro, o micro-esclerômetro trabalha em uma faixa de força menor. Enquanto o macro-esclerômetro opera no fundo de escala de 200 N, o micro-esclerômetro é equipado com uma célula de carga tridimensional de alta resolução que opera no fundo de escala de 18 N. É mais preciso tanto no posicionamento do indentador quanto na medição das forças geradas no processo de interação (DA SILVA e DE MELLO, 2009).

Estes equipamentos utilizados pertencem ao LTM (Laboratório de Tribologia e Materiais), da Universidade Federal de Uberlândia.

O ensaio consiste na aplicação de uma determinada força (expressa em Newton) utilizando-se de um penetrador cônico de diamante (Rockwell C), com um raio na ponta de 200 μm , o qual é transladado ao longo de um percurso determinado para a verificação da qualidade da aderência da camada depositada. Esta técnica possibilita a obtenção de um

resultado que indica a presença de regiões apresentando alguma irregularidade da referida camada, a partir da ocorrência de deslocamento do filme depositado.

Depois do ensaio, a impressão do risco realizado pelo diamante é caracterizada por um microscópio eletrônico de varredura. Em seguida, são avaliados o tipo e o tamanho da deformação ocorrida na camada depositada, a qual é uma função do carregamento.

Usa-se como medida da coesão do sistema filme/substrato, um carregamento abaixo do qual um padrão de deslocamento do filme, a ser definido, acontece. A carga para a qual se verifica o aludido padrão de deslocamento é chamada de carregamento crítico. Se padrões de deslocamento diferentes acontecerem, pode haver múltiplos carregamentos críticos.

3.4.2 Ensaio de aderência Rockwell

Na análise dos ensaios são utilizados os padrões de referência de comparação descritos na norma VDI 3198. São avaliados o tamanho e o tipo da camada deslocada ao redor de uma impressão no conjunto filme/substrato, usando-se a série de quadros apresentados na seção 2.6.2.1. De acordo com a referida norma, considera-se uma perfeita deposição do filme a verificação qualitativa das classes HF1 até HF3. Acima da classe HF3 é considerado que o filme não teve uma perfeita aderência e, conseqüentemente, existe deslocamento da camada depositada.

Para este exame, aplica-se uma carga de 1471 N (150 kgf na escala HRC), a partir de um equipamento de determinação de durezas na escala Rockwell, utilizando-se de um penetrador cônico de diamante com ângulo de 120°, para verificar a dureza superficial do material nas amostras. Realizaram-se cinco exames para cada amostra, e utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura para registro das condições da superfície. Nesse equipamento, a carga é aplicada de modo contínuo e não intermitentemente.

3.4.3 Resultados e discussões

3.4.3.1 Resultados dos ensaios de aderência por riscamento

Os valores críticos são obtidos por meio da análise visual, utilizando-se um microscópio, e da curva de carga normal obtida durante o ensaio de riscamento. A Fig. 3.16 mostra o gráfico de carga normal ao longo do risco para a amostra A1 e a posição dessa carga no risco.

Os valores de carga crítica, L_C , foram determinados seguindo o critério: para a primeira falha adesiva que ocorrer no risco – L_{C1} , e para 100% de deslocamento – L_{C2} .

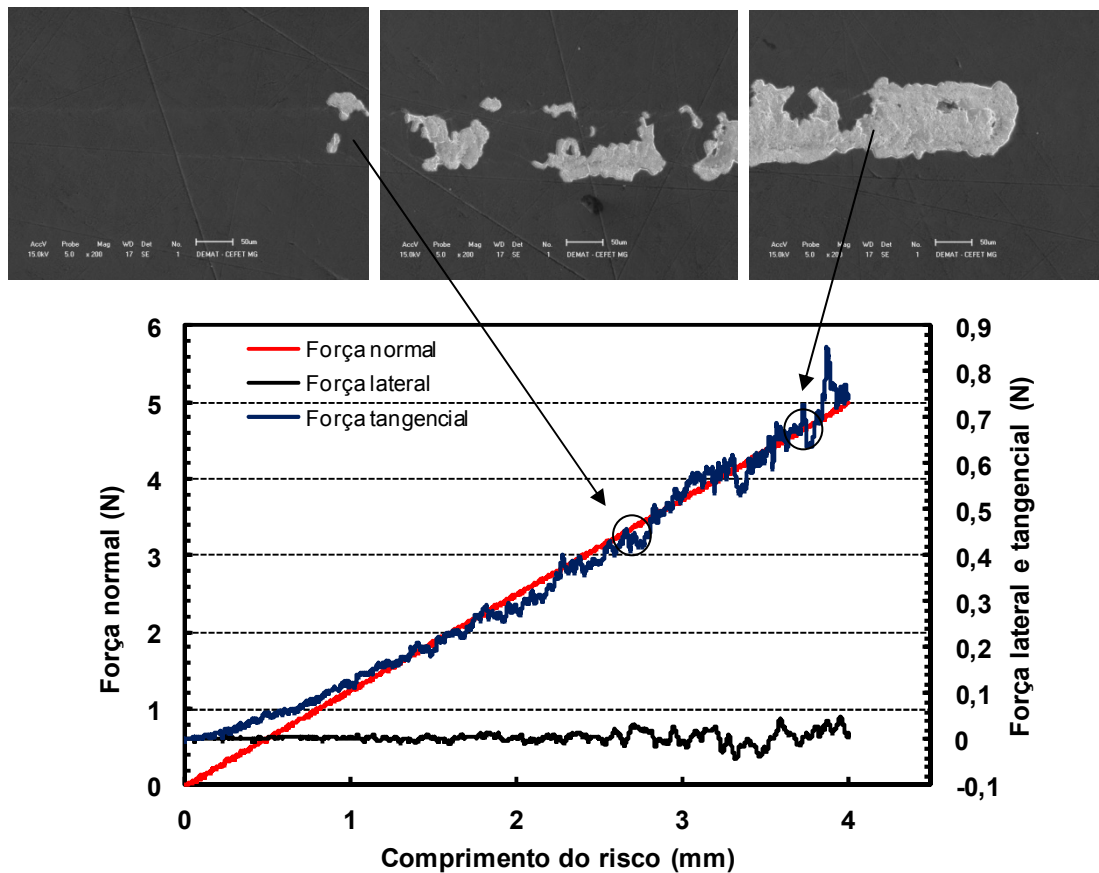


Figura 3.16 – Obtenção da carga crítica para amostra A1.

Na Fig. 3.17, é mostrada uma imagem da amostra com filme de DLC submetida ao ensaio de riscamento com carga máxima de 5 N, utilizando o micro-esclerômetro. O valor da carga máxima de 5 N utilizado para as amostras A1, A2 e A3 foi suficiente para provocar a falha de aderência. Como pode ser observado na Fig. 3.17, houve deslocamento.

Para a amostra A1, A2 e A3, evidencia-se que houve uma pequena deformação plástica da superfície havendo uma grande remoção do filme por meio dos aspectos de arrancamento do material, com a existência de deslocamento, ou seja, ocorre o levantamento de pequenas lâminas de revestimento, as quais são posteriormente deslocadas lateralmente à superfície. Essa é uma falha classificada como uma falha do tipo adesiva, conforme discutido na seção 2.6.1.

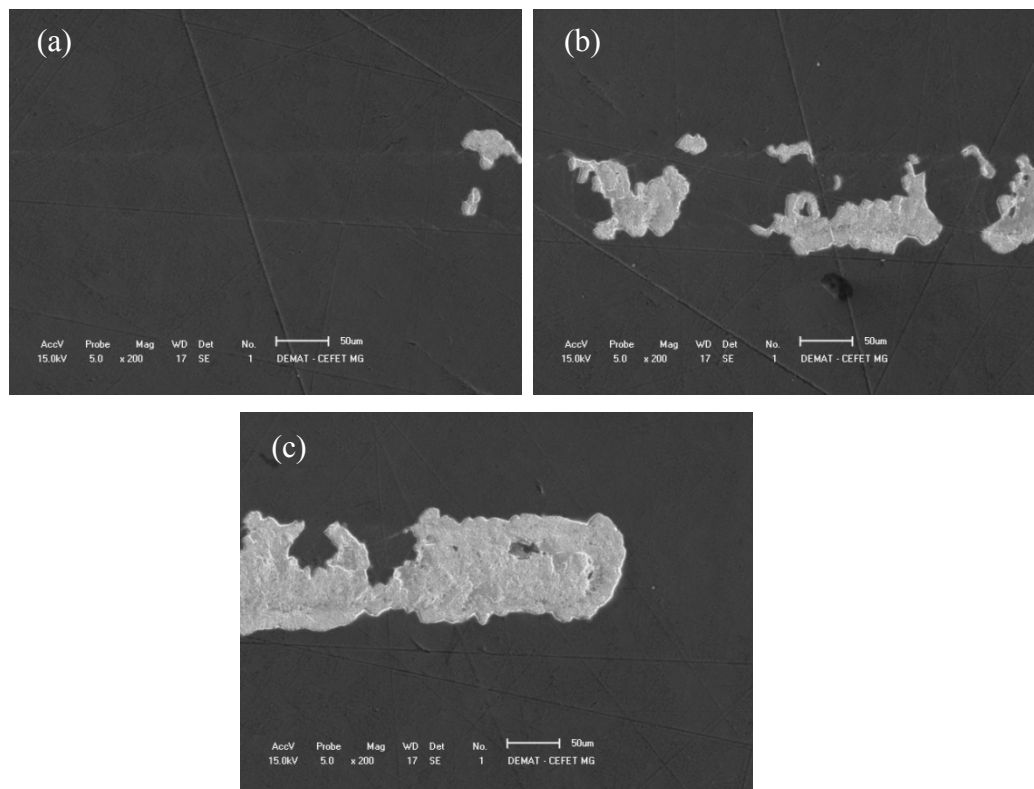


Figura 3.17 - Imagem do filme de DLC após ensaio de aderência pelo método do riscamento. Amostra A1, a) início do risco, b) meio do risco e c) fim do risco. Carga máxima de 5N. MEV.

A Fig. 3.18, mostra uma imagem da amostra A4 e A5, respectivamente, submetida ao ensaio de riscamento com carga máxima de 5 N, no qual o valor de carga máxima utilizado não foi suficiente para provocar a falha de aderência.

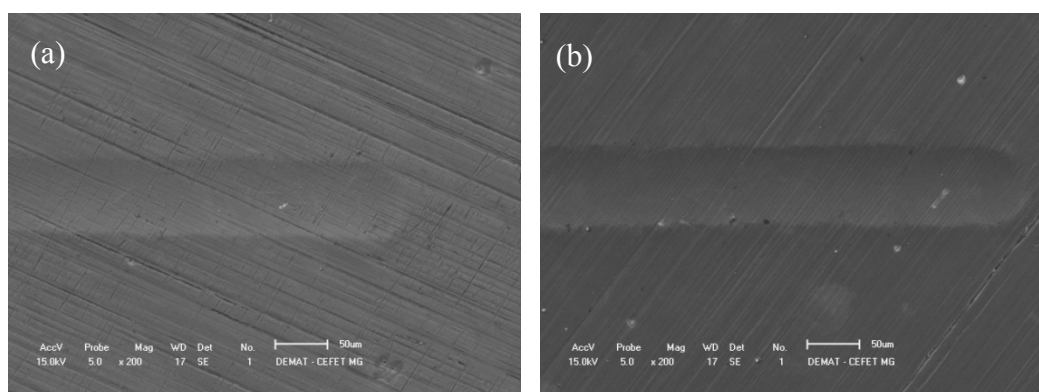


Figura 3.18 - Imagem do filme de DLC após ensaio de aderência pelo método do riscamento, a) amostra A4 e b) amostra A5. Carga máxima de 5N. MEV.

Os resultados obtidos demonstram que não houve deslocamento, durante todo o percurso de medição para as amostras A4 e A5, indicando que suas cargas críticas são bem superiores à carga máxima aqui utilizada.

A fim de determinar as cargas críticas das amostras A4 e A5, foi utilizado o macro-esclerômetro, com aplicação de uma força crescente de até 15 N. Nas amostras A4 e A5 houve o aparecimento inicialmente de uma falha conformal, caracterizada pelo aparecimento de trincas no fundo da pista, seguida de levantamento de lascas de revestimento, uma falha tipicamente coesiva, pois as lascas formam-se pelo fato de o material do revestimento ser quebradiço. Estas lascas são depositadas no fundo da pista e/ou colocadas lateralmente à superfície.

A falha de aderência ocorrida nas amostras A4 e A5 é representada na Fig. 3.19, na qual uma carga máxima de 15 N é utilizada.

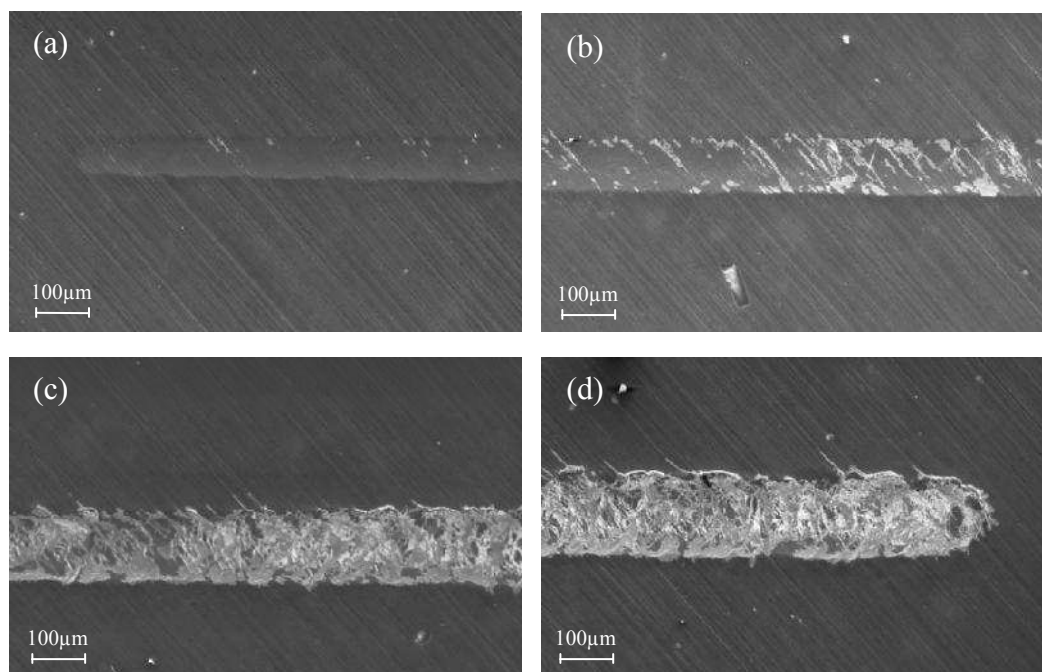


Figura 3.19 - Imagem do filme de DLC após ensaio de aderência pelo método do riscamento. Amostra A4, a) início do risco, b) meio 1 do risco, c) meio 2 do risco e d) fim do risco. Carga máxima de 15 N. MEV.

A Fig. 3.20 apresenta o resultado do ensaio de aderência por riscamento realizado na superfície do filme de carbono amorfo, para as diferentes condições estudadas de espessura do filme. As amostras A4 e A5 apresentam uma falha tipicamente coesiva, com cargas críticas superiores às obtidas para as amostras A1, A2 e A3, as quais apresentam uma falha tipicamente adesiva.

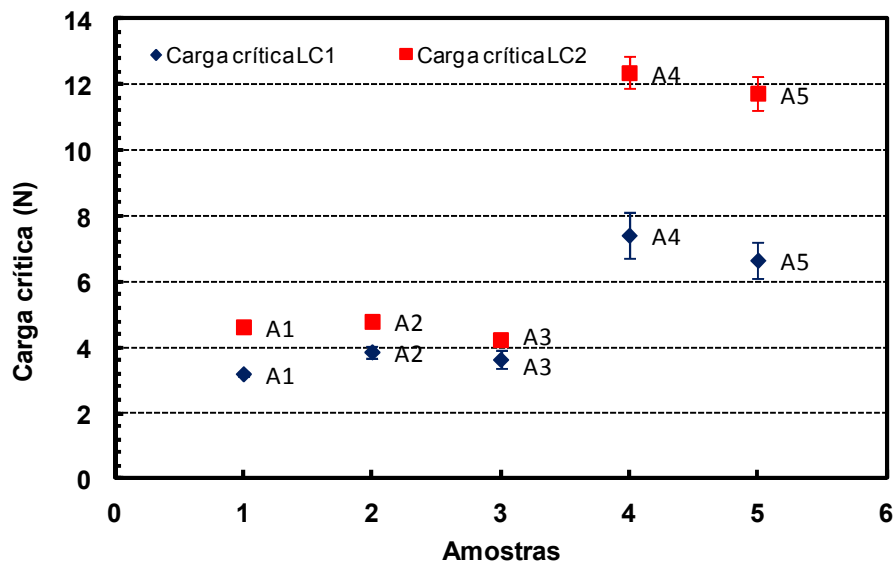


Figura 3.20 - Cargas críticas obtidas para as amostras.

Segundo Bull et al. (2003), os principais fatores que afetam a carga crítica em que ocorre a falha de aderência de um filme submetido ao ensaio de riscamento são o tipo de substrato, a espessura do revestimento e a presença de tensões residuais resultantes do atrito entre o penetrador de diamante e o filme.

Como os revestimentos aqui testados possuem o mesmo substrato em todos os casos, a maior contribuição para a diferença de aderência verificada entre os filmes pode ser resultante da diferença de espessura do revestimento e do nível de tensões residuais. Contudo, para o caso em estudo a rugosidade pode ser considerada mínima, e o indentador distribui a carga normal sobre uma área maior, enquanto que para o caso de uma amostra de maior rugosidade essa carga pode se concentrar parcialmente nos máximos do perfil ondulado da superfície, aumentando localmente a tensão residual (STRAFFORD et al., 1993). Esses máximos atuam como fontes de tensões residuais e aumentam a probabilidade de falha adesiva quando o revestimento está sob carregamento. Por outro lado, se as interfaces apresentam baixa aderência, como acontece para as amostras A1, A2 e A3, então elas tornam-se ineficientes e absorvem a energia da deformação plástica e consequentemente levam à perda de aderência.

Assim a maior contribuição para a diferença de aderência entre os filmes aqui testados é a diferença de espessura do revestimento, caracterizando os dois grupos de famílias já comentados anteriormente.

3.4.3.2 Resultados dos ensaios de aderência Rockwell

A caracterização da aderência foi realizada por meio do estudo do deslocamento do filme, com carga aplicada de valor constante, utilizando-se o ensaio proposto por Heinke et al. (1995).

Os resultados mostram que não houve deslocamento considerável nas amostras A4 e A5, porém, a formação de uma grande quantidade de trincas radiais, ao longo da impressão, pode ser verificada junto ao filme de carbono amorfo depositado (Fig. 3.21).

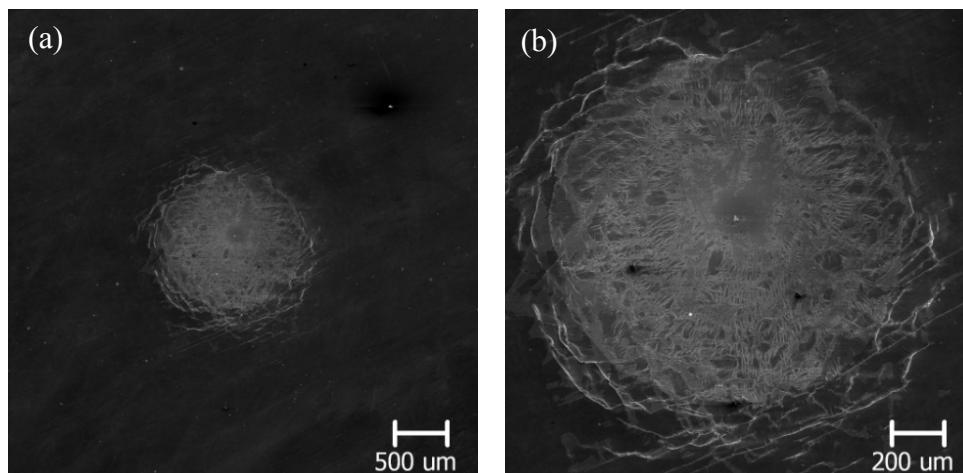


Figura 3.21 - Resultado qualitativo do ensaio de aderência Rockwell (HRC) para o filme de DLC/CrN na amostra A5, mostrando uma boa aderência, a) visão geral e b) detalhe das trincas. MEV.

Para as amostras A1, A2 e A3, verificou-se a ocorrência de deslocamento total do filme depositado (Fig. 3.22). A ocorrência do deslocamento está relacionada à baixa aderência do sistema. Para o caso das amostras A4 e A5, em ambas as condições, pode-se evidenciar significativa deformação plástica dos conjuntos filme substrato, sem significativo deslocamento dos filmes depositados.

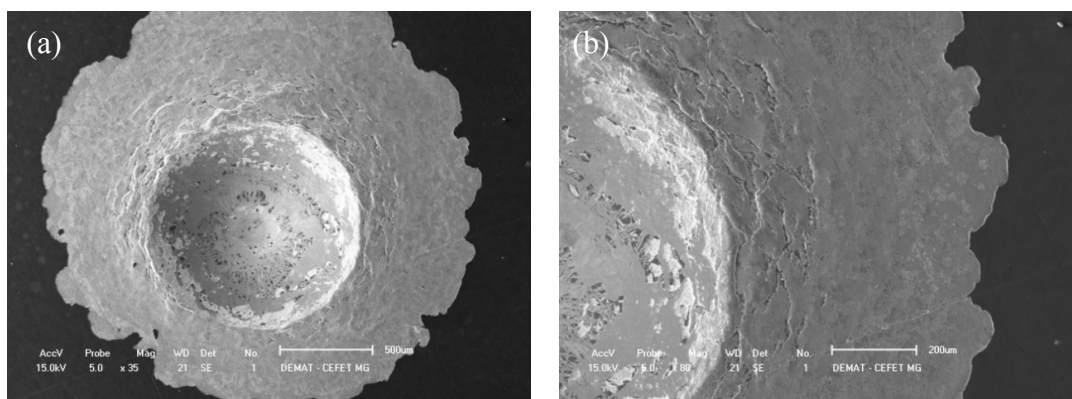


Figura 3.22 - Resultado qualitativo do ensaio de aderência Rockwell (HRC) para o filme de DLC/CrN na amostra A2, mostrando uma aderência deficiente, a) visão geral e b) detalhe do deslocamento. MEV.

De acordo com os padrões de qualidade indicados na metodologia proposta por Heinke et al. (1995), conclui-se que o filme depositado nas amostras A4 e A5 (família mais delgada) apresenta boa aderência, enquanto os das amostras A1, A2 e A3 (família mais espessa) são deficientes em aderência.

3.5 Determinação da resistência de interface entre as camadas

A aderência entre as camadas adjacentes ao substrato é extremamente importante para garantir o desempenho desejado da camada multifuncional. Neste trabalho, foi utilizada uma técnica simples, usando equações da mecânica da fratura, conforme mostrado por Xie et al. (2006), para a medição quantitativa da aderência na interface, conforme discutido na seção 2.6.2.

3.5.1 Materiais e métodos

Os ensaios de indentação foram feitos usando um penetrador Rockwell. Foi adotado um módulo de elasticidade de 1141 GPa e um coeficiente de Poisson de 0,07 (OLIVER e PHARR, 1992), para o penetrador de diamante.

A profundidade da indentação deve ser muito maior do que a espessura do revestimento para que as equações propostas na seção 2.6.2 possam ser usadas para a determinação das deformações radial e circunferencial da camada. Deste modo, cargas de indentação de 10, 20, 30, 50, 100, 200, 400, 1000 e 1500N foram usadas no experimento. No ensaio foram utilizadas três amostras do sistema de multicamadas (CrN-Si-DLC depositadas num substrato de aço 1020), especificamente as amostras A2 e A3 e A5.

A Fig. 3.23 mostra dois casos de deslocamento da camada de DLC causados pela indentação, um deslocamento total (Fig. 3.23-a) e um deslocamento parcial (Fig. 3.23-b). Quando o penetrador é forçado a passar através do revestimento e do substrato, o deslocamento ocorre na forma de uma placa anular de revestimento à medida que a trinca avança.

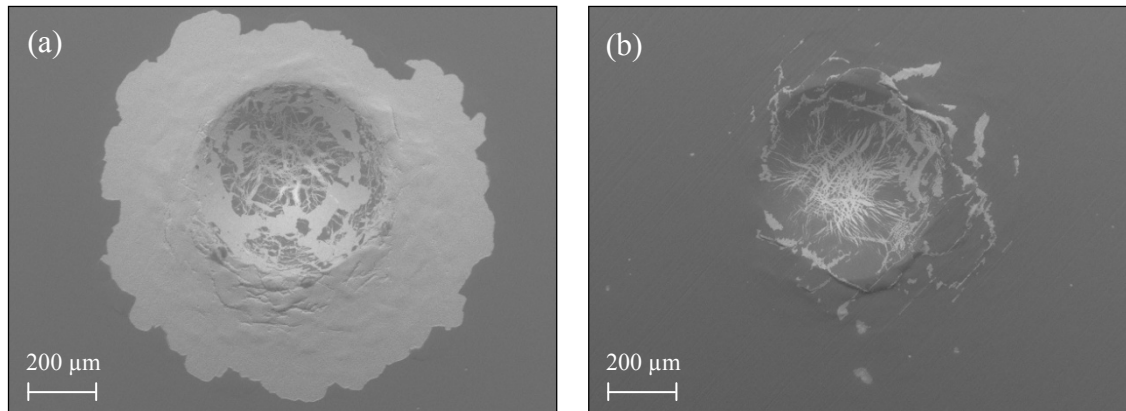


Figura 3.23 - Deslocamento da camada de DLC causada pela indentação, a) amostra A3 e b) amostra A5, para a carga de 400 N. MEV.

Esse deslocamento é medido utilizando-se as imagens obtidas no MEV e no sistema de geração de imagem de superfície não contatante (interferômetro a laser). Os dados obtidos pelas leituras foram processados pelo programa Digital Surf Mountains Map Universal – Versão 3.1.9.

A Fig. 3.24 mostra as imagens de indentação obtidas para as amostras A3 e A5 para a carga de 400 N, nas quais é notado que para deslocamentos mais pronunciados, como é o caso mostrado na Fig. 3.24-a, a determinação das dimensões do mesmo é facilitada, caso contrário, é necessário fazer o uso das imagens via MEV.

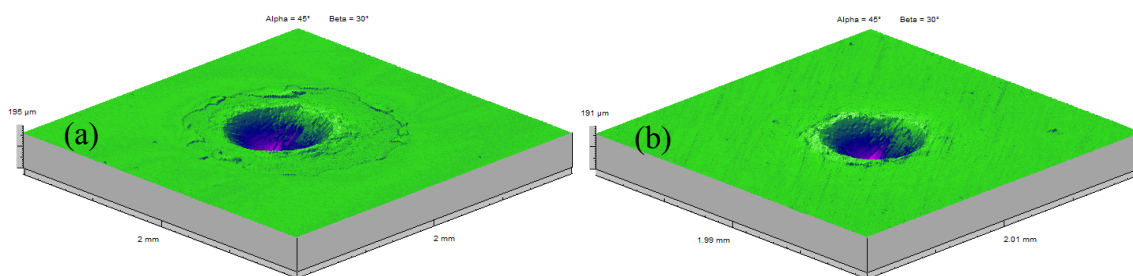


Figura 3.24 – Imagem de indentação, a) amostra A3 e b) amostra A5, para a carga de 400 N.

Já a determinação das dimensões das indentações pode ser feita tanto via MEV quanto via interferometria. A Fig. 3.25 mostra a imagem de indentação obtida via interferometria para a amostra A5 e o efeito de empilhamento causado.

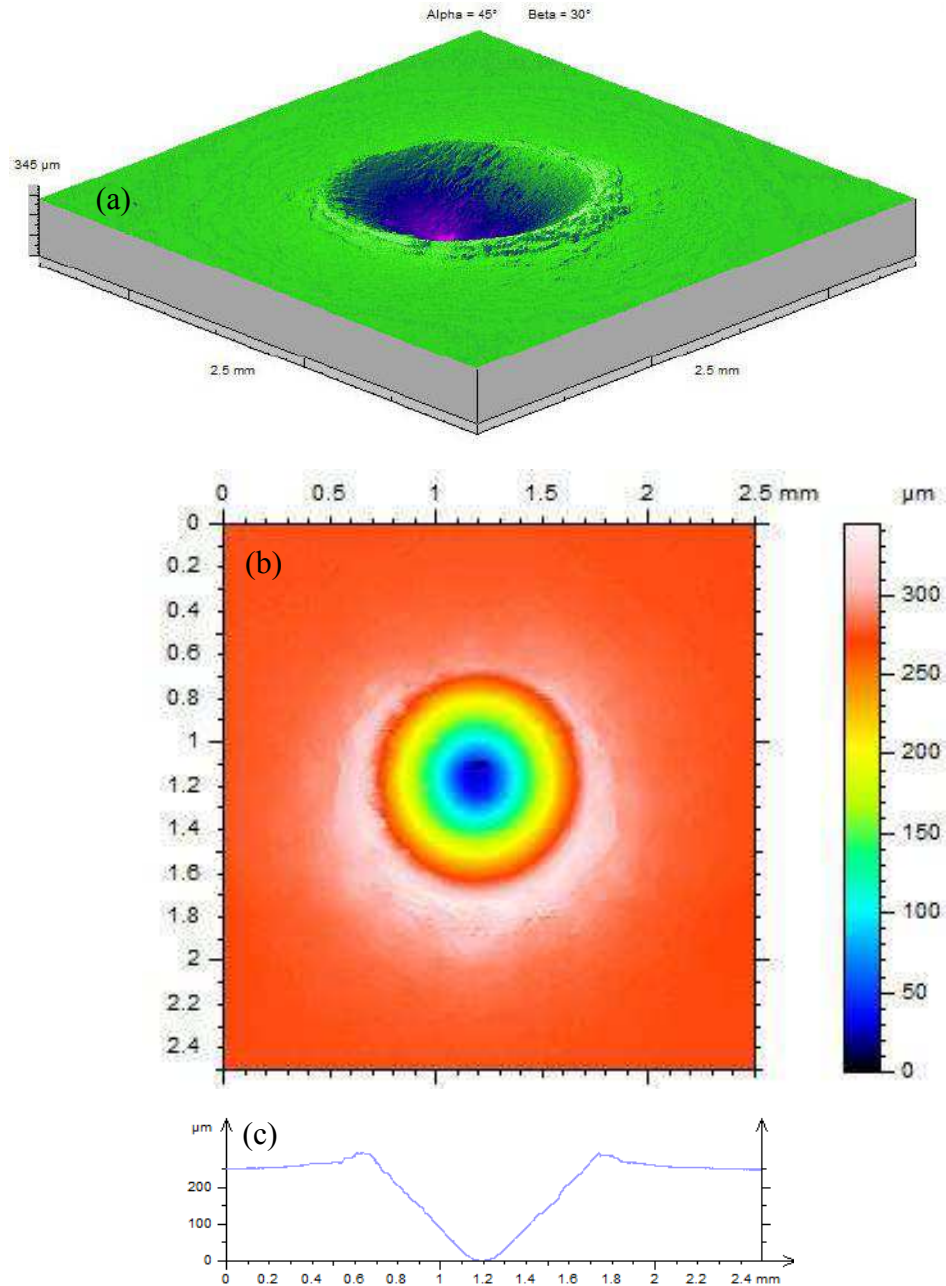


Figura 3.25 - Indentação típica na amostra A5 para uma carga de 1500 N, a) perspectiva, b) topografia e c) perfil.

3.5.2 Resultados e discussões

Neste experimento, foram feitas três indentações para cada carga e os valores médios dos raios da indentação e dos raios da interface anular gerada na indentação foram obtidos conforme esboçado na Fig. 2.12 da seção 2.6.2. A tabela com esses valores é mostrada no ANEXO I.

Um exame de EDX das amostras indentadas revelou que todos os deslocamentos ocorreram na interface do DLC com o CrN.

Por meio do mapeamento da distribuição de elementos químicos, geraram-se mapas composicionais dos elementos desejados. A Fig. 3.26 mostra os mapas composicionais dos elementos C e Cr na amostra A3.

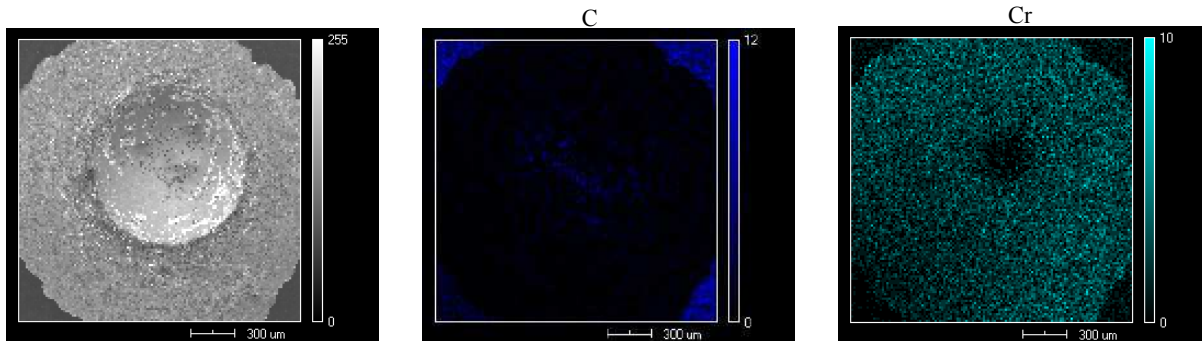


Figura 3.26 - Mapas composicionais dos elementos C e Cr na amostra A3.

Os mapas composicionais mostrados na Fig. 3.26 revelam a distribuição dos elementos C e Cr, evidenciando a camada de DLC rica em carbono, a camada de CrN rica em cromo.

A resistência da interface DLC/CrN é calculada pelas equações expostas na seção 2.6.2, por meio do ambiente Matlab, usando-se os valores da tabela mostrada no ANEXO I. O comportamento da resistência de interface em função da carga de indentação é mostrado na Fig. 3.27 em que se verifica a estabilização dessa resistência de interface à medida que a carga de indentação aumenta.

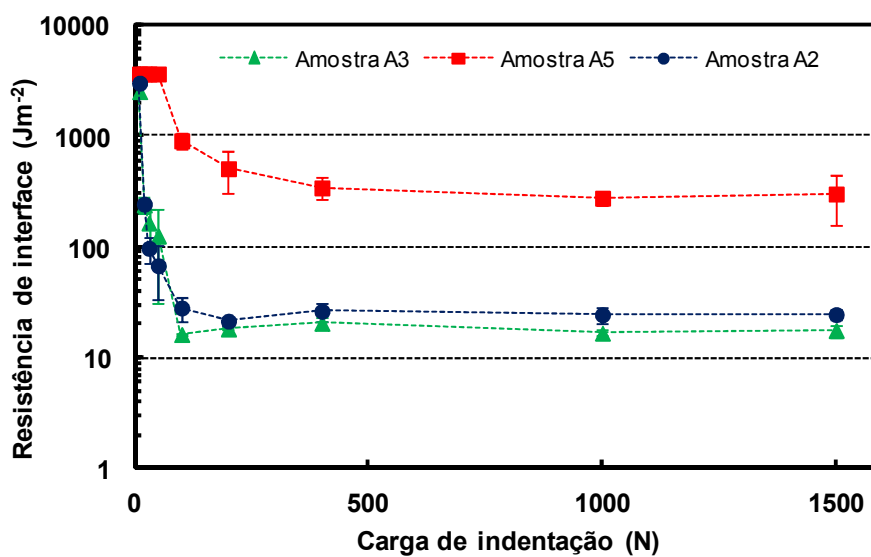


Figura 3.27 - Comportamento da resistência de interface em função da carga de indentação.

Os valores médios críticos da resistência da interface DLC/CrN para a amostra A3, A5 e A2 são respectivamente $17,88 \pm 1,65 \text{ Jm}^{-2}$, $305,90 \pm 33,46 \text{ Jm}^{-2}$ e $25,04 \pm 2,51 \text{ Jm}^{-2}$. Verifica-se que, os valores críticos de resistência da interface são maiores para a amostra A5, a qual representa o grupo de amostras da família mais delgada.

Uma vez que todos os deslocamentos induzidos pela indentação são devido ao modo II de carregamento (cisalhante), a tenacidade na interface, K_{IIc} , pode ser dada por (TVERGAARD e HUTCHINSON, 1993):

$$G_t = \frac{1}{2} (1 - \beta_d^2) \left[\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right] K_{IIc}^2 \quad (3.1)$$

Onde G_t é a resistência de interface, E e ν são módulos de elasticidade e coeficiente de Poisson das duas camadas adjacentes que formam a interface, que têm índices 1 e 2, e β_d é o segundo parâmetro de Dundurs (TVERGAARD e HUTCHINSON, 1993) definido como:

$$\beta_d = \frac{1}{2} \frac{\mu_1 (1 - 2\nu_2) - \mu_2 (1 - 2\nu_1)}{\mu_1 (1 - \nu_2) + \mu_2 (1 - \nu_1)} \quad (3.2)$$

com

$$\mu_1 = \frac{0,5E_1}{(1 + \nu_1)} \quad (3.3)$$

e

$$\mu_2 = \frac{0,5E_2}{(1 + \nu_2)}. \quad (3.4)$$

Usando as duas equações, o valor de tenacidade na interface DLC/CrN é determinado, conforme mostrado na Fig. 3.28.

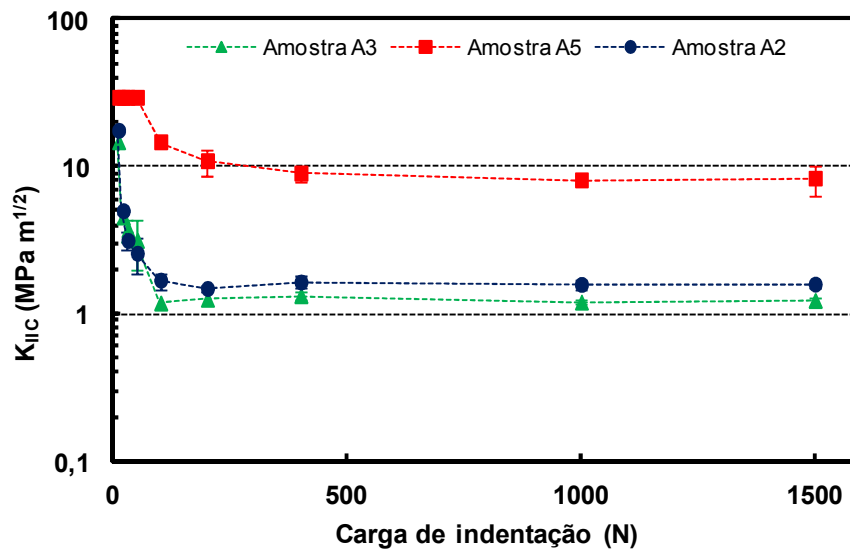


Figura 3.28 - Comportamento da tenacidade na interface em função da carga de indentação.

Os valores médios críticos de tenacidade na interface DLC/CrN para a amostra A3, A5 e A2 são, respectivamente, $1,23 \pm 0,06 \text{ MPam}^{1/2}$, $8,43 \pm 0,46 \text{ MPam}^{1/2}$ e $1,59 \pm 0,08 \text{ MPam}^{1/2}$. Assim como na curva de resistência de interface, os valores de tenacidade também se estabilizam à medida que a carga de indentação aumenta.

Verifica-se que, tanto os valores críticos de resistência da interface quanto os de tenacidade são maiores para a amostra A5, a qual representa o grupo de amostras da família mais delgada, e menores para as amostras A2 e A3, que representam a família mais espessa.

Objetivando a discussão, para poder avaliar o comportamento estrutural do revestimento estudado, o mesmo foi levado à fratura e depois analisado ao microscópio eletrônico. Com a análise da seção fraturada, informações a respeito da aderência do DLC foram obtidas.

As superfícies fraturadas do filme DLC/CrN foram analisadas através do microscópio eletrônico de varredura. Devido à ductilidade do substrato de aço 1020, a fratura foi realizada em nitrogênio líquido.

As Fig. 3.29 e 3.30 exibem a seção fraturada do filme DLC/CrN para as amostras A2 e A5, respectivamente, que representam os dois grupos de famílias.

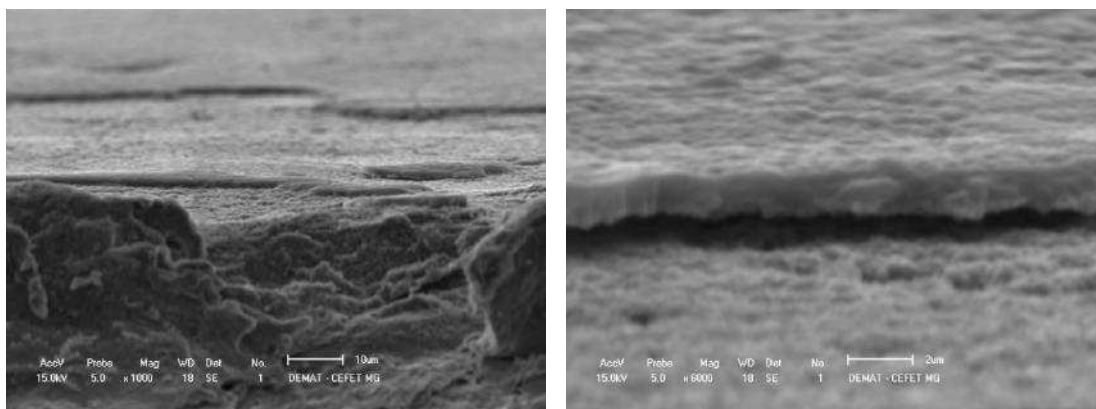


Figura 3.29 - Seção fraturada do filme DLC/CrN para a amostra A2.

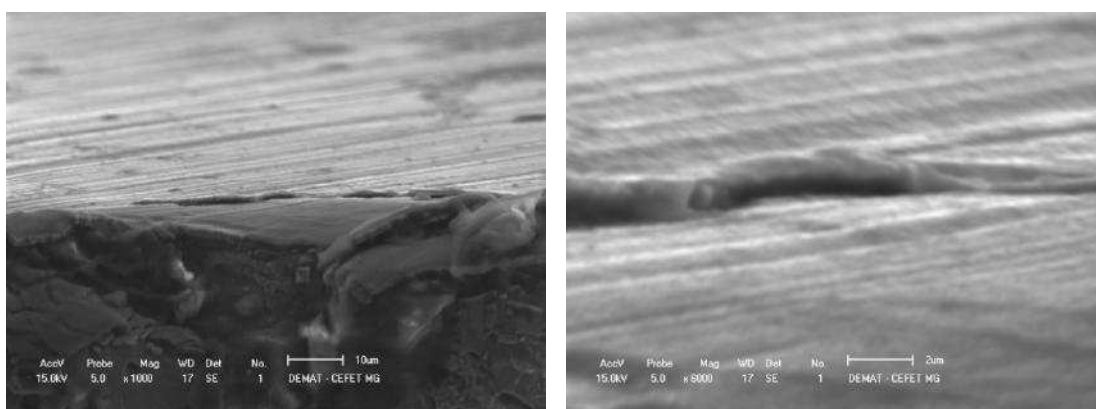


Figura 3.30 - Seção fraturada do filme DLC/CrN para a amostra A5. MEV.

Da observação qualitativa, uma boa aderência é notada nas amostras da família mais delgada enquanto nas demais a aderência é baixa como já discutido e mostrado na seção 3.4, por meio do ensaio de aderência, complementando deste modo os resultados aqui obtidos para tenacidade na interface DLC/CrN.

3.6 Espectroscopia Raman

Para avaliar a qualidade do filme de DLC, a espectroscopia de espalhamento Raman é utilizada. A espectroscopia de espalhamento Raman aparece como a técnica que proporciona, em poucos segundos, informação química e estrutural do material sob análise. A espectroscopia Raman não necessita de nenhum tipo de preparação nem de alteração da superfície em que vai ser feita a análise, leva somente em consideração o material que está sendo analisado.

3.6.1 Materiais e métodos

Os experimentos foram executados no Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Mecânica. Foi utilizado um microscópio Renishaw via Raman utilizando-se um laser de Argônio com comprimento de onda na faixa de 514 nm com potência do laser de 80 %. As medidas foram feitas no ar e à temperatura ambiente.

Como ajuste do equipamento, focou-se o feixe laser com o auxílio do microscópio com um aumento de 200 vezes. Como parâmetro para a aquisição, selecionou-se um intervalo de varredura de 100-3200 cm^{-1} e foram feitas 3 aquisições.

As aquisições nas amostras foram definidas como borda, meio e centro, como pode ser visto na Fig. 3.31.

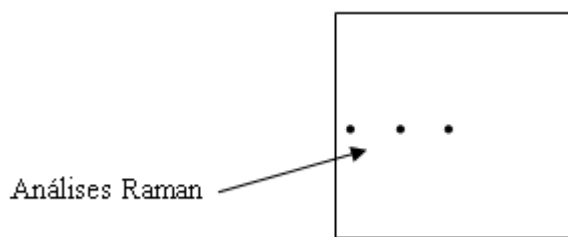


Figura 3.31 - Aquisição dos espectros na amostra.

Os parâmetros observados foram: intensidade de pico, razão entre intensidades, posição do pico, largura média a meia altura e inclinação de linha de base. A partir destes valores foram obtidos: o percentual de hidrogênio (%H), as intensidades dos picos D e G (I_D , I_G) a razão I_D/I_G , a posição dos picos D e G (pos-G, pos-D) e a largura média a meia altura das bandas D e G (FWHM-D, FWHM-G).

A correlação utilizada para calcular o percentual de hidrogênio no filme, baseada na inclinação da linha de base do espectro, foi a seguinte (CASIRAGHI et al., 2005):

$$H(\%) = 21,7 + 16,6 \times \log \left\{ \left(\frac{m}{I_G} \right) [\mu m] \right\} \quad (3.5)$$

Em que m é o coeficiente angular da linha base do espectro no intervalo de 500 e 2000 cm^{-1} .

A respeito da determinação da relação I_D/I_G e a posição do pico G, ambos foram determinados a partir dos espectros Raman obtidos para cada amostra. O conhecimento da posição do pico G, a largura da banda G e, ainda, a relação I_D/I_G dependem do uso da técnica

de deconvolução. Esta técnica consiste basicamente em associar-se às regiões dos picos G e D, vistas nos espectros, curvas matematicamente definidas como as de Gauss ou de Lorentz. A soma das ordenadas destas curvas deve aproximar-se tanto quanto possível do contorno do espectro. A Fig. 3.32 apresenta o ajuste de um espectro Raman de um filme de carbono amorfo. O espectro é representado pelos pontos dispersos em torno da curva superior que, por sua vez, é a soma das ordenadas das duas curvas gaussianas que foram a ela associadas.

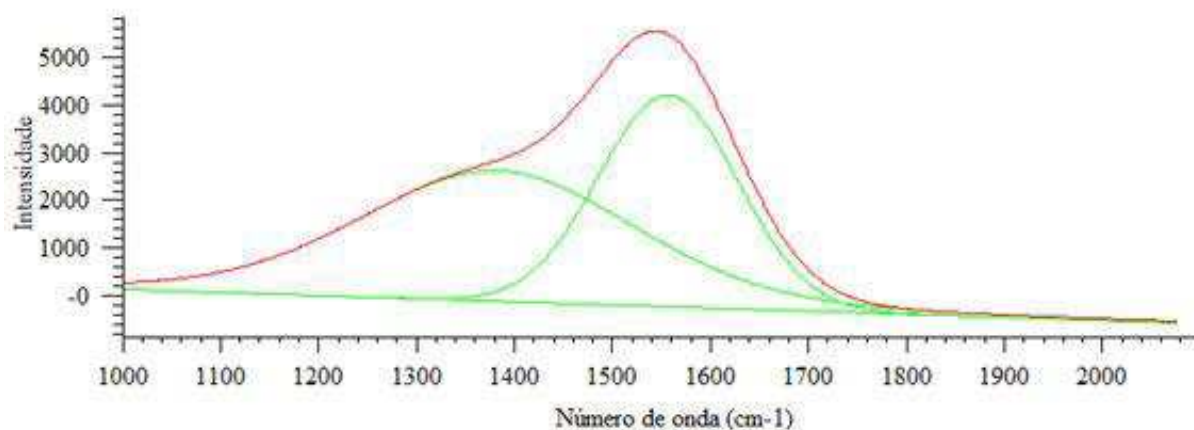


Figura 3.32 - Espectro de deslocamento Raman.

Além do estudo da relação I_D/I_G , obtida por espectroscopia Raman, foi feito o estudo do deslocamento da banda G, para a determinação da qualidade dos filmes de DLC depositados, essa avaliação da posição da banda G também é muito importante, pelo fato de que esse deslocamento está relacionado tanto à mudança entre as hibridações sp^3 e sp^2 como também às mudanças estruturais dos filmes de DLC. Nos espectros Raman dos filmes de DLC, a banda D também pode sofrer um deslocamento em função das mudanças estruturais dos filmes, contudo a variação da banda G é mais importante devido a sua relação direta com a mudança entre as hibridações sp^3 e sp^2 (FERRARI e ROBERTSON, 2000).

3.6.2 Resultados e discussões

Os espectros obtidos para o DLC para as várias espessuras são mostrados na Fig. 3.33. Todos apresentaram bandas largas com picos centrados na região das bandas D e G do grafite, o que já era esperado devido ao alto grau de desordem cristalográfica, comprovando que se trata de um filme de carbono amorfo. A tabela com os parâmetros observados na espectroscopia Raman encontra-se no ANEXO II.

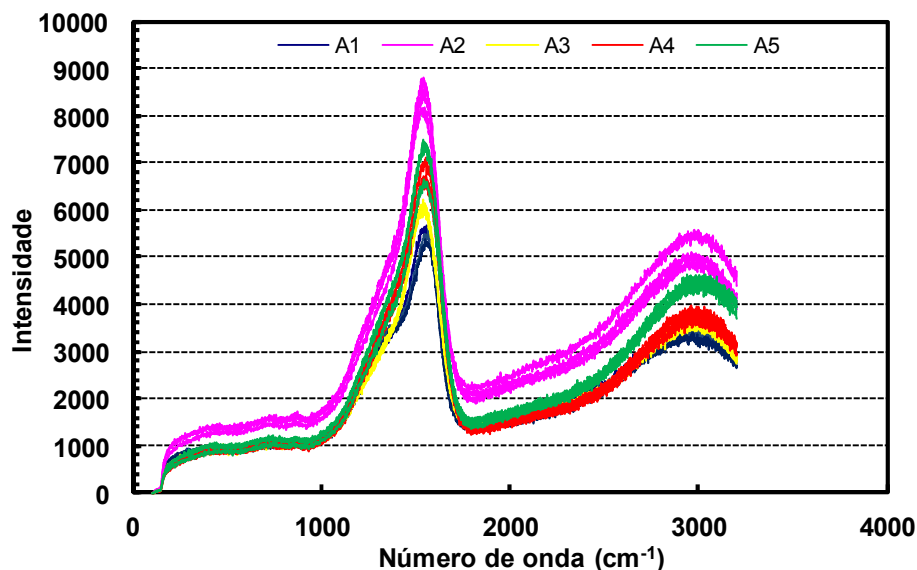


Figura 3.33 - Comparação dos espectros Raman.

As diferenças entre os espectros Raman para os filmes DLC não são significativas. Eles apresentam dois picos típicos para o DLC (banda G em cerca de $1555 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ e banda D em $1380 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$). A razão de intensidade da banda D para G, I_D/I_G , sofre pequenas variações ($0,60 \pm 0,08$). Não houve deslocamento considerável do pico G, o que sugere que não ter havido variação no grau de desordem das ligações entre os carbonos. Variações consideráveis foram notadas nas intensidades dos picos, que podem estar ligadas às diferentes espessuras do filme de DLC.

Segundo Santos (2005), por meio de sistema de deposição química a vapor com plasma de alta densidade, com o aumento da espessura do filme torna-se necessário o aumento da taxa de deposição, pois, para filmes mais espessos, um processo de deposição com menor taxa de deposição, aumentaria o tempo para a obtenção do filme de DLC, ocasionando a geração de defeitos, como por exemplo, fissuras e o aumento da tensão mecânica interna. Esse efeito ocorre devido à reestruturação dos filmes de DLC, gerando uma menor conformidade (acomodação) das ligações tridimensionais do carbono durante o crescimento do filme e maior tensão mecânica interna.

É esperado que este filme tenha um teor de hidrogênio entre 20% e 40% e uma dureza entre 10 e 20 GPa (ROBERTSON, 2002). Nas amostras ensaiadas foi encontrado um teor de hidrogênio médio de $21,92\% \pm 1,15$, o que deixa o filme estudado dentro da classificação anterior.

O hidrogênio também tem influência sobre a nucleação das ligações sp^3 . Por sua vez, este tipo de hibridação é responsável pelas características mecânicas do filme. Contudo, um teor de hidrogênio muito elevado pode levar ao aparecimento de um filme polimérico, de baixo interesse tribológico. Portanto, conhecer a porcentagem de hidrogênio de um filme é fundamental em uma fase de desenvolvimento.

A concentração de hidrogênio nos filmes de carbono amorfo hydrogenados depende da técnica e da composição gasosa utilizada no processo de deposição. A concentração total de hidrogênio determina as propriedades elétricas, ópticas e estruturais e, portanto, as propriedades físicas dos filmes. Santos (2005) mostra que a taxa de deposição dos filmes de carbono amorfo hydrogenados diminui com o aumento da concentração de hidrogênio no plasma. Esse efeito ocorre, pois a interação das partículas dentro do plasma, nos processos de deposição, promove simultaneamente o efeito de corrosão dos filmes que estão sendo crescidos. A distribuição de energia das espécies iônicas no plasma pode ocasionar vários efeitos que podem contribuir para a redução da taxa de deposição dos filmes. Na análise de espectroscopia Raman aqui apresentada é notado que há uma pequena tendência para que nas amostras A1, A2 e A3 tenha um percentual de hidrogênio um pouco superior ao das amostras A4 e A5. Para o primeiro grupo, tem-se um teor de hidrogênio médio de $22,85\% \pm 0,55$ e para o segundo grupo $20,75\% \pm 0,75$. É importante esclarecer, que existem métodos melhores para obtenção do percentual de hidrogênio, como a Espectroscopia de Emissão Óptica de Descarga Luminescente (GDOES) do inglês “Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy”.

Ferrari e Robertson (2000) avaliaram as relações entre os parâmetros do Raman de excitação visível e a quantidade de hibridizações sp^3 no carbono amorfo hydrogenado, obtendo uma relação entre a posição da banda G, a relação I_D/I_G e a quantidade sp^3 (Fig. 3.34).

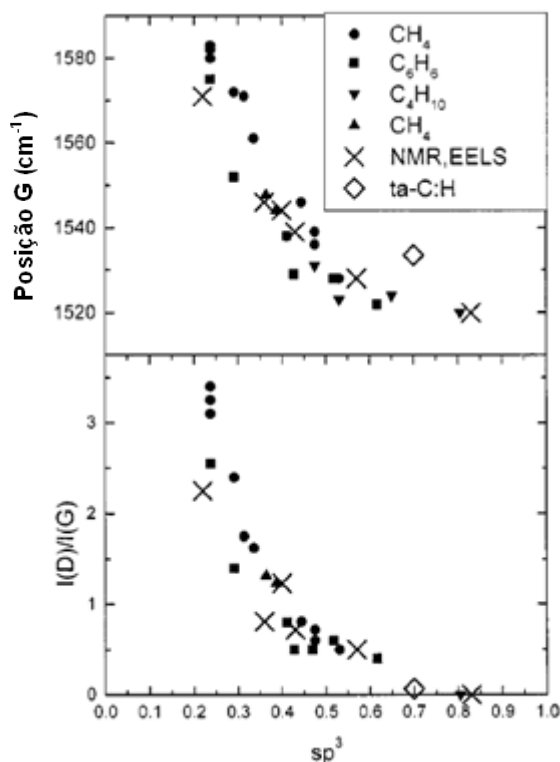


Figura 3.34 - Relação entre a mobilidade da banda G, a relação I_D/I_G com a porcentagem de ligações sp^3 presentes no filme, Ferrari e Robertson (2000).

Com base nessa relação, um percentual aproximado de ligações sp^3 foi identificado no filme aqui tratado, por meio da localização da banda G e da relação I_D/I_G . O resultado varia de 40% a 50%. Para esta faixa de valor, o filme estudado pode ser classificado como duro, com uma dureza entre 10 e 20 GPa conforme mostra Tab. 2.1 (ROBERTSON, 2002).

A espectroscopia Raman aparece na literatura, basicamente, em dois contextos. O primeiro, para a quantificação da localização dos picos D e G, respondendo se o filme analisado é um DLC. Em segundo, como forma comparativa entre vários filmes por meio de suas relações I_D/I_G com a respectiva porcentagem de ligações sp^3 presente. Uma vez que já se tenha uma base de dados, para novos filmes de características semelhantes, pode se obter uma informação aproximada do tipo de hibridização presente. É importante salientar, que o método não dá uma relação direta para obtenção do percentual de sp^3 e que este deve ser obtido por outros métodos, como a Ressonância Magnética Nuclear (NMR) do inglês “nuclear magnetic resonance” ou espectroscopia de perda de energia do elétron (EELS) do inglês “electron-energy-loss spectroscopy” (FERRARI e ROBERTSON, 2000).

A espectroscopia Raman mostra diferenças não significativas entre os espectros Raman para os filmes de DLC. Com base no percentual aproximado de ligações sp^3 encontrado no

filme de DLC, os valores de dureza obtidos no ensaio de indentação instrumentada para as duas famílias analisadas estão dentro do esperado.

3.7 Caracterização tribológica

Para a avaliação tribológica dos revestimentos multifuncionais, se faz necessário, primeiramente, definir qual o ensaio e as condições nas quais serão realizados estes ensaios. A configuração que proporciona um movimento alternativo se mostra mais promissora para estas análises, pois, a principal vantagem destes ensaios são que representam bem as condições de atrito e de desgaste reais de componentes mecânicos. Como configuração destes ensaios a geometria esfera sobre plano ou cilindro sobre plano são as mais utilizadas, pois essas configurações facilitam a montagem e a avaliação do desgaste do corpo e contra corpo (FRIDRICI et al., 2003).

3.7.1 Materiais e métodos

Para a realização dos ensaios foi utilizado um Tribômetro Universal Plint®, modelo TE 67 Plint and Partners LDT. A caracterização tribológica foi realizada ao ar em um ensaio de desgaste não lubrificado alternativo, esquematizado na Fig. 3.35, em que tanto o potencial de contato e a força de atrito foram registrados continuamente, com um microcomputador. Uma esfera de aço para rolamento AISI 52100, diâmetro 5 mm, desliza sobre a superfície da amostra em amplitude (10 mm) e frequência (2 Hz) constantes. Os ensaios foram conduzidos sob umidade e temperatura ambientes.

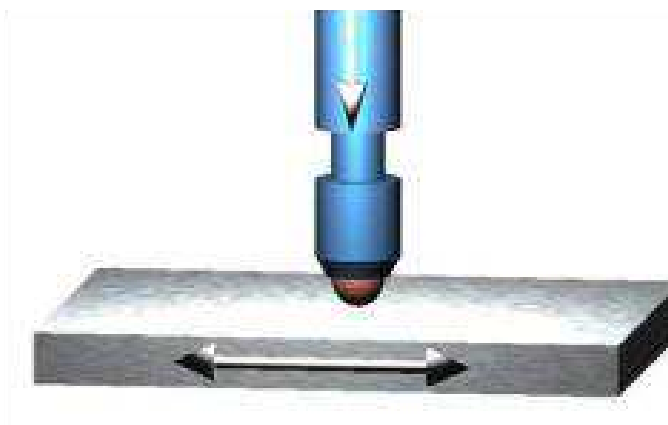


Figura 3.35 - Esquema de configuração de deslizamento alternativo, De Mello e Binder (2006).

Os ensaios foram divididos em duas etapas. Na primeira foram realizados ensaios de durabilidade conforme modelo proposto por De Mello e Binder (2006).

O método de avaliação da durabilidade, desenvolvido por De Mello e Binder (2006), consiste em um método de carregamento incremental. A durabilidade da superfície foi determinada aumentando-se a carga normal em um valor definido em cada intervalo de tempo constante. Ao aumentar a carga do peso morto normal, em incrementos de 7 N em um intervalo de 10 minutos, a durabilidade da superfície da camada multifuncional foi determinada. A durabilidade da superfície foi definida como o trabalho (Nm) em que o valor do coeficiente de atrito não ultrapasse o valor de 0,20 (efeito de lubricidade).

Com esta metodologia de ensaio, desenvolvida por De Mello e Binder (2006), pode-se determinar a carga máxima que os materiais suportam para este sistema tribológico, além de se ter um ensaio de tempo reduzido.

Após a análise de durabilidade, foram definidas as condições de ensaio para se avaliar com isto o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste dos materiais analisados (corpo e contra corpo).

A metodologia para a determinação do desgaste do corpo consiste da análise da superfície através do interferômetro laser e subsequente determinação do volume de material removido, com o auxílio do programa Digital Surf Mountains Map Universal.

O desgaste do contra corpo (esfera) foi determinado a partir da medição do diâmetro da calota removida durante o ensaio. A determinação desse diâmetro foi obtida por meio de imagens geradas na interferometria a laser, e com esse diâmetro, obtém-se matematicamente o volume de material removido. A taxa de desgaste foi definida como o volume desgastado/trabalho (mm^3/Nm).

A técnica utilizada foi a técnica de triboscopia. A triboscopia se baseia fundamentalmente na produção de imagens numéricas de sinais adquiridos durante o ensaio. Portanto, uma imagem triboscópica é uma representação tridimensional de flutuações dos parâmetros físicos durante um ensaio de desgaste com uma resolução espacial e temporal superior à comumente obtida com a representação clássica destes parâmetros físicos.

A técnica da triboscopia foi empregada primeiramente por Belin (1993) que demonstrou que informações complementares da condição do contato podem ser obtidas por meio do registro simultâneo de medidas de atrito e de resistência de contato espacialmente resolvidas.

Durante o deslizamento, sinais de um parâmetro físico qualquer, tal como a força de atrito ou a resistência elétrica de contato da interface, são adquiridos e armazenados continuamente.

Por meio do uso desta forma de apresentação, pode-se localizar algumas variações instantâneas, ambas no tempo e na posição, de quaisquer parâmetros triboscópicos monitorados durante um ensaio tribológico. Deste modo, as imagens numéricas produzidas pela triboscopia contêm, simultaneamente, os detalhes inerentes às peculiaridades locais, sem perder de vista a evolução global do fenômeno tribológico (BELIN, 1993; BELIN et al., 1994; BOZZI e DE MELLO, 2006).

A apresentação dos resultados dos ensaios tribológicos foi dividida em duas etapas, a primeira da análise da durabilidade e a segunda da taxa de desgaste dos materiais analisados.

3.7.2 Análise da durabilidade dos revestimentos multifuncionais

Nas Fig. 3.36 e 3.37 são apresentadas as curvas típicas de durabilidade das amostras A3 e A5 respectivamente.

Para a amostra A3 o coeficiente de atrito médio inicia-se em torno de 0,07 e vai aumentando progressivamente com o incremento de carga. Ao ser aplicado o décimo quinto incremento de carga, que corresponde a 105 N, o limite de lubricidade 0,2 é atingido. Para a amostra A5, o coeficiente de atrito médio inicia-se em torno de 0,1 para depois ficar praticamente constante no valor de 0,07 até ser aplicado o décimo sexto incremento de carga que corresponde a 112 N.

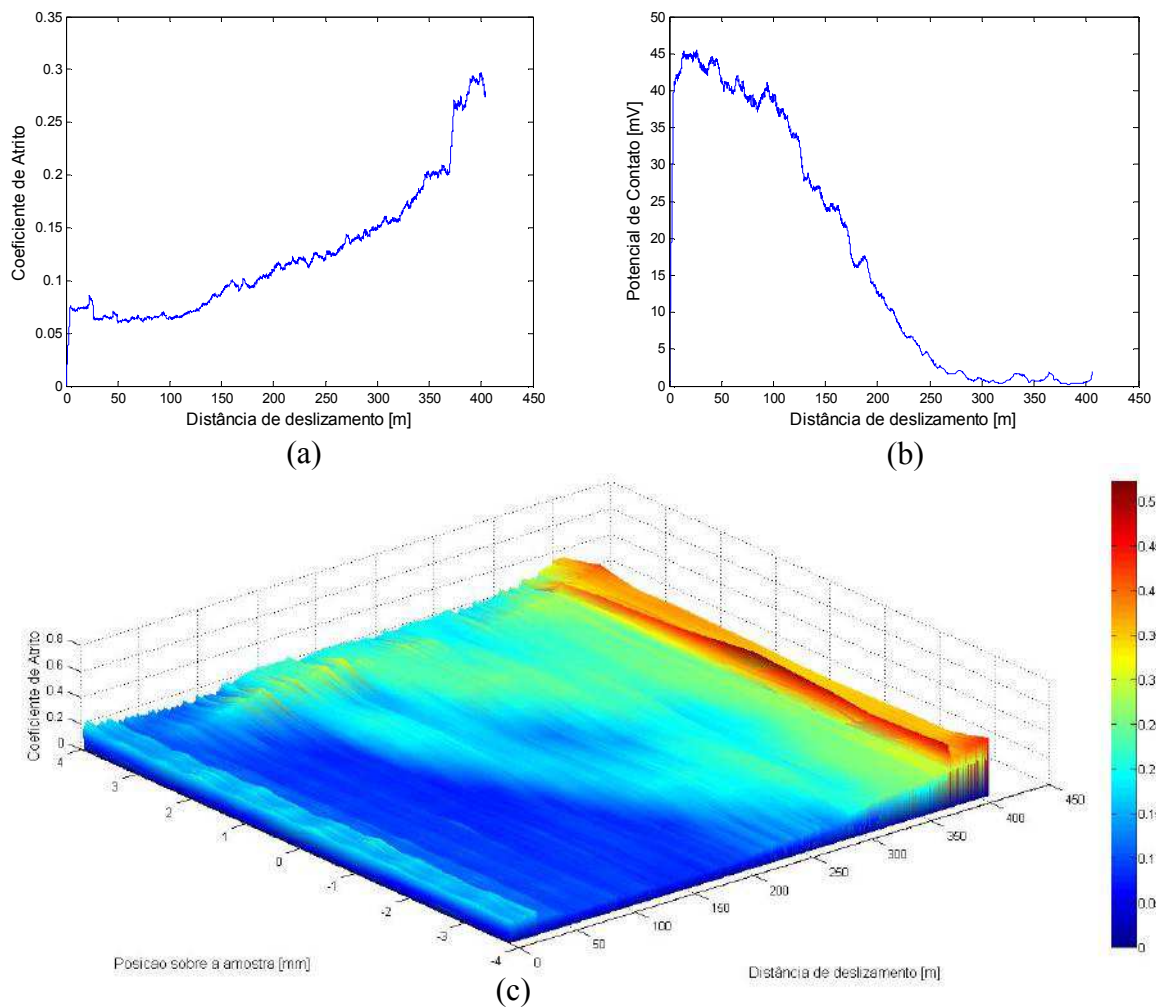


Figura 3.36 - Curvas típicas de durabilidade: a) coeficiente de atrito, b) potencial de contato e c) triboscopia da amostra A3.

Estes dois valores de coeficiente de atrito caracterizam o DLC como um material lubrificante sólido, pois seu valor fica abaixo de 0,2.

A análise da curva de potencial de contato, tanto para a amostra A3 quanto para a amostra A5, mostra que inicialmente os valores são altos, característicos de contatos carbono amorfo-metal e, na sequência, diminuem constantemente para atingir praticamente zero. Durante o decréscimo do potencial de contato, pequenas variações são notadas, devido à presença de DLC na interface. Este efeito ocorre, até que o potencial de contato atinja valores próximos a zero e o coeficiente de atrito se eleve para valores que extrapolem o valor limite fixado de 0,2, não retornando mais para abaixo deste valor ao longo do ensaio.

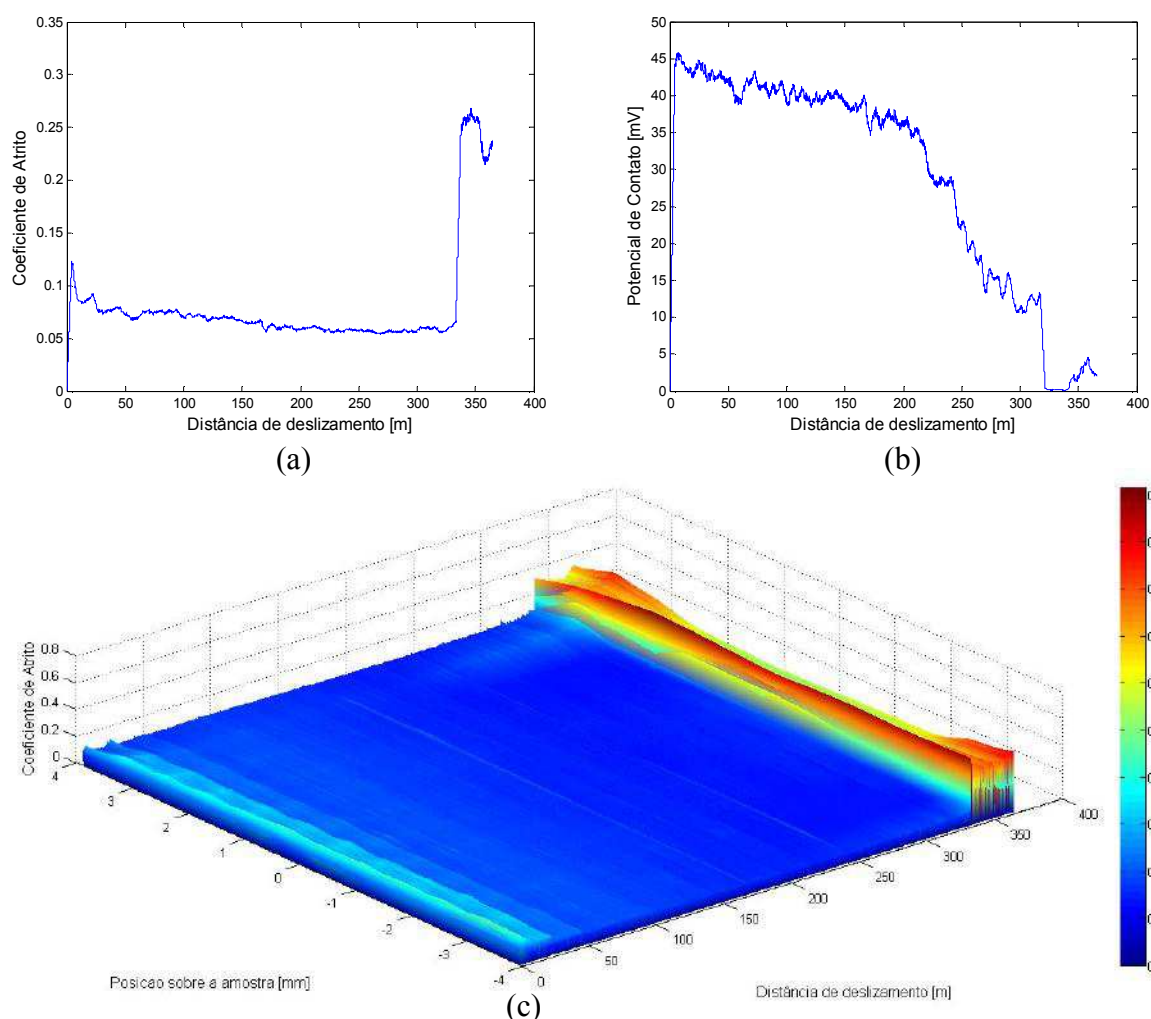


Figura 3.37 - Curvas típicas de durabilidade: a) coeficiente de atrito, b) potencial de contato e c) triboscopia da amostra A5.

Como os resultados mostram influência da diferença de propriedades mecânicas das camadas multifuncionais na durabilidade da superfície, foram avaliados o coeficiente de atrito e a durabilidade das demais amostras (A1, A2 e A4). Porém, uma análise geral das curvas de coeficiente de atrito das diferentes amostras demonstra que, para alguns materiais, o limite de 0,2 foi ultrapassado para logo na sequência retornar para o valor abaixo deste limite. Isto iria gerar uma análise prematura do valor da durabilidade, uma vez que esta oscilação pode estar correlacionada à adaptação da camada de DLC. Desta forma, definiu-se como final da durabilidade do material quando o valor ultrapassar o limite de 0,2 e permanecer acima deste limite.

Definidos os critérios para se determinar a durabilidade, foram realizados ensaios com incrementos de cargas para as amostras A1, A2, A3, A4 e A5. Os valores médios de

durabilidade podem ser visualizados na Fig. 3.38 e os valores médios de coeficientes de atrito, dentro do limite de lubricidade de 0,2, obtidos para cada amostra na Fig. 3.39.

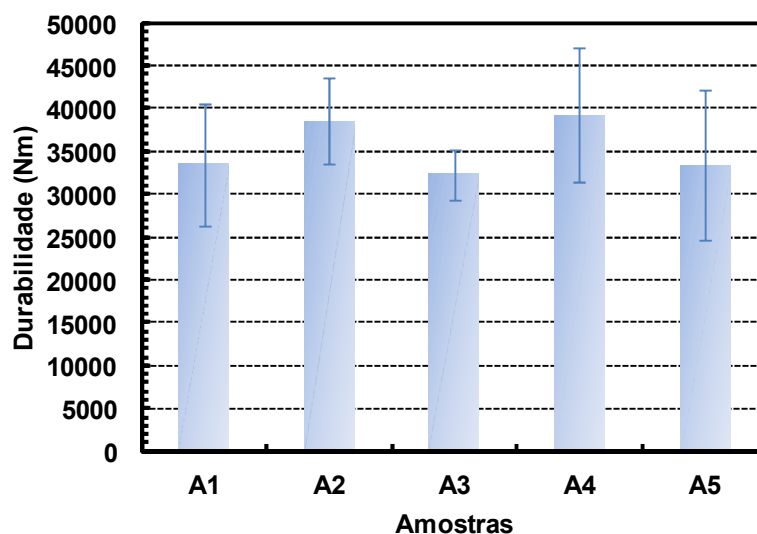


Figura 3.38 - Durabilidade para as amostras A1, A2, A3, A4 e A5.

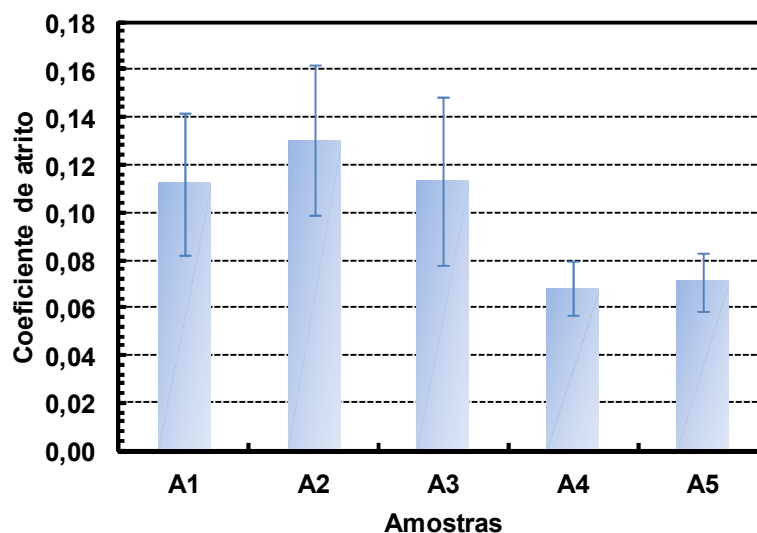


Figura 3.39 - Coeficiente de atrito para as amostras A1, A2, A3, A4 e A5.

A durabilidade das superfícies apresentou comportamento similar entre as amostras analisadas. Os valores de durabilidade estabelecidos encontram-se na mesma magnitude. Contudo, os menores coeficientes de atrito encontram-se representados nas amostras A4 e A5, coeficientes estes que possuem valores médios de aproximadamente a metade do coeficiente médio das demais amostras. Se comparada à imagem da triboscopia obtida, verifica-se que as amostras A1, A2 e A3 apresentam picos de coeficiente de atrito superiores a 0,2 em diferentes

partes da posição de deslizamento, ao contrário das amostras A4 e A5 que mostram um perfil suave de coeficiente de atrito até atingirem o limite de 0,2. A Fig. 3.40 mostra a imagem da triboscopia obtida para as amostras A3, A2 e A5 momentos antes de atingir o limite de 0,2, na qual se verifica para a amostra A2 e A3 a não uniformidade dessa região e os picos de coeficiente de atrito acima de 0,2. A presença de DLC na interface pode estar contribuindo para essa não uniformidade da região desgastada, sendo que estudos mais aprofundados são necessários, os quais extrapolam os objetivos deste trabalho.

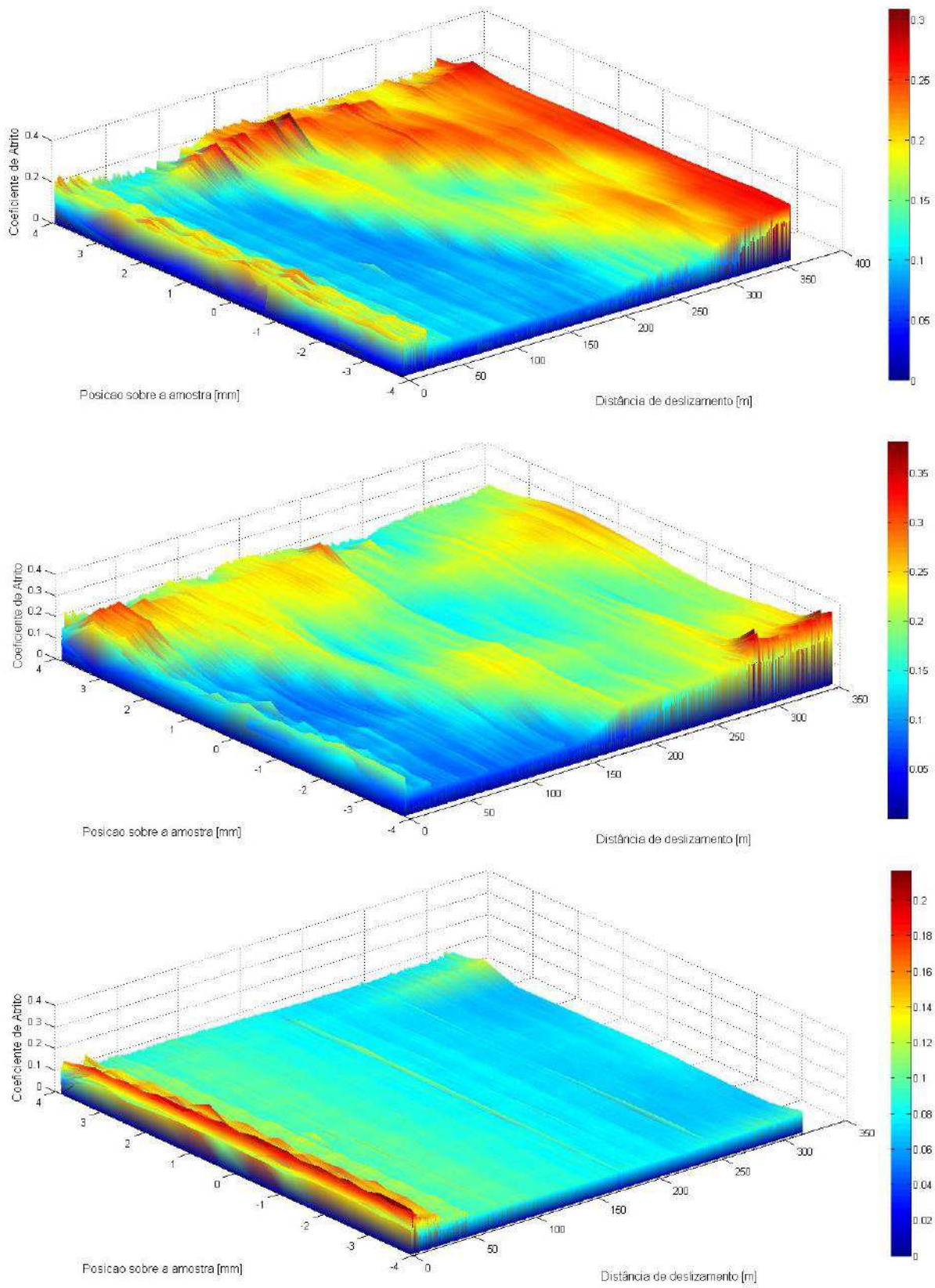


Figura 3.40 - Imagem da triboscopia obtida para as amostra A3, A2 e A5, respectivamente, momentos antes de atingir o limite de 0,2.

Como comentado anteriormente, foi monitorado também o potencial elétrico de contato, indicador da presença de compostos isolantes no contato, em que se verifica para a amostra A5 a uniformidade do potencial de contato nessa região, enquanto para a amostra A3 o mesmo não acontece (Fig. 3.41).

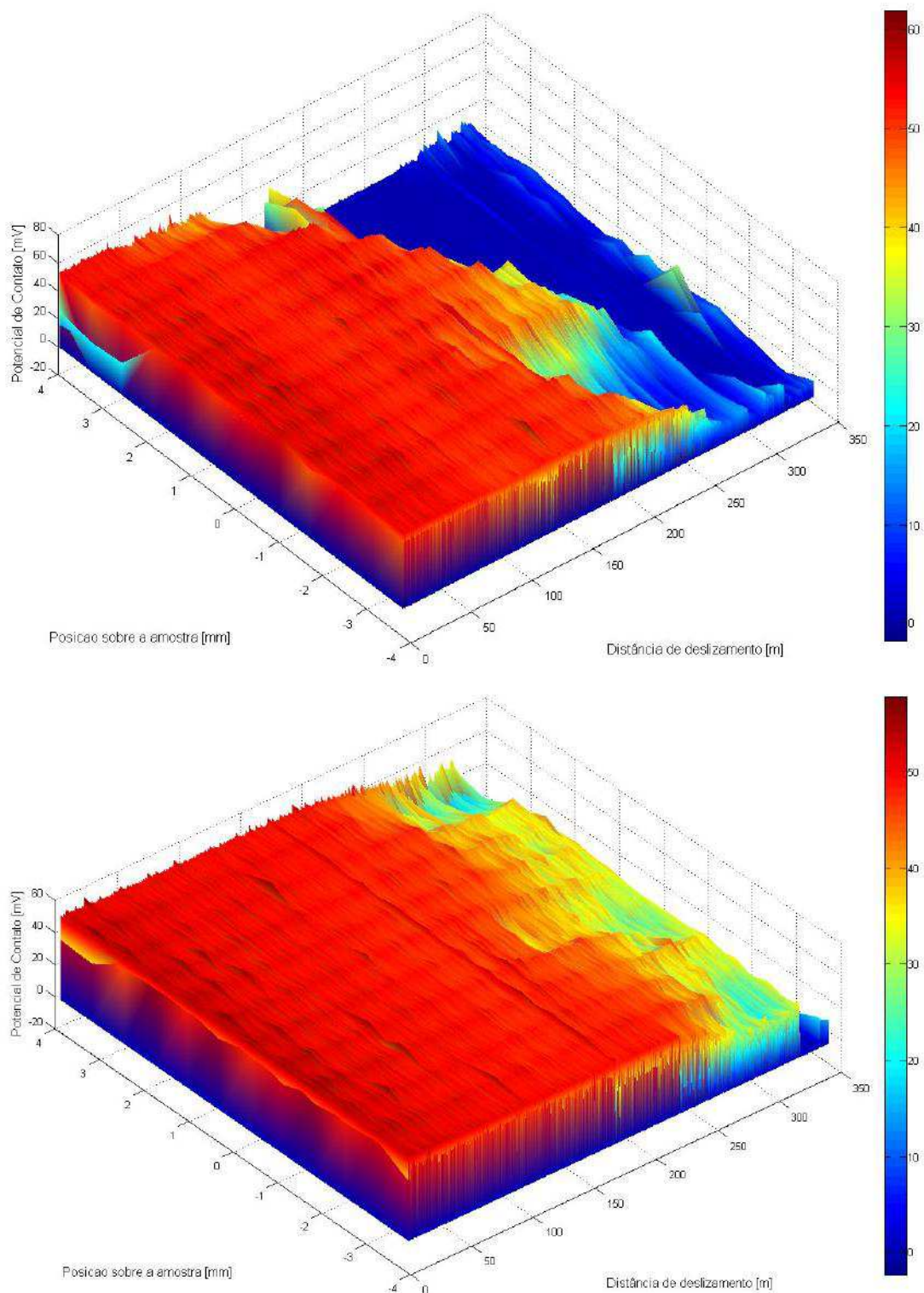


Figura 3.41 - Imagem da triboscopia obtida para as amostra A3 e A5, respectivamente, momentos antes de atingir o limite de 0,2.

3.7.3 Análise da taxa de desgaste dos revestimentos multifuncionais

Após a análise da durabilidade dos revestimentos multifuncionais, foram realizados ensaios com condições constantes para determinar o parâmetro de carga a ser utilizado no ensaio tribológico. Foram realizados ensaios com cargas constantes de 7 N e 14 N nos tempos de 1, 3 e 5 horas nas amostras A4 e A3. A curva da taxa de desgaste obtida para a amostra A4 é mostrada na Fig. 3.42 na qual a taxa de desgaste diminui em função do tempo para a carga de 7 N, enquanto para a carga de 14 N praticamente não há influência do tempo.

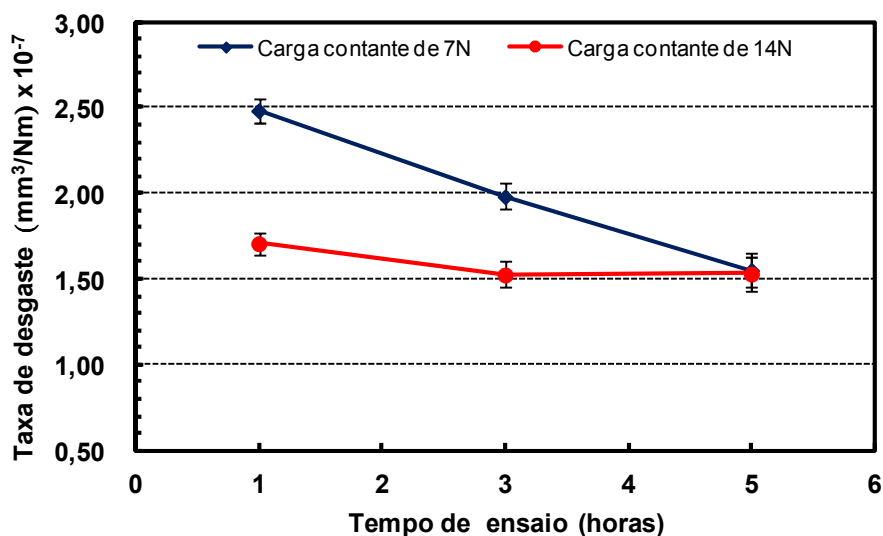


Figura 3.42 - Taxa de desgaste obtida para a amostra A4 nas cargas constantes de 7 N e 14 N nos tempos de 1, 3 e 5 horas.

Na amostra A3, houve deslocamento do revestimento da camada de DLC, não permitindo, para efeito de análise, uma determinação da taxa de desgaste. A Fig. 3.43 mostra uma imagem obtida por interferometria e a imagem da triboscopia, evidenciando a região onde ocorreu o deslocamento para a amostra A3 na carga de 7 N em um tempo de 1 hora.

Esta análise permitiu determinar tanto o parâmetro de carga, 7 N, quanto o tempo de ensaio, 1 hora, a ser utilizado no ensaio tribológico, de modo a minimizar ao máximo a ocorrência do deslocamento da camada de DLC.

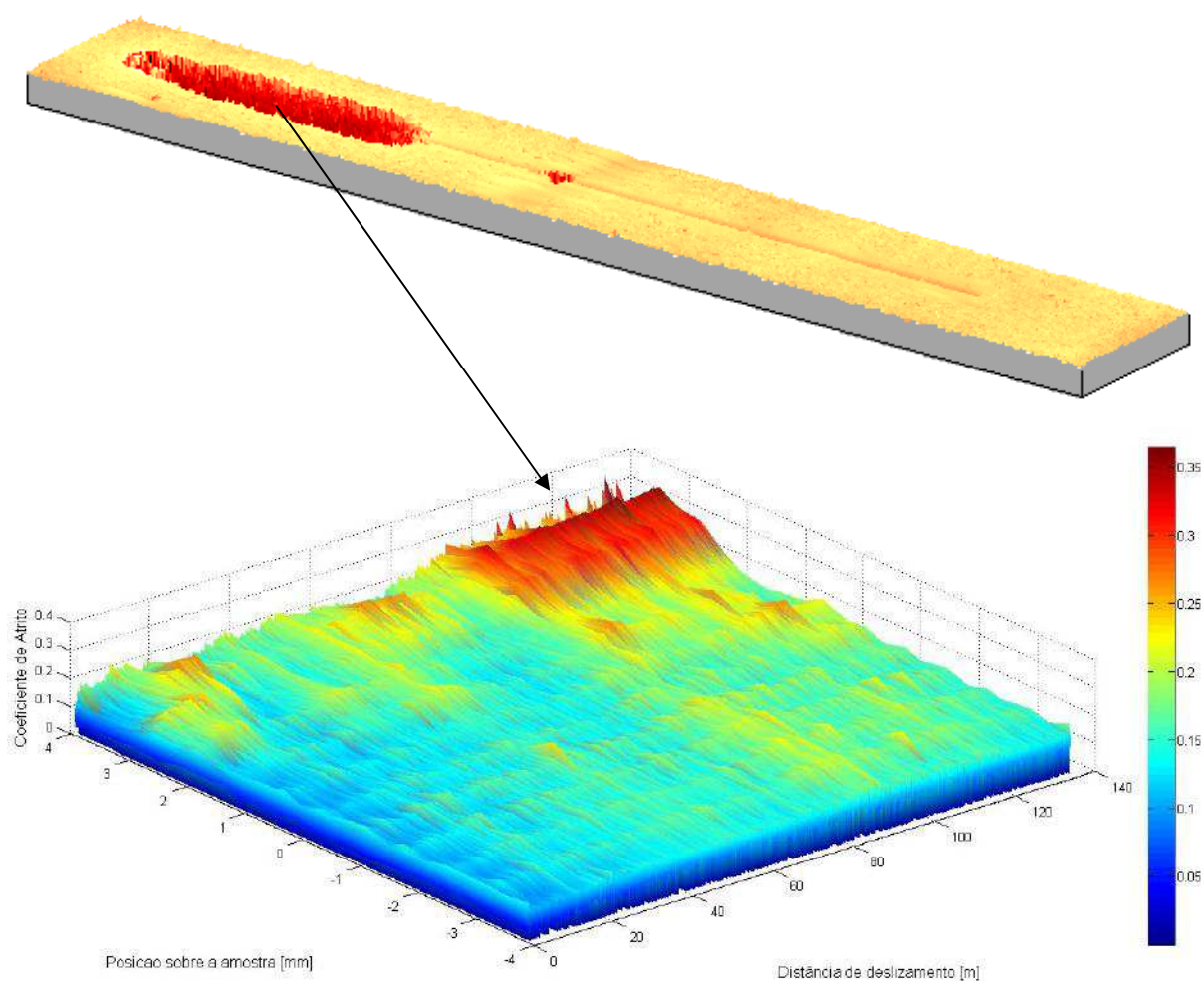


Figura 3.43 - Imagem da interferometria e imagem da triboscopia obtida para a amostra A3 e o deslocamento da camada de DLC.

Após a análise da durabilidade dos revestimentos multifuncionais e a determinação do parâmetro de carga, foram realizados ensaios com condições constantes para determinar o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste dos revestimentos, bem como, do contra corpo utilizado no ensaio tribológico. Os parâmetros utilizados nos ensaios foram:

Carga de 7 N;

Tempo de ensaio de 1 hora;

Amplitude de 10 mm;

Frequência de 2 Hz;

Contra corpo com esfera de aço AISI 52100 de 5 mm de diâmetro;

Sem lubrificação;

Temperatura e umidade ambientes.

Aqui são apresentadas as imagens de triboscopia, típicas do coeficiente de atrito das amostras A4 e A5, respectivamente, obtidas para uma carga constante de 7N durante um tempo de ensaio de 1 hora (Fig. 3.44 e 3.45).

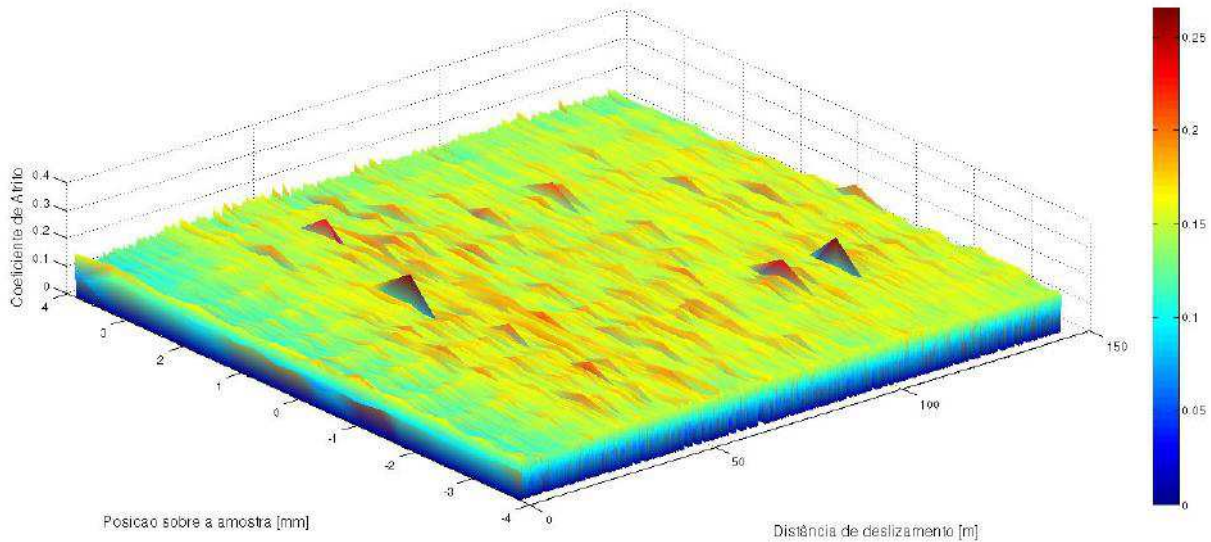


Figura 3.44 - Imagem da triboscopia obtida para a amostra A4.

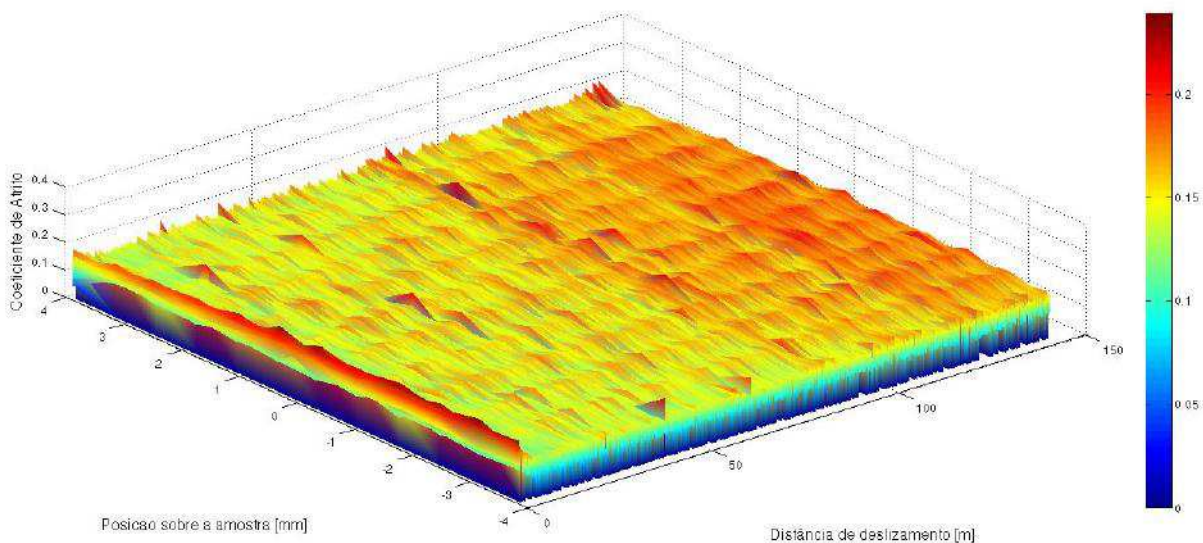


Figura 3.45 - Imagem da triboscopia obtida para a amostra A5.

Em ambos os casos, as amostras A4 e A5, que representam a família mais delgada, o coeficiente de atrito se manteve estável, com pequenas oscilações ao longo da superfície ensaiada. O mesmo já não acontece com as demais amostras, que representam a família mais espessa.

A Fig. 3.46 apresenta uma imagem de triboscopia típica para a amostra A2, na qual é mostrado o efeito do deslocamento do filme de DLC no coeficiente de atrito ao longo da superfície ensaiada.

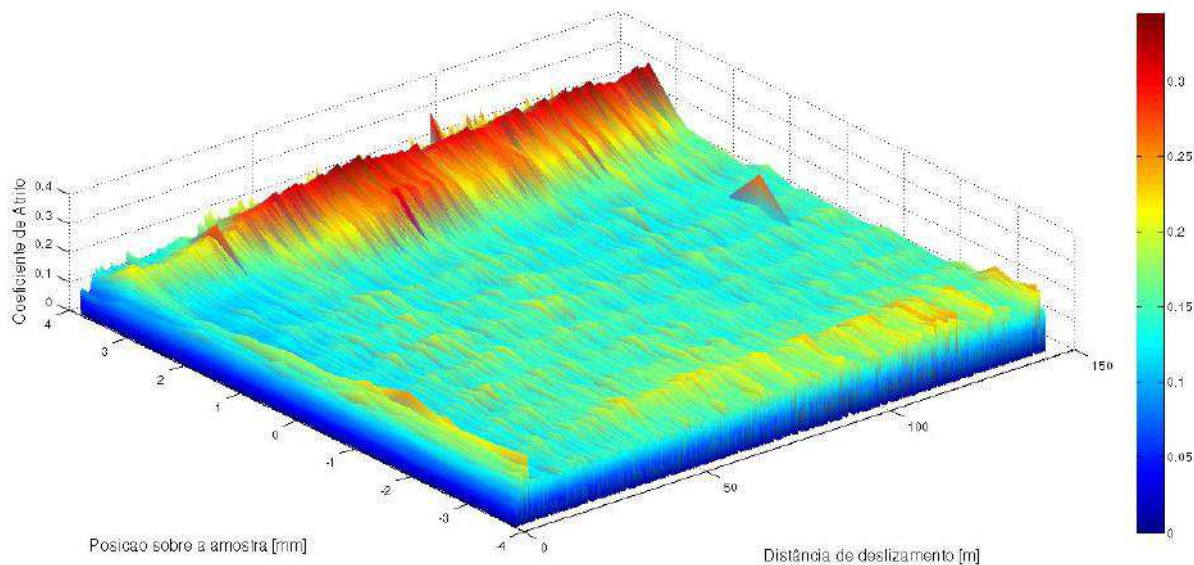


Figura 3.46 - Imagem da triboscopia obtida para a amostra A2.

Logo, os coeficientes de atrito determinados para as amostras pertencentes à família mais espessa, conforme mostrado na Fig. 3.47, são fortemente influenciados pelo deslocamento do DLC que ocorre durante o ensaio de deslizamento.

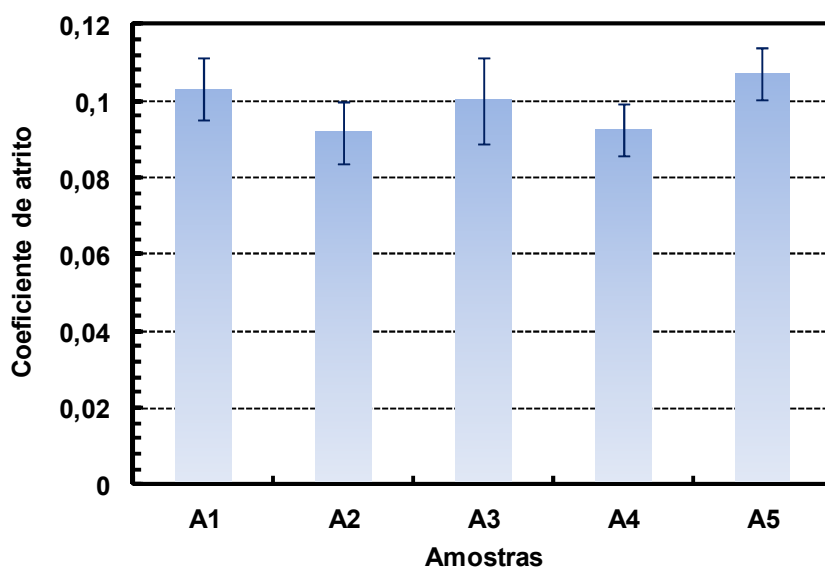


Figura 3.47 - Coeficiente de atrito obtido para todas as amostras na carga constante de 7 N em um tempo de 1 hora.

Mesmo com o deslocamento ocorrido nas amostras A1, A2 e A3, o coeficiente de atrito se mantém em uma mesma ordem de grandeza para todas as amostras, com um valor médio de coeficiente de atrito em torno de 0,1. Isso acontece pelo fato de, mesmo com o deslocamento, ainda existe a presença de DLC na interface.

A Fig. 3.48 apresenta a taxa de desgaste dos revestimentos multifuncionais e do contra corpo utilizado nos ensaios tribológicos.

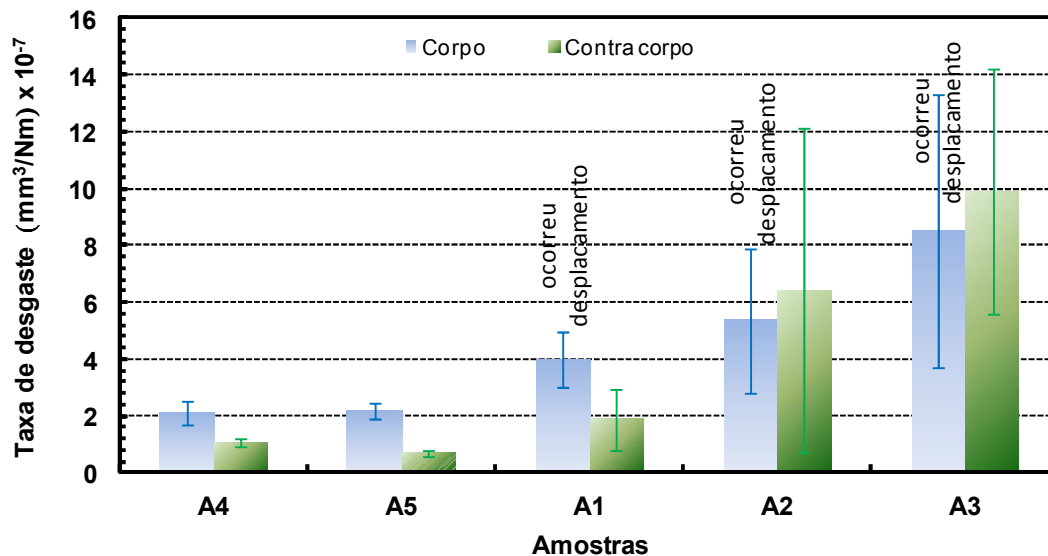


Figura 3.48 - Taxa de desgaste dos revestimentos multifuncionais e dos contra corpos.

De forma similar ao coeficiente de atrito, a taxa de desgaste, tanto do material quanto do contra corpo, se mantém em uma mesma ordem de grandeza para as amostras A4 e A5. Enquanto para as amostras A1, A2 e A3, devido ao deslocamento ocorrido durante o ensaio, ocorre uma grande dispersão dos resultados. Contudo a análise dessa taxa média de desgaste é importante para a compreensão e a caracterização desses dois grupos de famílias.

Os menores valores de taxa de desgaste são encontrados nas amostras A4 e A5, caracterizando esses revestimentos multifuncionais como um autolubrificante a seco. Em aplicações tribológicas, nas quais se deseja evitar o desgaste, a análise do sistema como um todo, ou seja, o par tribológico, é essencial. Nela se verifica que a taxa de desgaste do contra corpo é um pouco menor que a do revestimento multifuncional, mas está na mesma ordem de grandeza. A Fig. 3.49 mostra uma transferência da tribo camada do revestimento multifuncional para o contra corpo, minimizando com isto o desgaste do par tribológico da família mais delgada. Já para os casos em que ocorreu o deslocamento, essa tribo camada não aparece como mostrado na Fig. 3.50.

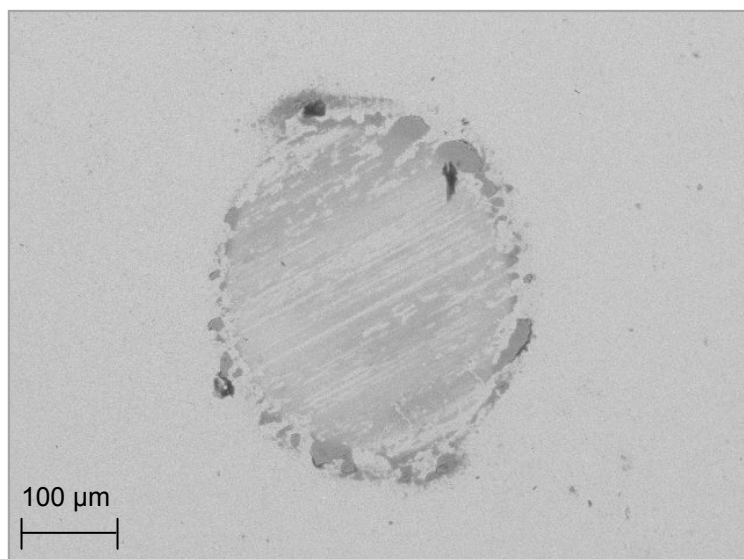


Figura 3.49 - Marca de desgaste do contra corpo com a presença da tribo camada. MEV.

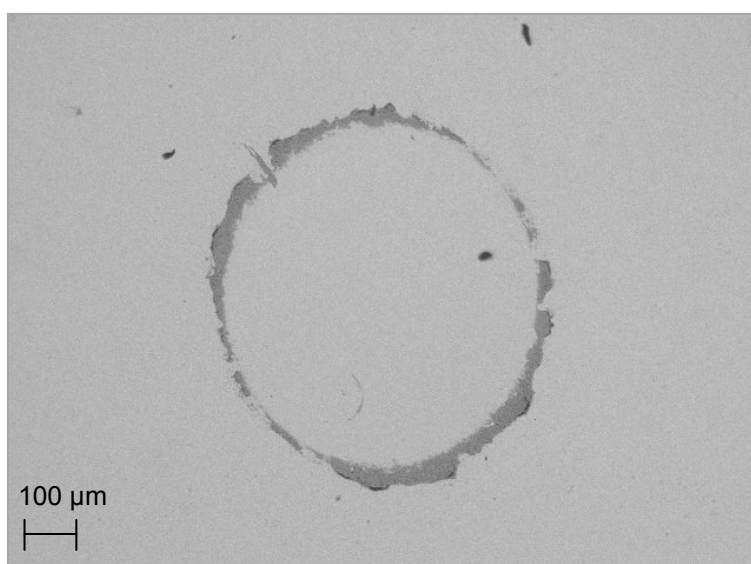


Figura 3.50 - Marca de desgaste do contra corpo sem a presença da tribo camada. MEV.

De um modo geral, mais uma vez, são caracterizados os dois grupos de famílias, em que a família mais delgada, como nos outros ensaios, apresenta melhor desempenho, pois, apesar de parâmetros como a durabilidade e o coeficiente de atrito estarem em uma mesma ordem de grandeza para ambos os grupos, a família mais espessa sempre apresenta deslocamento do filme de DLC.

Após a caracterização mecânica desse sistema multifuncional, onde, aspectos morfológicos, estruturais e químicos foram avaliados, evidenciou-se que as diferenças apresentadas, em função da espessura, entre as duas famílias são devido a aspectos

morfológicos e estruturais. A espectroscopia Raman mostrou diferenças não significativas entre os espectros Raman para os filmes DLC, dos dois grupos de famílias. Assim como a caracterização tribológica, por meio de análise da durabilidade e da taxa de desgaste, confirmou essa diferença entre as duas famílias.

Contudo, ainda existe a necessidade de compreensão e de determinação das relações que as espessuras dos filmes que compõem o revestimento multifuncional causam nos campos de tensão e deformação gerados no sistema, de modo a potencializar a utilização desse sistema multifuncional. No capítulo seguinte essa análise é feita por meio de simulações.

CAPÍTULO IV

4 SIMULAÇÕES

Em muitas aplicações dos revestimentos multifuncionais, o contato mecânico do corpo revestido com um contra corpo ocorre, e a interação mecânica é inevitável. Neste caso, a vida útil e confiabilidade do sistema são determinadas, de certa forma, pela interação mecânica. Neste contexto, o conhecimento dos campos de tensão e de deformação gerados no sistema filme-substrato, devido ao contato mecânico é muito útil, por exemplo, para análise de falhas, ou para um projeto otimizado de sistemas de filme com maior durabilidade.

Neste trabalho, a determinação dos campos de tensão e deformação gerados no sistema multifuncional foi feita através de simulações. Devido à complexidade de determinação desses campos de tensão e deformação, pois os mesmos são fortemente influenciados pelas características de interação entre o revestimento multifuncional e o substrato, optou-se pela utilização de uma ferramenta computacional chamada FilmDoctor[®].

O FilmDoctor[®] é um pacote abrangente de programa de otimização para qualquer contato e aplicações de carga. Ele permite a modelagem e a simulação realista de grande variedade de situações de contato e de carregamento, mesmo em materiais estruturados, extremamente complexos, como os revestimentos multifuncionais, revestimentos anisotrópicos e tensões intrínsecas, bem como defeitos de material e inclusões. Usando o FilmDoctor[®] é possível avaliar uma distribuição completa de tensão de diferentes tipos (como a tensão normal na direção x , y , z , tensões cisalhantes, tensão de Von-Mises, entre outras) em quase todas as condições relevantes na prática.

O FilmDoctor[®] é um programa completamente novo desenvolvido pelo Instituto Saxônio de Mecânica da Superfície. Uma equipe de cientistas e de programadores, utilizando as últimas descobertas no campo da mecânica do contato desenvolveu esta ferramenta de análise extensiva para todos os tipos de indentação, especialmente para os dados obtidos a partir de

material revestido e substratos, mesmo no caso de enormes diferenças em módulos de elasticidade. O programa apresenta o modelo hertziano estendido (SCHWARZER, 2007c; SCHWARZER e FUCHS, 2006; SCHWARZER, 2006b; SCHWARZER e GEIDEL, 2006) para materiais com multicamadas e utiliza o conceito do indentador efetivo, introduzido por Pharr e Oliver, em 1995.

É sabido que o método clássico de Oliver e Pharr é base de uma abordagem teórica linear elástico monolítico (homogênea) apenas para semi-espacos. Assim, no caso de experimentos de indentação instrumentada em materiais revestidos, surge o problema de como tomar corretamente o efeito do substrato e de outras estruturas sobrepostas (como áreas de transição na interface) em consideração (SCHWARZER, 2007b).

Bolshakov et al. (1995) introduziram o conceito do indentador efetivo em uma refinada série de publicações até que, alguns anos depois, Pharr e Bolshakov (2002) em seu trabalho fazem uma descrição muito completa e ilustrativa do conceito, Schwarzer (2004), então, busca um modelo matemático suficientemente flexível que permite a avaliação do campo elástico produzido pelo penetrador efetivo em um forma totalmente analítica. Até então, apenas os métodos numéricos (transformada integral, método dos elementos finitos e método dos elementos de contorno) eram utilizados (PHARR e BOLSHAKOV, 2002). O resultado foi uma extensão da teoria clássica hertziana apresentada por Schwarzer (SCHWARZER e FUCHS, 2006; SCHWARZER, 2004). Mais tarde, Schwarzer também apresentou uma variedade de aplicações, juntamente com outros pesquisadores (SCHWARZER et al., 2006a e 2006b; SCHWARZER e PHARR, 2004).

O conceito de indentador efetivo é apresentado na Fig. 4.1. Os princípios básicos são derivados de observações obtidas a partir de simulações de elementos finitos de indentações de materiais elasto-plásticos por um penetrador cônico com ângulo de $70,3^\circ$. Durante o carregamento inicial do penetrador (Fig. 4.1-a), ambos os processos de deformação, plástica e elástica, ocorrem, e o penetrador conforma perfeitamente à forma da impressão. No entanto, durante a descarga (Fig. 4.1-b), a recuperação elástica causa na impressão uma mudança de sua forma. Uma observação importante é que a forma no descarregamento não é perfeitamente cônica, mas apresenta uma curvatura convexa sutil, que foi exagerada na Fig. 4.1-b para fins de ilustração. Sendo o penetrador elasticamente recarregado (Fig. 4.1-c), a área de contato aumenta de forma gradual e continuamente até que a carga plena seja novamente atingida, um processo que deve ser o inverso do que acontece durante a descarga, pois ambos os processos são elásticos. É esta mudança contínua na área de contato que produz as curvas

não-lineares de descarga. O problema de contato elástico relevante não é o do indentador cônico em uma superfície plana, mas um indentador cônico prensado em uma superfície que tem sido distorcida pela formação da impressão.

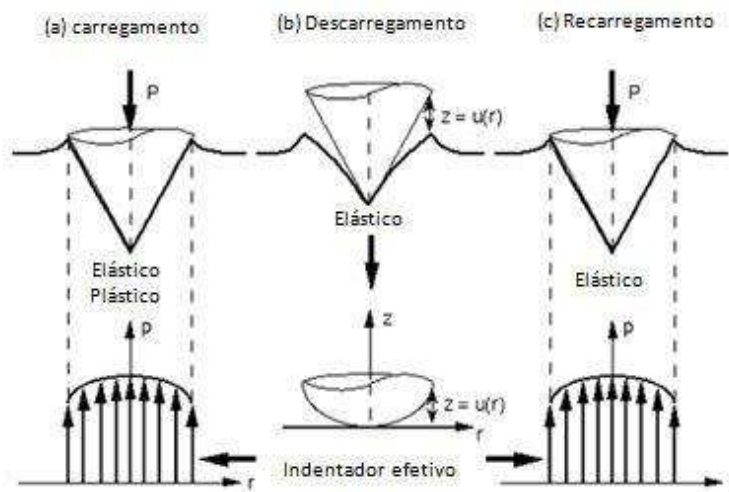


Figura 4.1 - Conceitos utilizados para entender e definir o conceito de indentador efetivo, Oliver e Pharr (2004).

A forma matemática da curva de descarga pode ser compreendida por meio da introdução do denominado indentador efetivo. Conforme mostrado na parte inferior da Fig. 4.1, a forma do indentador efetivo é aquela que produz o mesmo deslocamento de superfície normal em uma superfície plana que seria produzido pelo penetrador cônico sobre uma superfície distorcida pela formação da impressão. A forma de um indentador efetivo é descrita por uma função $z = u(r)$, em que $u(r)$ é a distância entre o penetrador cônico e a superfície deformada após descarregamento e r é a distância radial do centro de contato. Assim, a forma da superfície deformada é conhecida, a função $u(r)$ pode ser encontrada e o indentador efetivo pode ser construído. Simulações utilizando elementos finitos têm mostrado que a construção do indentador efetivo desta forma fornece uma representação precisa dos dados de descarregamento (PHARR e BOLSHAKOV, 2002; BOLSHAKOV et al., 1995). Embora a forma exata do indentador efetivo dependa das características de deformação elástica e plástica do material, este sempre tem um perfil suavemente arredondado na ponta. A razão para isto é que a inclinação da impressão de descarregamento no seu centro corresponde exatamente à inclinação do penetrador cônico (ou seja, as duas superfícies perfeitamente conformes na ponta do penetrador). Assim, a deformação plástica produzida durante a impressão tem o interessante efeito de remover a singularidade elástica na ponta do penetrador.

Pode-se dizer que Pharr transformou um difícil problema de um bem definido indentador agindo sobre uma superfície deformada elasto-plasticamente em um problema de um indentador efetivo e uma superfície plana (Fig. 4.1). Isto permite uma melhor discussão sobre a curva de carregamento e de descarregamento em relação aos efeitos que ocorrem durante o processo de penetração.

Ao estender a abordagem clássica hertziana, Schwarzer encontrou um modelo muito flexível e bastante geral para a forma de superfície da região de contato (SCHWARZER, 2004; SCHWARZER, 2006a; SCHWARZER, 2006d):

$$w_s(r) + w_i(r) = \delta - \frac{r^2}{d_0} - \frac{r^4}{d_2} - \frac{r^6}{d_4} - \frac{r^8}{d_6}, \quad (4.1)$$

Com o w_s e w_i como deslocamentos normais à superfície da amostra e indentador, respectivamente, e δ a aproximação central dos dois corpos resultantes do contato. Os parâmetros geométricos d_i ($i = 0, 2, 4, \dots$) descrevem a forma do penetrador efetivo. O conhecimento do penetrador efetivo permite a avaliação do raio de contato, e da distribuição de pressão com os c_n coeficientes, Eq. (4.2). Aplicando-se a abordagem teórica mostrada por Schwarzer (2000a), qualquer campo de tensões conhecido por uma distribuição arbitrária de carga para o semi-espaco homogêneo pode ser estendida para sistemas em camadas. Para o caso de penetradores simétricos de revolução, a abordagem hertziana estendida (SCHWARZER, 2004; SCHWARZER e PHARR, 2004) leva a uma distribuição da tensão superficial do tipo:

$$\sigma_{zz0}(r, \theta) = \sum_{n=0}^N c_{\sigma n} r^n \sqrt{a^2 - r^2}. \quad (4.2)$$

Para uma avaliação completa, também é importante a obtenção das tensões de cisalhamento (SCHWARZER, 2006c):

$$\tau_{xz0}(r, \theta) = \sum_{n=0}^N c_{\tau xn} r^n \sqrt{a^2 - r^2}, \quad (4.3)$$

$$\tau_{yz0}(r, \theta) = \sum_{n=0}^N c_{\tau yn} r^n \sqrt{a^2 - r^2}. \quad (4.4)$$

A partir do perfil de pressão resultante sob o penetrador e considerando-se todas as condições de contorno, a tensão total da amostra pode ser calculada. Nos casos em que a deformação plástica ocorreu, a tensão máxima de von Mises, no início de descarregamento,

pode ser considerada como uma boa medida para a tensão de escoamento (CHUDоба et al., 2004).

4.1 Simulação dos problemas de contato para a otimização das propriedades elásticas de revestimentos

Nesta seção, faz-se uma simulação dos problemas de contato para a otimização das propriedades elásticas do revestimento sobre um substrato macio, de modo que a distribuição de tensões dentro de uma determinada faixa de carga não atinja valores elevados o suficiente para causar deformação plástica ou fratura. Um sistema multifuncional com uma estrutura de camadas ideal, em função das propriedades elásticas de cada camada, é apresentado por meio dessa análise.

4.1.1 Materiais e métodos

Utiliza-se o programa FilmDoctor[®] para a avaliação do campo elástico. O modelo é ilustrado por meio de um sistema hipotético constituído de um substrato macio e um filme adequado de múltiplas camadas. É utilizado o procedimento mencionado para até cinco camadas, e um revestimento ideal é proposto em função da variação dos parâmetros do módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson. O efeito do penetrador é descrito por um penetrador cônico com um ângulo de ponta de 120° e raio de 200 μm . As cargas aplicadas às superfícies dos sistemas hipotéticos são para obtenção do caso extremo de início da deformação plástica no substrato em função do valor crítico da tensão de von Mises, com um coeficiente de atrito, $\mu=1$, com um raio de contato, $a=1\mu\text{m}$ e com uma espessura total do filme, $e=1\mu\text{m}$.

Os parâmetros mecânicos dos diferentes sistemas hipotéticos são apresentados na Tab. 4.1, na qual o módulo de elasticidade E é dado em GPa e a espessura e em μm .

Tabela 4.1 - Parâmetros mecânicos dos diferentes sistemas hipotéticos.

Sistemas	Camada 1 $E/\nu/e$	Camada 2 $E/\nu/e$	Camada 3 $E/\nu/e$	Camada 4 $E/\nu/e$	Camada 5 $E/\nu/e$	Substrato E/ν
Sistema 1	300/0,25/1	-	-	-	-	190/0,3
Sistema 2	500/0,25/1	-	-	-	-	190/0,3
Sistema 3	500/0,25/0,5	400/0,25/0,5	-	-	-	190/0,3
Sistema 4	300/0,25/0,5	400/0,25/0,5	-	-	-	190/0,3
Sistema 5	200/0,25/0,2	400/0,25/0,2	300/0,25/0,2	250/0,25/0,2	200/0,25/0,2	190/0,3
Sistema 6	300/0,25/0,2	400/0,25/0,2	300/0,25/0,2	250/0,25/0,2	200/0,25/0,2	190/0,3

Para esta análise é utilizada a tensão de von Mises, conforme Eq. (4.5):

$$\sigma_M = \sqrt{3J_2} = \sigma_M = \sqrt{\frac{1}{2} \left[(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{xx} - \sigma_{zz})^2 + 6 \times (\tau_{xy}^2 + \tau_{xz}^2 + \tau_{zy}^2) \right]} \quad (4.5)$$

É importante frisar que para esta análise utiliza-se um coeficiente de atrito que gera uma parcela grande da carga de cisalhamento na direção x, pois, a força normal é frequentemente acompanhada de solicitações tangenciais que decorrem da cinemática relativa das superfícies dos sólidos em contato. A solicitação tangencial desenvolvida atua no plano da superfície de contato e é perpendicular à solicitação normal. A presença do atrito introduz alterações significativas no estado de tensão no interior dos sólidos em contato. A força de atrito também é responsável por alterar a localização do ponto onde atua a tensão de cisalhante máxima, o qual se move da superfície de contato para o interior do sólido em contato à medida que o coeficiente de atrito diminui (JOHNSON, 1985; BORESI et al., 1993). Para exemplificar este fato, foi simulado o comportamento da tensão von Mises ao longo das coordenadas x e z para o sistema 6 com coeficientes de atrito de 1, 0,5 e 0,1. Conforme é mostrado na Fig. 4.2.

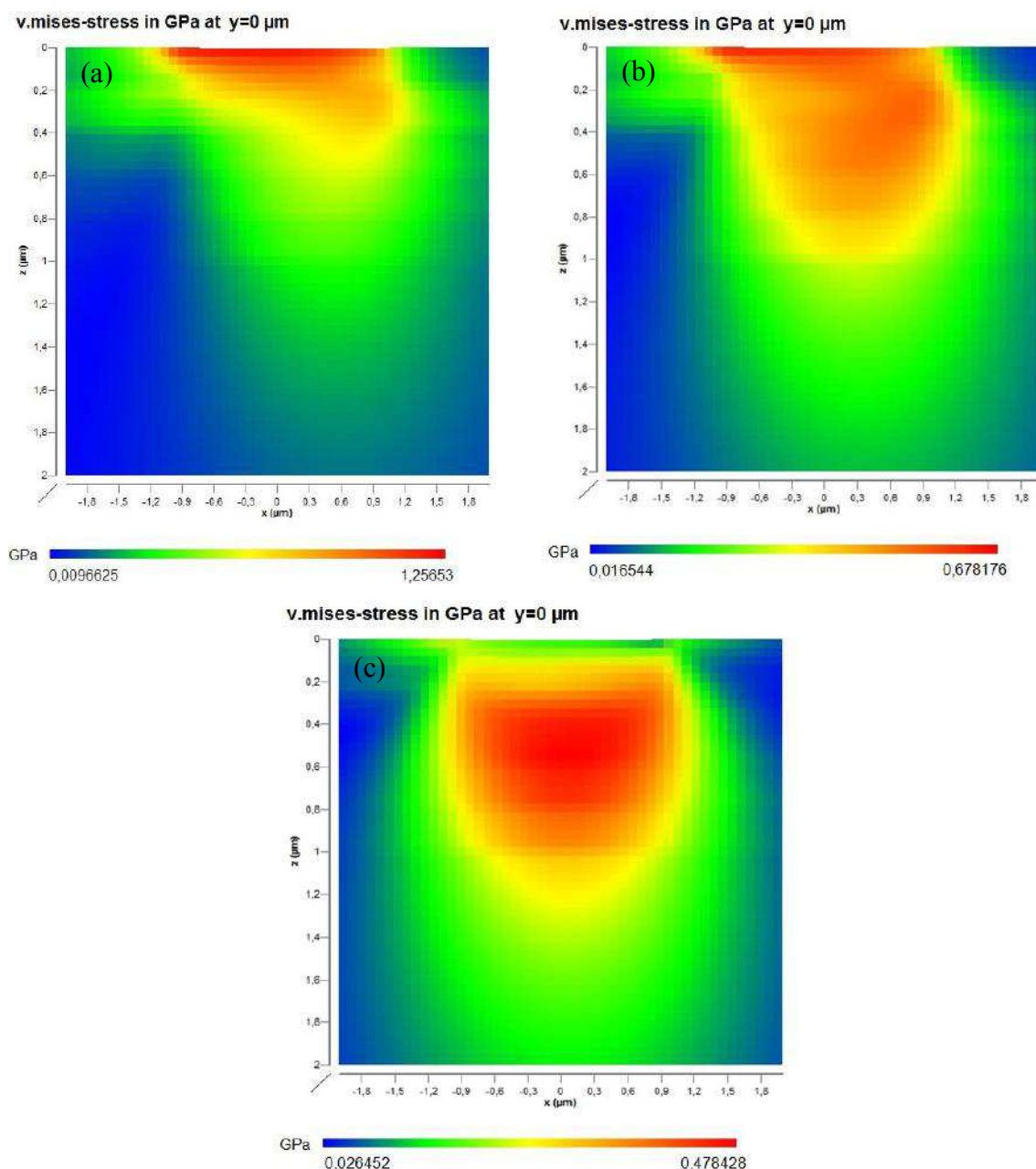


Figura 4.2 - Tensão de von Mises ao longo das coordenadas x e z para o sistema 6 com coeficientes de atrito de a) 1,0, b) 0,5 e c) 0,1.

Além disso, a tensão de tração ao longo da superfície ($z=0$) é diminuída, o que é importante, pois reduz a possibilidade de deslocamento desse filme. Contudo, as atenções agora são voltadas para o interior do sistema, no qual a camada em questão deve ter uma tensão de resistência superior à tensão mecânica atuante nesta camada. Para uma determinada força normal aplicada ao contato entre os dois sólidos está associado um coeficiente de atrito e uma força tangencial ou de atrito. Consequentemente, os valores da tensão normal máxima e da tensão máxima de von Mises também vão depender desses parâmetros. Contudo, a

estrutura para um sistema ideal, proposta aqui, é conservativa, logo aplicável aos demais casos com menores coeficientes de atrito.

4.1.2 Resultados e discussões

Para efeito de simplificação, apenas os valores máximos da tensão de von Mises serão comparados. Na Fig. 4.3 os valores máximos das tensões de von Mises para as diferentes camadas individuais são mostrados. Assumindo que o valor crítico para o início da deformação plástica no substrato é de aproximadamente 300 MPa (AISI 1020) (EFUNDA, acesso em 18 maio 2012), deve-se evitar a geração desses valores de tensão nas proximidades da região de interface. Mas, como mostrado na Fig. 4.3, tanto nos sistemas de camada única como nos de camada dupla, a tensão crítica é ultrapassada na interface. Além disso, essas condições de carregamento causam tensões relativamente altas na superfície (Fig. 4.4). Na Fig. 4.5, tensões como a do sistema 2 podem levar a fissuras e, posteriormente, ao deslocamento do filme.

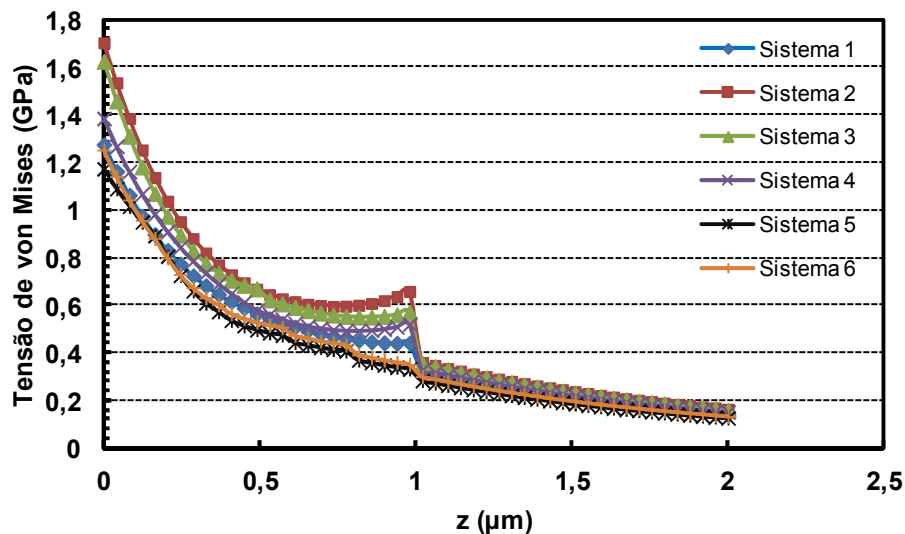


Figura 4.3 - Valores máximos da tensão von Mises ao longo do eixo z para todos os sistemas.

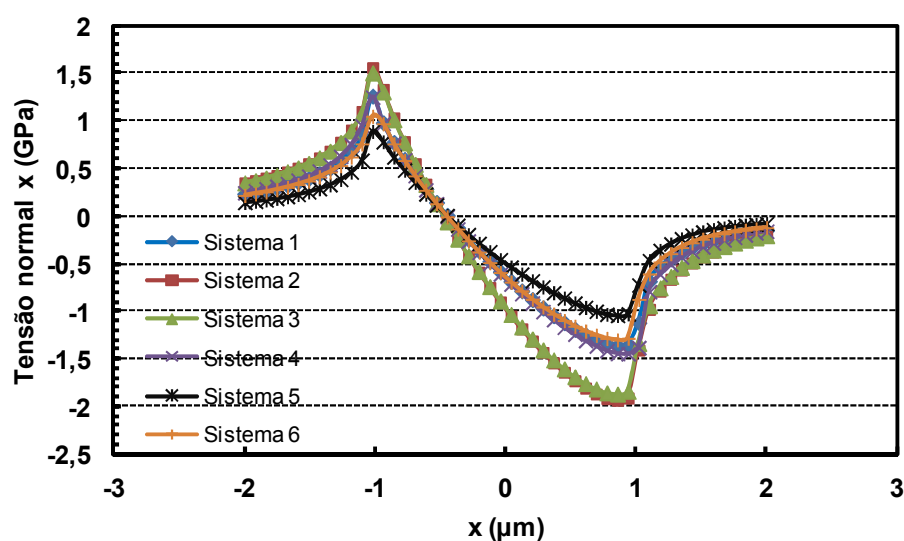


Figura 4.4 - Tensão normal x na superfície ($z=0$) para todos os sistemas.

Ainda na Fig. 4.3, é mostrado que um revestimento multicamadas com um aumento gradual do módulo de elasticidade em contraste com uma única camada com uma transição abrupta do material, reduz a tensão de von Mises assim como também gera menores tensões de tração na interface. Schwarzer (2000b) mostrou em seu trabalho que a tensão mecânica no filme pode ser reduzida pela adição de uma camada com um menor módulo de elasticidade, como mostrado nos sistemas 4, 5 e 6.

Com base nesta análise, os sistemas 5 e 6 representam um bom sistema de revestimento, contudo o sistema 6 possui menor gradiente de tensão na transição da primeira para segunda camada, conforme mostrado na Fig. 4.6.

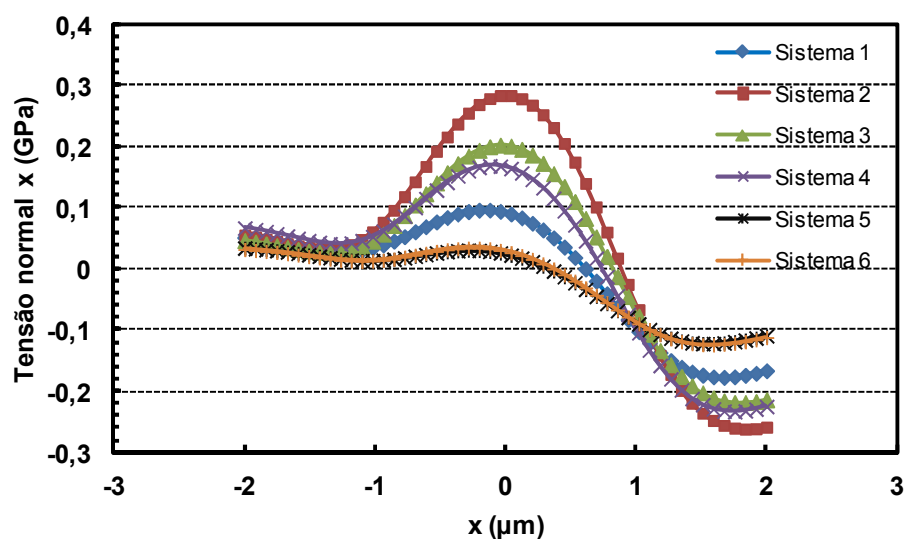


Figura 4.5 - Tensão normal x na interface para todos os sistemas.

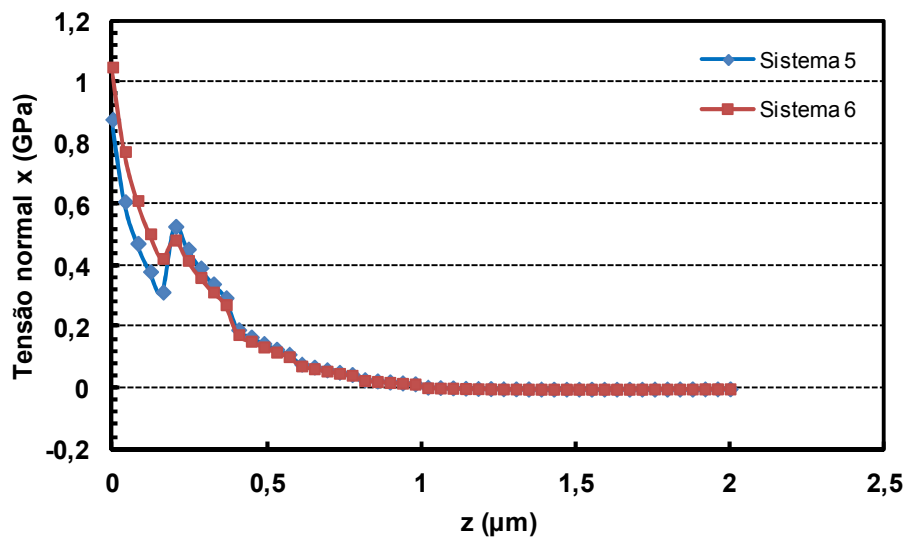


Figura 4.6 - Tensão normal x ao longo do eixo z para os sistemas 5 e 6.

Com base nas análises anteriores, um sistema ideal, com os respectivos módulos de elasticidade de cada camada, pode ser representado pela estrutura principal proposta na Fig. 4.7.

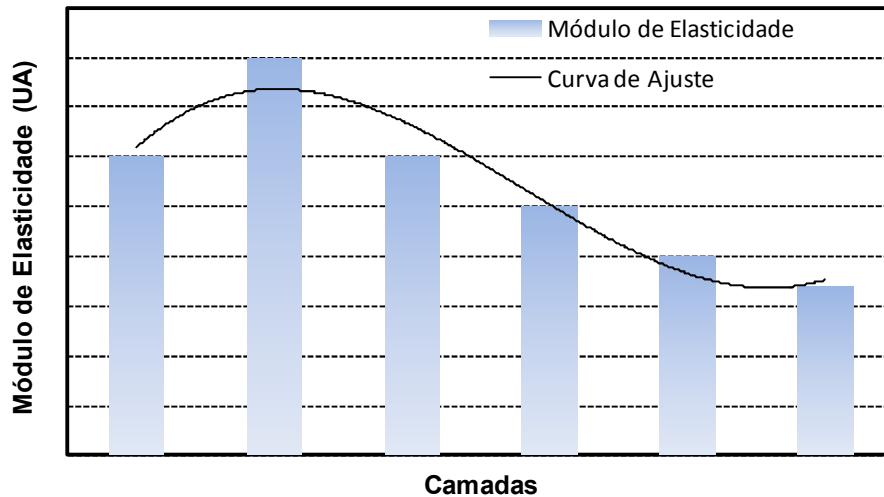


Figura 4.7 - Estrutura proposta para um bom sistema de revestimento.

Os parâmetros específicos que determinam essa forma devem ser ajustados para propriedades conhecidas do substrato e dos materiais de revestimento, bem como a aplicação em questão. Outro fator importante é a maior possibilidade de ajuste da curva que representa a forma do sistema ideal em função do número de camadas. Quanto maior é esse número, mais preciso é o ajuste e, conseqüentemente menor é a diferença de tensão nas interfaces. Contudo, devido à complexidade tecnológica de obtenção dessas camadas, às vezes, se torna necessário

trabalhar com um menor número de camadas e limites aceitáveis de tensões geradas no sistema.

4.2 Simulação dos problemas de contato para a otimização da espessura de revestimento

Aqui, faz-se uma simulação dos problemas de contato para a otimização da espessura de revestimento atuando sobre um substrato macio, de modo que a distribuição de tensões dentro de uma determinada faixa de carga não atinja valores elevados o suficiente para causar deformação plástica ou fratura.

4.2.1 Materiais e métodos

Assim como na seção anterior, para a otimização das propriedades elásticas de revestimento, aqui também é utilizada a simulação de um penetrador cônico com um ângulo de ponta de 120° e raio de $200\ \mu\text{m}$. As cargas, aplicadas às superfícies dos sistemas hipotéticos, são para obtenção do caso extremo de início da deformação plástica no substrato, em função do valor crítico da tensão de von Mises, com uma parcela grande da carga de cisalhamento na direção x (coeficiente de atrito $\mu=1$), com uma tensão de Von Mises média na interface de contato de $300\ \text{MPa}$. Contudo, neste caso, é utilizada uma espessura total do filme e de até $8\ \mu\text{m}$, pois estudos preliminares mostram que o comportamento das tensões segue um padrão à medida que se varia a espessura total. Logo, com o intuito de analisar espessuras próximas às das amostras utilizadas neste trabalho, essa espessura de $8\ \mu\text{m}$ é adotada, respeitando-se para que a tensão de Von Mises, na interface com o substrato, não ultrapasse o valor limite aqui estipulado.

Primeiramente, uma análise do comportamento das tensões geradas no sistema filme-substrato em função da espessura desse filme foi feita, tanto para uma espessura variável quanto para uma espessura constante.

Para o caso de uma espessura variável foi montado um conjunto de 16 sistemas de duas camadas, com espessuras totais variando de 2 a $8\ \mu\text{m}$. Os parâmetros mecânicos dos diferentes sistemas hipotéticos são apresentados na Tab. 4.2, na qual esses parâmetros respeitam a estrutura proposta na seção anterior para a obtenção de um bom sistema de revestimento. Na Tab. 4.2 o módulo de elasticidade E é dado em GPa e a espessura e em μm .

Tabela 4.2 - Representação dos sistemas hipotéticos de espessura variável.

Sistemas	Camada 1 $E/\nu/e$	Camada 2 $E/\nu/e$	Espessura total	Substrato E/ν
Sistema 1	250/0,3/1	350/0,28/1	2	190/0,3
Sistema 2	250/0,3/1	350/0,28/2	3	190/0,3
Sistema 3	250/0,3/1	350/0,28/3	4	190/0,3
Sistema 4	250/0,3/1	350/0,28/4	5	190/0,3
Sistema 5	250/0,3/2	350/0,28/1	3	190/0,3
Sistema 6	250/0,3/2	350/0,28/2	4	190/0,3
Sistema 7	250/0,3/2	350/0,28/3	5	190/0,3
Sistema 8	250/0,3/2	350/0,28/4	6	190/0,3
Sistema 9	250/0,3/3	350/0,28/1	4	190/0,3
Sistema 10	250/0,3/3	350/0,28/2	5	190/0,3
Sistema 11	250/0,3/3	350/0,28/3	6	190/0,3
Sistema 12	250/0,3/3	350/0,28/4	7	190/0,3
Sistema 13	250/0,3/4	350/0,28/1	5	190/0,3
Sistema 14	250/0,3/4	350/0,28/2	6	190/0,3
Sistema 15	250/0,3/4	350/0,28/3	7	190/0,3
Sistema 16	250/0,3/4	350/0,28/4	8	190/0,3

4.2.2 Resultados e discussões

Para cada sistema proposto, através do FilmDoctor[®], obtém-se as tensões máximas de von Mises na superfície e as tensões máximas normais também na superfície. Respeitando-se sempre o valor limite da tensão na interface com o substrato é possível trabalhar com cargas cada vez mais altas à medida que se aumenta a espessura do revestimento (Fig. 4.8).

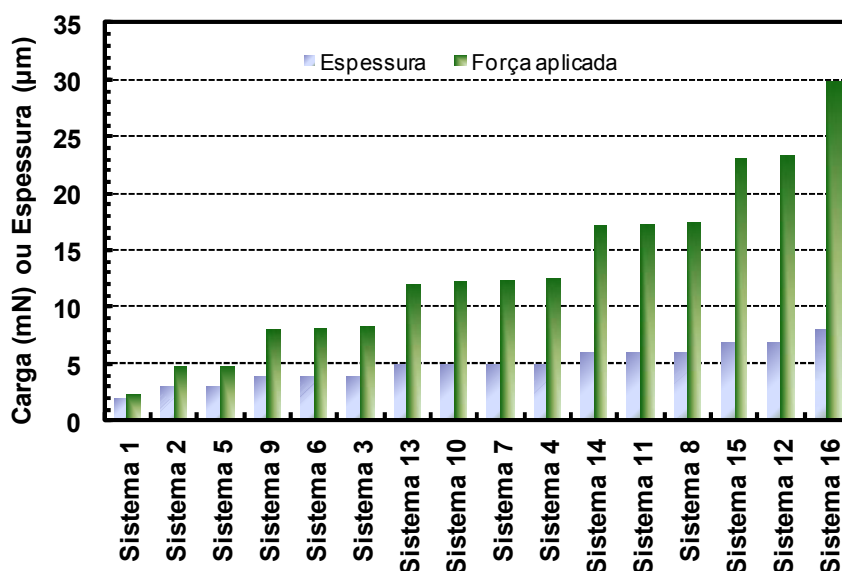


Figura 4.8 – Variação da carga aplicada em função da espessura do revestimento.

Um outro fato importante, que pode ser notado ainda na Fig. 4.8, é que para espessuras constantes, independente da distribuição dessas entre os filmes, o carregamento é praticamente constante.

Contudo, fica evidenciado na Fig. 4.9 que as tensões máximas atuantes nesse revestimento também são maiores, fazendo com que o revestimento necessite de tensões limite maiores para suportar as cargas atuantes.

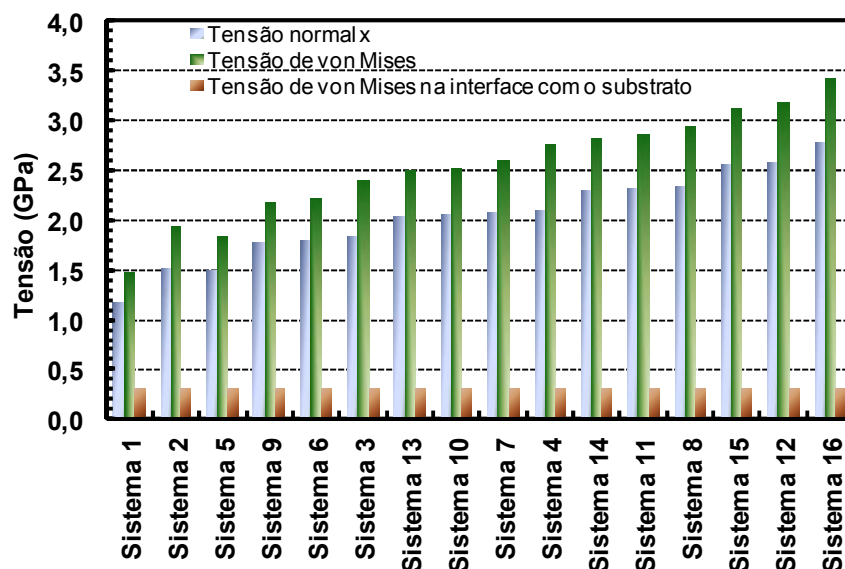


Figura 4.9 - Variação das tensões em função da espessura do revestimento.

Para melhor compreensão do que acontece às tensões geradas no sistema filme-substrato para essa condição, um novo conjunto de sistemas é montado (conforme Tab. 4.3), agora com uma espessura total constante de $8\mu\text{m}$. Na Tab. 4.3 o módulo de elasticidade E é dado em GPa e a espessura e em μm .

Tabela 4.3 - Representação dos sistemas hipotéticos de espessura constante.

Sistemas	Camada 1 $E/\nu/e$	Camada 2 $E/\nu/e$	Espessura total	Substrato E/ν
Sistema 1	250/0,3/1	350/0,28/7	8	190/0,3
Sistema 2	250/0,3/2	350/0,28/6	8	190/0,3
Sistema 3	250/0,3/3	350/0,28/5	8	190/0,3
Sistema 4	250/0,3/4	350/0,28/4	8	190/0,3
Sistema 5	250/0,3/5	350/0,28/3	8	190/0,3
Sistema 6	250/0,3/6	350/0,28/2	8	190/0,3
Sistema 7	250/0,3/7	350/0,28/1	8	190/0,3

Nesse novo conjunto de sistemas, o comportamento das tensões máximas, a tensão de von Mises e a tensão normal x , na superfície do revestimento, demonstram uma pequena

variação em função da distribuição da espessura entre os filmes. Para que esse comportamento possa ser mais bem compreendido, a Fig. 4.10 é apresentada abaixo.

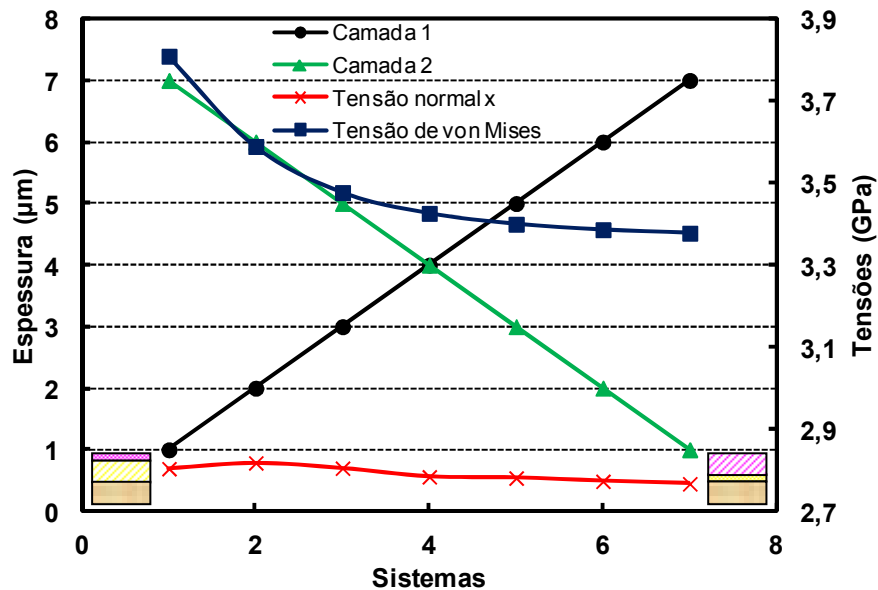


Figura 4.10 - Comportamento das tensões máximas em função da distribuição da espessura entre os filmes.

Conforme mostrado na Fig. 4.10, tanto a tensão máxima de von Mises quanto a tensão normal máxima têm a tendência de aumentar com o aumento da espessura da segunda camada. Contudo, a tensão máxima de von Mises é a que apresenta o maior percentual de variação.

Nas Fig. 4.11, 4.12 e 4.13 são mostradas a tensão normal x , a tensão de von Mises e a tensão cisalhante, respectivamente, todas atuantes na interface entre as camadas 1 e 2.

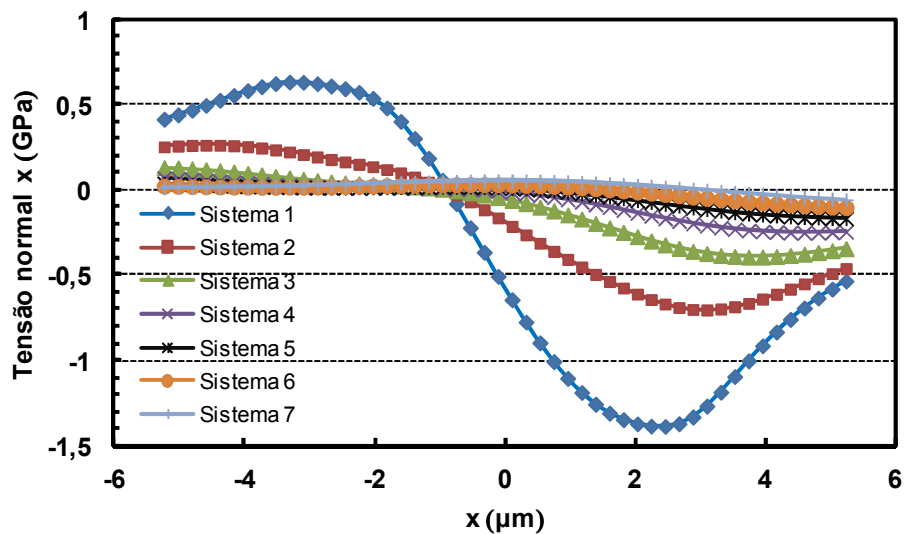


Figura 4.11 - Tensão normal x na interface entre as camadas para todos os sistemas.

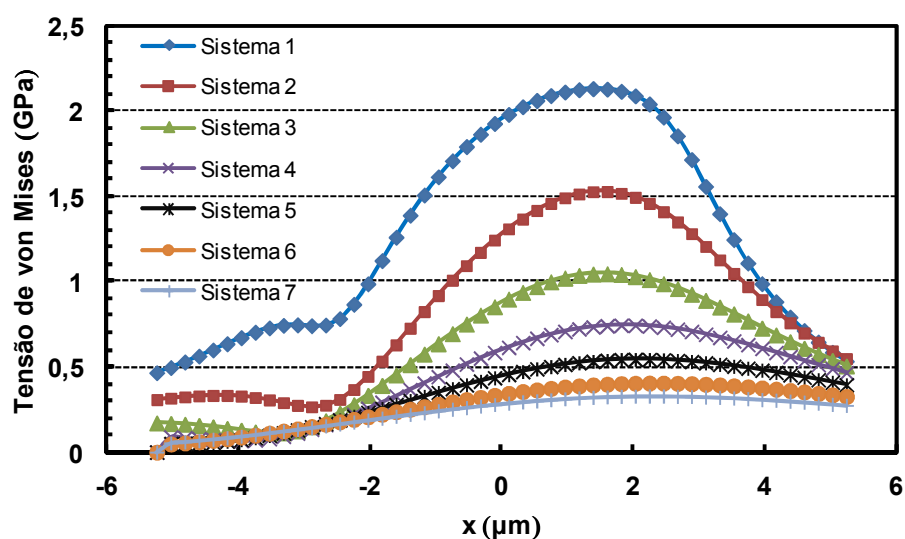


Figura 4.12 - Tensão de Von Mises na interface entre as camadas para todos os sistemas.

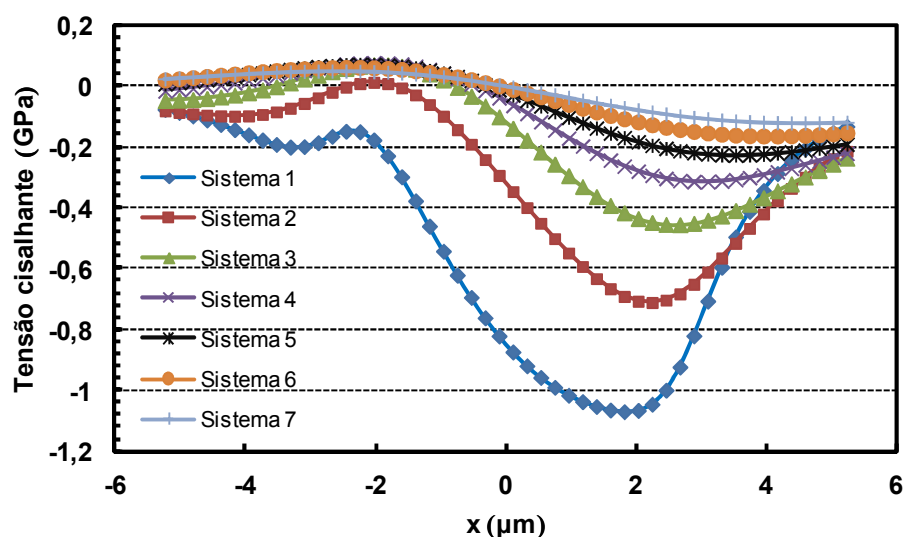


Figura 4.13 - Tensão cisalhante na interface entre as camadas para todos os sistemas.

Assim como ocorre na superfície, as tensões na interface entre as camadas têm a tendência de aumentar com o aumento da espessura da segunda camada.

Para efeito de comparação, a Fig. 4.14 mostra a tensão cisalhante atuante na interface entre a camada 2 e o substrato, mostrando que as tensões atuantes nessa interface são muito menores que as tensões atuantes na interface entre as camadas 1 e 2.

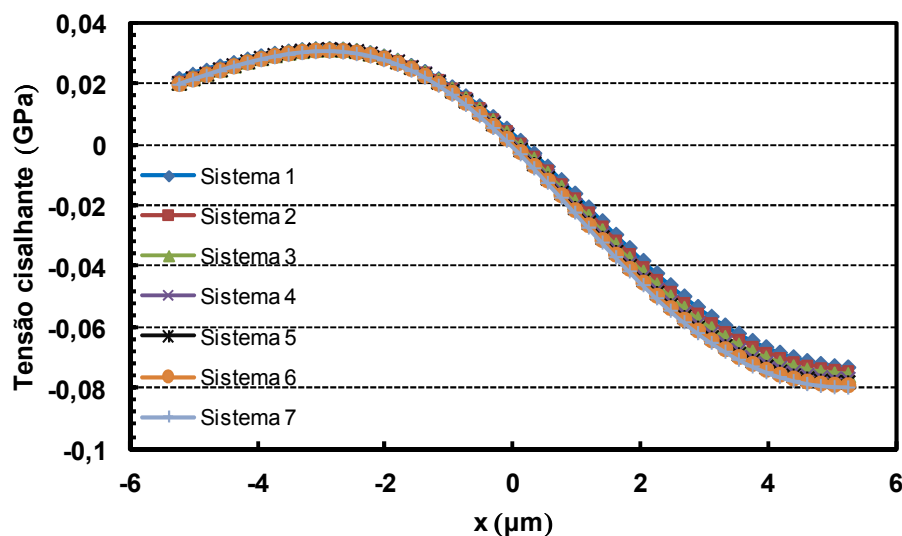


Figura 4.14 - Tensão cisalhante na interface com o substrato para todos os sistemas.

Os resultados mostram que, desde que os parâmetros mecânicos dos diferentes sistemas apresentados respeitem a estrutura proposta como ideal para a obtenção de um bom sistema de revestimento e esses parâmetros não se alterem para as diferentes espessuras de camadas, uma maior espessura da primeira camada é sempre o ideal.

Contudo, para os revestimentos multifuncionais tratados neste trabalho, os da família mais espessa e os da família mais delgada, isso não ocorre. Como foi verificado no capítulo III, durante a caracterização desses revestimentos, os parâmetros mecânicos da camada de DLC desses dois grupos se alteram para as diferentes espessuras de camadas.

Para a avaliação de quais revestimentos multifuncionais, representados pelos dois grupos de famílias, estão mais próximos da estrutura ideal proposta, é necessário a determinação do módulo de elasticidade da camada de CrN, para auxiliar nessa determinação utiliza-se o programa FilmDoctor[®].

4.3 Determinação do Módulo de elasticidade do CrN via FilmDoctor[®]

O programa FilmDoctor[®] tem instalado um módulo para o ajuste dos módulos de elasticidade dos revestimentos para um indentador arbitrário parabólico (SCHWARZER, 2007a). Por meio da aplicação da teoria hertziana estendida (SCHWARZER, 2004) é possível a avaliação de grande variedade de distribuições de tensões. Isso nos dá os meios para a modelagem de problemas de contato para os sistemas revestimento/substrato.

No caso de uma medição inelástica com penetradores aguçados (Vickers, Berkowich ou outros) em um revestimento fino, primeiramente é necessária a determinação do módulo de elasticidade do semi-espaço efetivo usando-se o método de Oliver e Pharr.

4.3.1 Materias e métodos

Para a determinação do módulo de elasticidade de uma das camadas do filme multifuncional, através do FilmDoctor[®], é necessário que as propriedades das demais camadas do filme e do substrato sejam conhecidas.

De posse das curvas médias de descarregamento obtidas no ensaio de indentação instrumentada para as cinco amostras com filmes de DLC/CrN, dos módulos de elasticidade obtidos para o DLC, do módulo de elasticidade do substrato, do módulo de elasticidade do indentador e dos respectivos coeficientes de Poisson, os módulos de elasticidade do CrN são ajustados através do programa FilmDoctor[®].

Após preenchimento de todos os parâmetros conhecidos do material, o ajuste do indentador efetivo deve ser feito por meio da curva de descarregamento (Fig. 4.15).

Para a amostra A1, como indentador efetivo é obtido uma esfera de raio 2,00 μm (Fig. 4.15). A Fig. 4.15 mostra o ajuste do indentador efetivo com a curva de descarregamento para essa amostra.

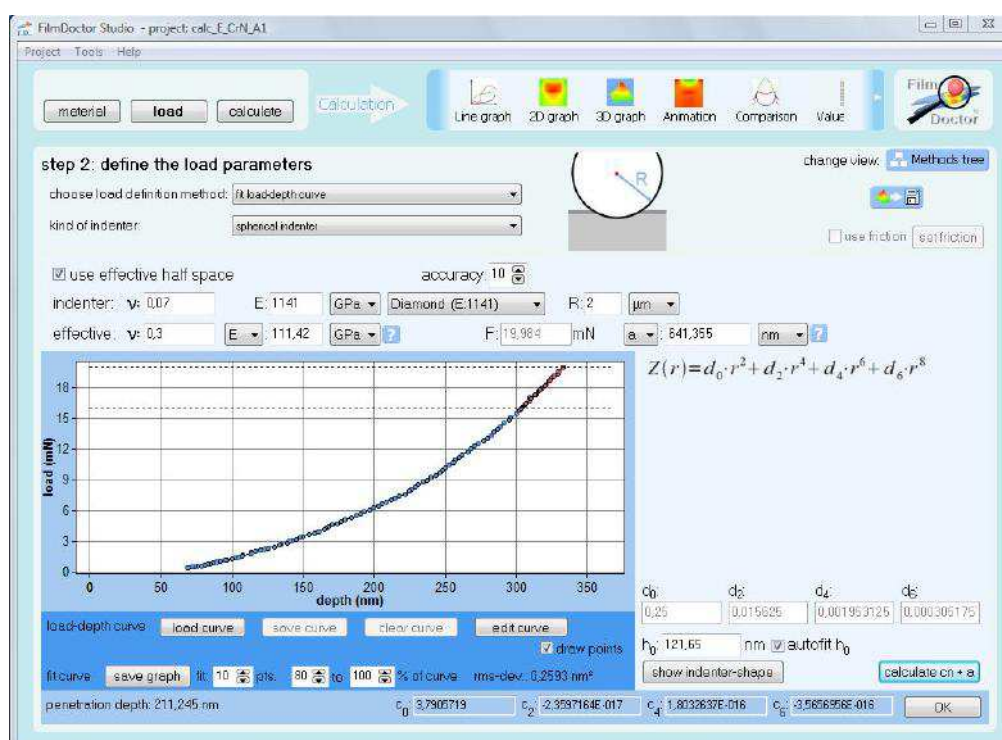


Figura 4.15 - Ajuste do indentador efetivo com a curva de descarregamento de A1.

O próximo passo é abrir o módulo para a determinação do módulo de elasticidade (Fig. 4.16), no qual o revestimento a ser ajustado é escolhido e a curva ajustada é carregada, juntamente com os dados do indentador efetivo.

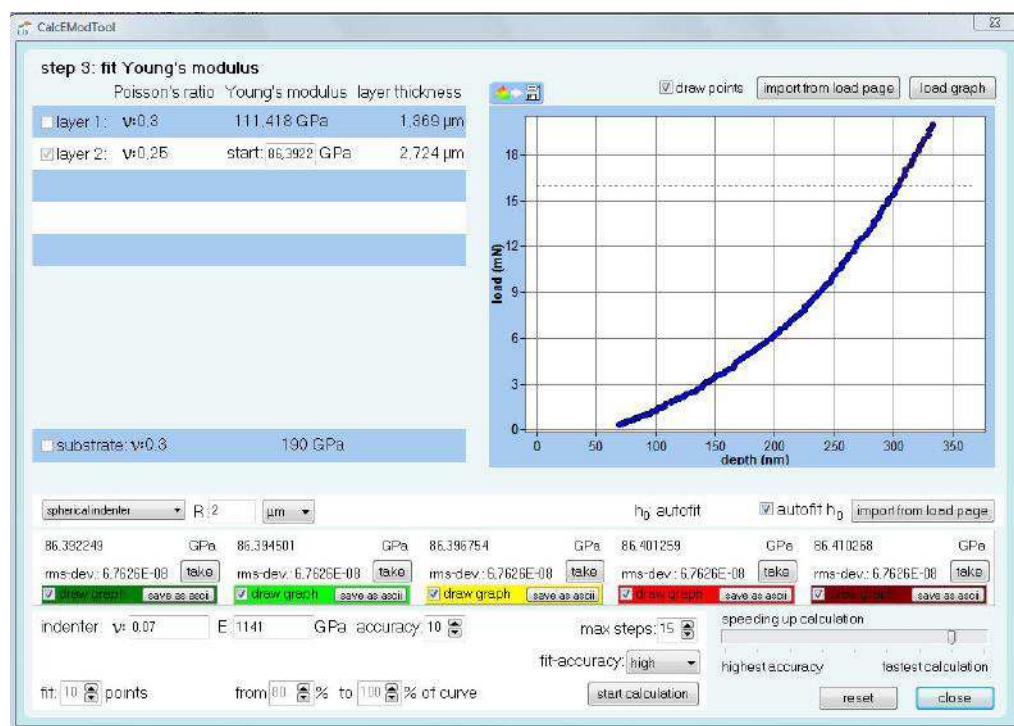


Figura 4.16 - Módulo para a determinação do módulo de elasticidade do revestimento.

O valor é refinado até a obtenção de um módulo de elasticidade para o CrN.

4.3.2 Resultados e discussões

O mesmo procedimento é feito para as amostras A2, A3, A4 e A5. A Tab. 4.4 mostra o raio do indentador esférico efetivo obtido para cada amostra, assim como os módulos de elasticidade efetivos obtidos.

Tabela 4.4 - Módulos de elasticidade do CrN e raios do indentador esférico efetivo.

Amostras	E (GPa)	Raio do indentador esférico efetivo (μm)
A1	86,39	2,00
A2	84,31	2,00
A3	75,43	2,80
A4	307,20	2,10
A5	235,98	2,10

Em geral, o módulo de elasticidade efetivo aumenta com o aumento da dureza. Neste caso, a resistência à deformação plástica aumenta com o aumento da dureza para uma relação H/E aproximadamente constante. Esta mesma relação H/E está diretamente relacionada à recuperação elástica ocorrida durante o processo de descarregamento. Em contrapartida, é esperado que a profundidade de indentação máxima diminua com o aumento da dureza (MUSIL et al., 2002).

A Fig. 4.17 apresenta a relação H/E obtida no ensaio de indentação instrumentada para o DLC (Seção 3.3), na qual as amostras A1, A2 e A3 mostram um ligeiro aumento na relação H/E quando comparados às amostras A4 e A5. Consequentemente este ligeiro aumento também é representado na recuperação elástica.

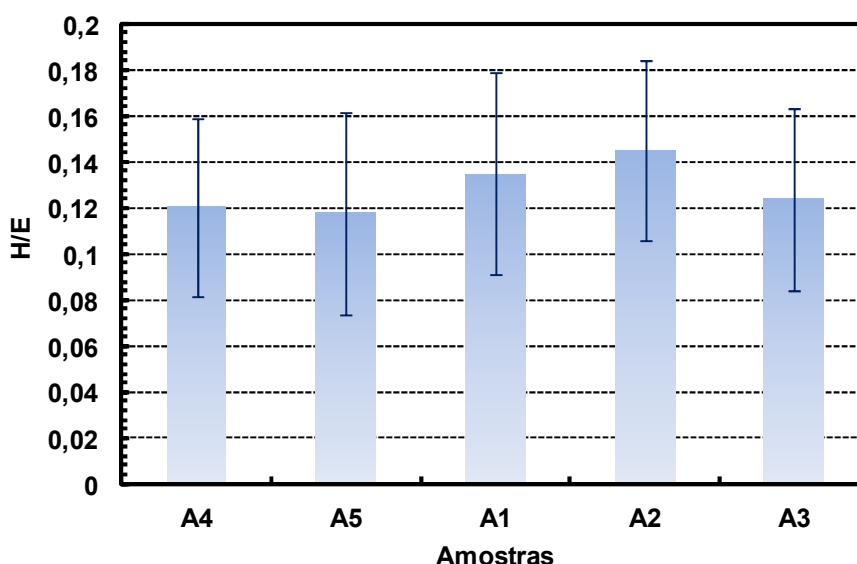


Figura 4.17 - Relação H/E obtida no ensaio de indentação instrumentada.

Musil et al. (2002) mostram que para uma curva de carregamento e descarregamento típica, diferentes valores de dureza podem ser obtidos para recuperações elásticas semelhantes. Logo, para uma mesma recuperação elástica, diferentes valores de resistência à deformação podem ser obtidos.

Os resultados aqui obtidos mostram que, para os modelos tratados, quanto mais duro o sistema, maior o módulo de elasticidade efetivo e maior a resistência à deformação plástica.

O raio do indentador esférico, aqui obtido, está diretamente ligado a essas propriedades discutidas anteriormente. O que explica a obtenção de um maior raio de indentador para a amostra A3, em que a resistência à deformação é menor e consequentemente a profundidade

máxima de indentação tende a aumentar, fato que torna necessário o uso de um indentador de maior raio.

As amostras A4 e A5, apesar de apresentarem maior resistência à deformação, conforme discutido acima, em relação às amostras A1 e A2, devido a menor espessura de revestimento um aumento do raio do indentador se faz necessário.

Deste modo, o raio do indentador esférico efetivo determinado depende diretamente da dureza, do módulo de elasticidade, da recuperação elástica e da espessura do revestimento.

Uma comparação é realizada entre os sistemas multicamadas em função dos módulos de elasticidade do DLC obtidos através da indentação instrumentada, do CrN obtidos no programa FilmDoctor® e do substrato, conforme mostrado na Fig. 4.18. Para efeito de comparação, uma média dos valores do módulo de elasticidade do CrN encontrados na literatura, também são apresentados (CUNHA, 2000; BARATA et al., 2001; AOUADI et al., 2001; MERCS et al., 2007; ZHANG et al., 2008; SHAH et al., 2010; LIN et al., 2011).

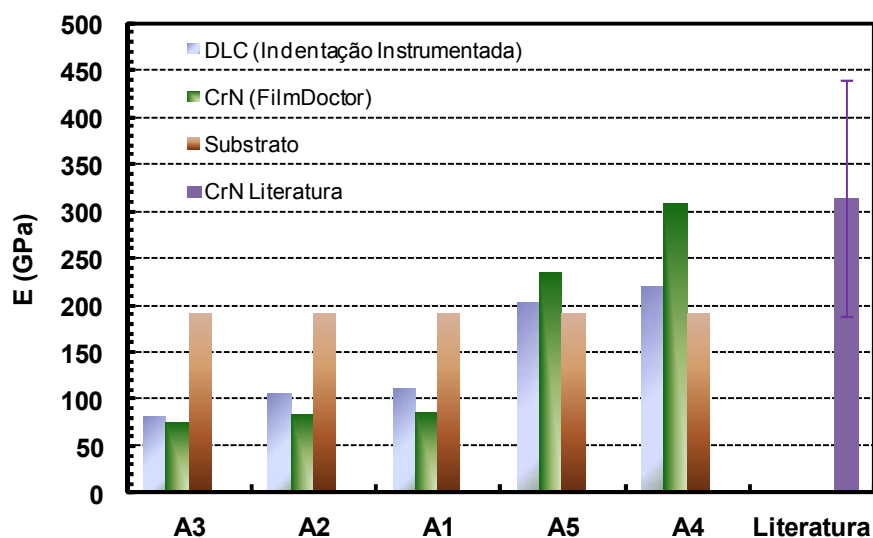


Figura 4.18 - Comparação entre os sistemas multicamadas.

Com esse resultado, é possível avaliar que os sistemas que mais se aproximam de uma estrutura ideal (conforme tratado na seção 4.1) são os sistemas representados pela família mais delgada. Os sistemas representados pela família mais espessa, todos, estão fora do considerado como estrutura ideal para obtenção de um bom desempenho mecânico.

4.4 Simulação da tensão cisalhante atuante na interface DLC/CrN

Na seção 3.5 foram determinados, através de experimentação, os valores críticos de tenacidade na interface DLC/CrN para os dois grupos de famílias. Aqui, as tensões críticas são determinadas analiticamente, utilizando-se estes valores críticos de tenacidade, e comparadas as tensões obtidas por simulação, utilizando o programa FilmDoctor®.

4.4.1 Materias e métodos

Para a simulação no programa FilmDoctor® foram utilizadas as mesmas cargas de 10, 20, 30, 50, 100, 200, 400, 1000 e 1500N utilizadas na parte experimental realizada na seção 3.5. E simulada uma indentação com um penetrador Rockwell C, adotando-se também um módulo de elasticidade de 1141 GPa e um coeficiente de Poisson de 0,07 para o penetrador de diamante. Para a determinação analítica da tensão crítica na interface usa-se os valores críticos de tenacidade na interface DLC/CrN obtidos na seção 3.5.

A interação das propriedades do material, como a tenacidade à fratura, com a tensão e com o tamanho da trinca controla as condições para a fratura em um componente. Para um dado comprimento de trinca a_c e para um material com tenacidade K_C , o valor crítico da tensão, σ_c , que pode ser aplicada é igual a:

$$\sigma_c = \frac{K_c}{\sqrt{\pi a_c}} \quad (4.6)$$

Assim, para um dado material e sob mesma temperatura e taxa de aplicação de carregamento, trincas mais longas têm um efeito mais severo na resistência do material do que trincas curtas.

O comprimento de trinca, a_c , é a diferença entre o raio médio da interface anular gerada na indentação e o raio médio da indentação. A tabela com esses valores é mostrada no ANEXO I.

4.4.2 Resultados e discussões

As Fig. 4.19, 4.20 e 4.21 mostram a comparação entre as tensões críticas obtidas experimentalmente e as tensões atuantes na interface obtidas na simulação.

O processo de deslocamento do filme de DLC na amostra A5 começa a ocorrer a partir de uma carga de 100 N, ou seja, uma tensão crítica é atingida entre as cargas de 50 e 100 N.

Esse fato é mostrado, fazendo a curva de tensão crítica experimental interceptar a curva de tensão crítica obtida na simulação, conforme mostra a Fig. 4.19.

Já as amostras A3 e A2 têm o processo de deslocamento iniciado a partir da carga de 20 N, ou seja, o deslocamento do DLC é notado para cargas menores que o caso anterior. Uma tensão crítica é atingida entre as cargas de 10 e 20 N (Fig. 4.20 e 4.21).

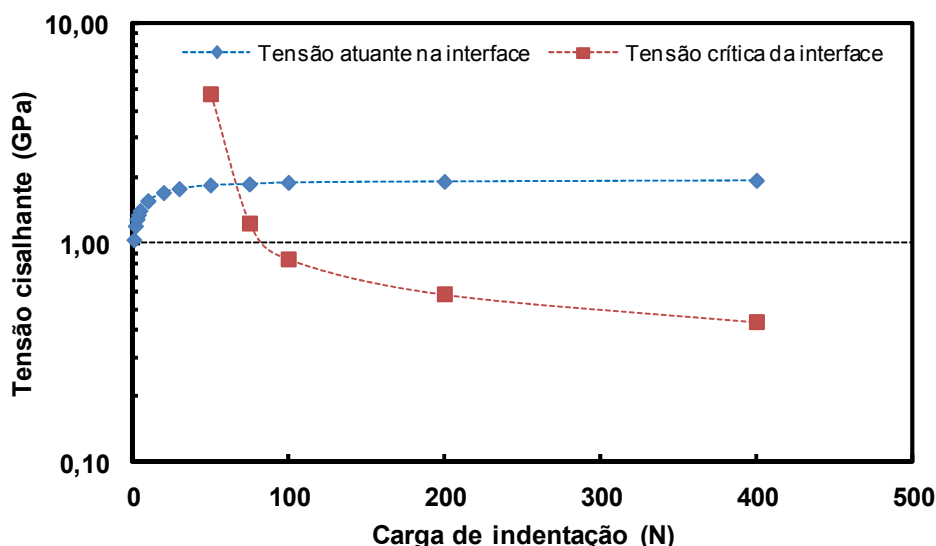


Figura 4.19 - Tensões críticas obtidas experimentalmente e tensões atuantes na interface obtidas na simulação, para a amostra A5.

Na simulação, verifica-se que as tensões geradas na interface são bem superiores às tensões críticas determinadas experimentalmente, o que leva a um processo mais rápido de deslocamento.

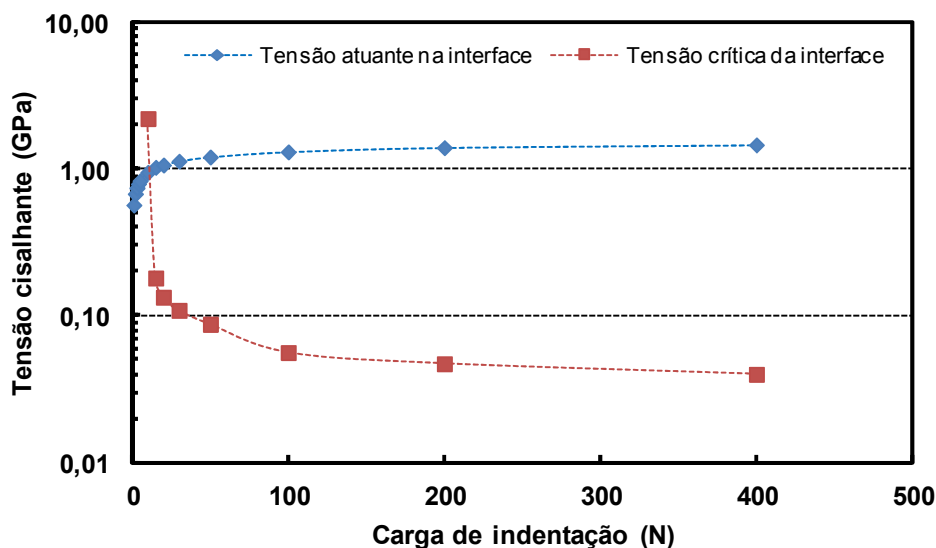


Figura 4.20 - Tensões críticas obtidas experimentalmente e tensões atuantes na interface obtidas na simulação, para a amostra A3.

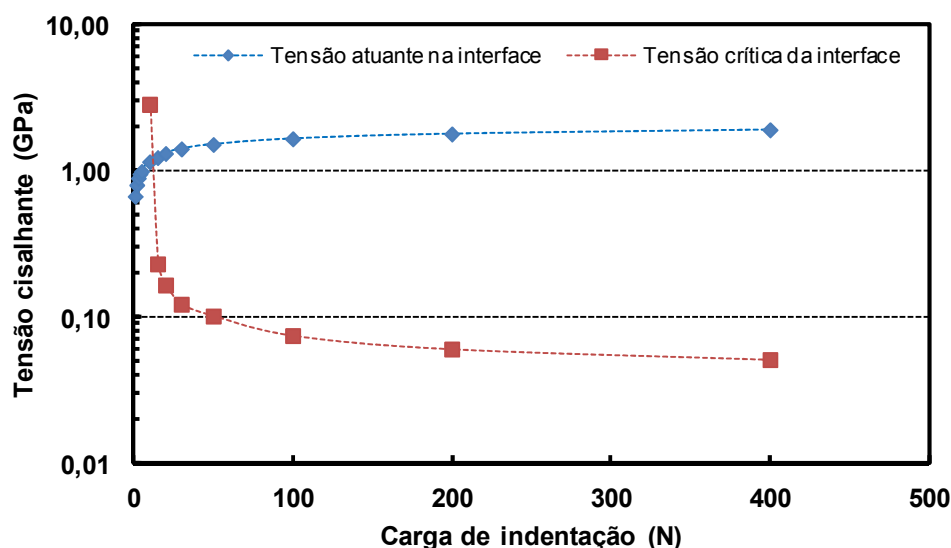


Figura 4.21 - Tensões críticas obtidas experimentalmente e tensões atuantes na interface obtidas na simulação, para a amostra A2.

Verifica-se nos resultados que, para a amostra A5 representante da família mais delgada, mesmo sujeita a maiores tensões cisalhantes, como mostrado na simulação, a sua tensão crítica, obtida por meio da experimentação, é superior às da família mais espessa. Isto leva a maior resistência da interface da família mais delgada.

Neste ensaio, a determinação do raio do deslocamento leva em conta a ocorrência do deslocamento da camada, logo, se este ocorre total ou parcialmente não é levado em conta durante o procedimento de cálculo. Assim pode ocorrer o caso de sistemas multicamadas possuírem a mesma resistência de interface tanto para deslocamentos totais como parciais. Aqui o deslocamento da camada na amostra A5 ocorre sempre parcialmente.

Por meio das simulações, uma estrutura ideal das camadas que compoem o revestimento multifuncional, em função das propriedades elásticas, foi determinada. Assim como avaliado o comportamento das tensões geradas nesse sistema multifuncional durante um carregamento. Dentre as famílias avaliadas, a família mais delgada é a que melhor representa um bom sistema de revestimento, em função de sua estrutura de camadas proposta, e, por meio da comparação entre as tensões geradas na interface DLC/CrN, com as tensões críticas obtidas experimentalmente, a família mais delgada apresenta maior resistência de interface.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES GERAIS

O ensaio de indentação instrumentada mostrou que a família mais delgada apresenta valores de dureza e de módulo de elasticidade, para o DLC, superiores aos apresentados pela família mais espessa, e essa diferença diminui à medida que se aumenta a profundidade de indentação.

No ensaio de aderência por riscamento, a família mais delgada apresenta maiores cargas críticas em relação a mais espessa. No ensaio de aderência Rockwell, o filme depositado nas amostras representadas pela família mais delgada apresenta boa aderência, enquanto as demais são deficientes em aderência. No ensaio de resistência da interface, a resistência da interface e a tenacidade à fratura são maiores para a família mais delgada e menores para a família mais espessa.

A espectroscopia Raman mostrou que não há diferenças significativas entre os espectros Raman, obtidos, para o filme de DLC das duas famílias.

A família mais delgada apresenta melhor desempenho, tanto para a análise da durabilidade quanto da taxa de desgaste.

Os parâmetros mecânicos dos revestimentos multifuncionais da família mais delgada melhor representam a estrutura proposta, na simulação, de um sistema ideal.

A determinação das tensões cisalhantes por simulação e a comparação entre a tensão crítica, obtida por meio da experimentação, evidencia a maior resistência de interface da família mais delgada.

Os resultados mostram que a espessura do revestimento tem um papel importante na origem das propriedades do revestimento. E estas variações advêm provavelmente de aspectos estruturais e morfológicos.

A metodologia abordada, utilizando-se a experimentação, as técnicas de caracterização de revestimentos, juntamente com uma ferramenta computacional que permite a modelagem e simulação de revestimentos multifuncionais, mostrou-se eficiente, e apresenta uma alternativa importante para o estudo do comportamento de revestimentos multifuncionais com potencial para aplicação em sistemas mecânicos de alta eficiência.

CAPÍTULO VI

6 PROJETOS FUTUROS

A presença de tensões residuais afeta consideravelmente o comportamento tribológico do sistema revestido.

No caso específico de sistemas revestidos obtidos por processo de deposição, essas tensões residuais são conhecidas como tensões intrínsecas, as quais surgem durante o processo de deposição do revestimento. A magnitude das tensões intrínsecas está associada à energia de impacto ou cinética das partículas que incidem sobre o filme em deposição.

Da mesma forma, o desempenho dos revestimentos multifuncionais é afetado pela existência de defeitos de material e inclusões.

A ferramenta computacional utilizada neste trabalho permite esta análise, contudo, para uma perfeita modelagem, os parâmetros de obtenção do sistema revestido devem ser muito bem conhecidos.

Sugere-se que estas situações sejam contempladas, visando ao aperfeiçoamento da metodologia aqui desenvolvida.

CAPÍTULO VII

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOUADI, S. M.; SCHULTZE, D. M.; ROHDE, S. L.; WONG, K. C.; MITCHELL, K. A. R. Growth and characterization of Cr₂N/CrN multilayer coatings, **Surface and Coatings Technology**, 140, p. 269-277, 2001.

ATKINSON, M. Further analysis of the size effect in indentation hardness tests of some metals, **Journal of Materials Research**, 10 (11), p. 2908-2915, 1995.

ATKINSON, M. Origin of the size effect in indentation of metals, **International Journal of Mechanical Sciences**, v. 33, p. 843-850, 1991.

BARATA, A.; CUNHA, L.; MOURA, C. Characterisation of chromium nitride films produced by PVD techniques, **Thin Solid Films**, 398 -399, p. 501-506, 2001.

BARTIER, O.; HERNOT, X.; MAUVOISIN, G. Theoretical and experimental analysis of contact radius for spherical indentation, **Mechanics of Materials**, v. 42, p. 640-656, 2010.

BELIN, M. Triboscopy: a new quantitative tool for microtribology, **Wear**, 168, p. 7-12, 1993.

BELIN, M.; LOPEZ, J.; MARTIN, J. M. Triboscopy, a quantitative tool for the study of the wear of a coated material, **Surface and Coatings Technology**, 70, p. 27-31, 1994.

BERG, G.; FRIEDRICH, C.; BROSZEIT, E.; BERGER, C. Development of chromium nitride coatings substituting titanium nitride, **Surface and Coatings Technology**, 86-87, p. 184-191, 1996.

BERTRAND, G.; SAVALL, C.; MEUNIER, C. Properties of reactively RF magnetron-sputtered chromium nitride coatings, **Surface and Coatings Technology**, 96, p. 323-329, 1997.

BOLSHAKOV, A.; OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Explanation for the shape of nanoindentation unloading curves based on finite element simulation, **Materials Research Society Symposium - Proceedings**, 356, p. 675-680, 1995.

BOLSHAKOV, A.; PHARR, G. M. Influences of pile up on the measurement of mechanical properties by load and depth-sensing indentation techniques. **Journal of Materials Research**, 13, 1049, 1998

BORESI, A. P.; CHONG, K. P. **Elasticity in engineering mechanics**, New York: Elsevier, 1987.

BORESI, A. P.; SCHMIDT, R. J.; SIDEBOTTOM, O. M. **Advanced mechanics of materials**, 5^a Edition, John Wiley & Sons, New York, USA, 1993.

BOZZI, A. C.; DE MELLO, J. D. B. Triboscopia: Princípios potencialidades da técnica e aplicação em ensaios de desgaste por deslizamento. In: 61º Congresso Anual da ABM, 2006, Rio de Janeiro - RJ. **Anais do 61º Congresso Anual da ABM**, p. 4010-4018.

BROOKES, C. A.; BROOKES, E. J. Diamond on perspective. A review of mechanical properties of natural diamond, **Diamond and Related Materials**. 1, p. 13-17, 1991.

BUDYNAS, R. G. **Advanced strength and applied stress analysis**, New York: McGraw-Hill Book, 1977.

BULL, S. J. Can scratch testing be used as a model for the abrasive wear of hard coatings, **Wear**, v. 233–235, p. 412-423, 1999.

BULL, S. J. Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test. **Tribology International**, v. 30, p. 491-498, 1997.

BULL, S. J. Failure modes in scratch adhesion testing, **Surface and Coat Technol**, v.50, p. 25-32, 1991.

BULL, S. J.; BERASETEGUI, E. G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing, **Tribology International**, v. 39, p. 99-114, 2006a.

BULL, S. J.; BERASETEGUI, E. G. Chapter 7 An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing, **Tribology and Interface Engineering Series**, v. 51, p.136–165, 2006b.

BULL, S. J.; BHAT, D. G; STAIA, M. H. Properties and performance of commercial TiCN coatings. Part 2: tribological performance, **Surface and Coatings Technology**, v. 163-164, p. 507-514, 2003.

- BULL, S. J.; JONES, A. M. Multilayer coatings for improved performance, **Surface and Coatings Technology**, v. 78, p.173-184, 1996.
- BULL, S. J.; RICKERBY, D. S. New developments in the modelling of the hardness and scratch adhesion of thin films, **Surface and Coat Technology**, v. 42, p. 149-164, 1990.
- BULL, S. J.; RICKERBY, D. S; MATTHEWS, A.; LEYLAND, A.; PACE, A. R.; VALLI, J. The use of scratch adhesion testing for the determination of interfacial adhesion, **Surface and Coat Technol**, v. 36, p. 503–517, 1988.
- BURNETT, P. J.; RICKERBY, D. S. The relationship between hardness and scratch adhesion, **Thin Solid Films**, 154, 403-416, 1987.
- BURNETT, P. J.; RICKERBY, D. S. The scratch adhesion test: an elastic-plastic indentation analysis, **Thin Solid Films**, v. 157, p. 233-254, 1988.
- CANNADAY, M.L.; POLYCARPOU, A.A. Tribology of unfilled and filled polymeric surfaces in refrigerant environment for compressor application, **Tribology Letters**, 19, p. 249-262, 2005.
- CASIRAGHI, C.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical Review B** 72, 085401, 2005.
- CASIRAGHI, C.; ROBERTSON, J.; FERRARI, A. C. Diamond-like carbon for data and beer storage, **Materials today**, v. 10, n. 1-2, 2007.
- CHABOCHE, J. L. A review of some plasticity and viscoplasticity constitutive theories, **International Journal of Plasticity**, v. 24, p. 1642-1693, 2008.
- CHALKER, P. R.; BUL, S. J.; RICKEERBY, D. S. A review of the methods for the evaluation of coating-substrate adhesion, **Materials Science and Engineering**, A 140, p. 583-592, 1991.
- CHANG, Z. K.; WAN, X. S.; PEI, Z. L.; GONG, J.; SUN, C. Microstructure and mechanical properties of CrN coating deposited by arc ion plating on Ti6Al4V substrate, **Surface and Coatings Technology**, 205, p. 4690-4696, 2011.
- CHEN, W.; LI, M.; ZHANG, T.; CHENG, Y. T.; CHENG, C. M. Influence of indenter tip roundness on hardness behavior in nanoindentation, **Materials Science and Engineering A**, 445-446, p. 323-327, 2007.

CHENG, C. M.; CHENG, Y. T. On the initial unloading slope in indentation of elastic-plastic solids by an indenter with an axisymmetric smooth profile, **Applied Physics Letters**, 71, 2623, 1997.

CHENG, Y. T.; CHENG, C. M. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements, **Materials Science and Engineering Reports: A Review Journal R44**, 91, 2004.

CHUDOBA, T.; SCHWARZER, N.; LINSS, V.; RICHTER, F. Determination of mechanical properties of graded coatings using nanoindentation, **Thin Solid Films** 469-470, 239-247, 2004.

CIULLI, E. et al. Rough contacts between actual engineering surfaces Part I. Simple models for roughness description, **Wear**, 264, 1105-1115, 2008.

CUNHA, L. A. C. G. **Estudo dos mecanismos de degradação em revestimentos PVD baseados em nitretos metálicos no processamento de materiais plásticos**, 2000, Tese de Doutorado, Universidade do Minho, Portugal.

CUNHA, L.; MOURA, C. Characteristics of silicon doped chromium nitride coatings produced by magnetron sputtering: the influence of processing parameters, **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 13, n. 7, p. 887-892, 2011.

DA SILVA, W. M.; DE MELLO, J. D. B. Using Parallel Scratches to Simulate Abrasive Wear, **Wear**, v. 267, p. 1987-1997, 2009.

DASCALESCU, D.; POLYCHRONOPOULOU, K.; POLYCARPOU, A.A. The significance of tribochemistry on the performance of PTFE-based coatings CO₂ refrigerant environment, **Surface and Coatings Technology**, v. 204, p. 319-329, 2009.

DE MELLO, J. D. B.; BINDER, R. A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates, **Tribology International**, 39, p. 769-773, 2006.

DE MELLO, J. D. B.; BINDER, R.; DEMAS, N. G.; POLYCARPOU, A. A. Effect of the actual environment present in hermetic compressors on the tribological behaviour of a Si-rich multifunctional DLC coating, **Wear**, v. 267, p. 907-915, 2009.

DE MELLO, J. D. B.; BINDER, R.; DEMAS, N. G.; POLYCARPOU, A. A. Tribological behaviour of a Si rich multifunctional DLC coating under real environments used in hermetical compressors, **2008 STLE Annual Meeting**, Cleveland, USA may 2008. 5p Disponível em CD.

DEMAS, N. G.; POLYCARPOU, A. A.; CONRY, T. F. Tribological Studies on Scuffing Due to the Influence of Carbon Dioxide Used as a Refrigerant in Compressors. Air Conditioning and Refrigeration Center. College of Engineering. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2003.

DOERNER, M. F.; NIX, W. D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments, **Journal of Materials Research**, v. 1, n. 4, p. 601, 1986.

DOLINKO, A. E.; KAUFMANN, G. H. Feasibility study of a digital speckle pattern interferometry and bending test combined technique to investigate coating adhesion, **Optics and Lasers in Engineering**, v. 46, p. 230-235, 2008.

DOLINKO, A. E.; KAUFMANN, G. H. Measurement of the local displacement field generated by a microindentation using digital speckle pattern interferometry and its application to investigate coating adhesion, **Optics and Lasers in Engineering**, 47, 527-531, 2009.

DONG, W. P.; SULLIVAN, P. J.; STOUT, K. J. Comprehensive study of parameters for characterizing three-dimensional surface topography I: Some inherent properties of parameter variation. **Wear**, 159, p. 161-171, 1992.

DONG, W. P.; SULLIVAN, P. J.; STOUT, K. J. Comprehensive study of parameters for characterizing three-dimensional surface topography II: Statistical properties of parameter variation. **Wear**, 167, p. 9-21, 1993.

DONG, W. P.; SULLIVAN, P. J.; STOUT, K. J. Comprehensive study of parameters for characterizing three-dimensional surface topography III: Parameters for characterizing amplitude and some functional properties. **Wear**, 178, p. 29-43, 1994.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings, **Surface and Coatings Technology**, 180-181, p. 76-84, 2004.

DRORY, M. D.; HUTCHINSON, J. W. Measurement of the Adhesion of a Brittle Film on a Ductile Substrate by Indentation, **Proceedings of the Royal Society of London**, A 452, p. 2319-2341, 1996.

DYRDA, K.; SAYER, M. Critical loads and effective frictional force measurements in the industrial scratch testing of TiN on M2 tool steel, **Thin Solid Films**, v. 355-356, p. 277-283, 1999.

EFUNDA – Engineering Fundamentals. Carbon steel AISI 1020. Disponível em: <www.efunda.com/materials>. Acesso em: 18 maio 2012.

ERDEMIR, A.; DONNET, C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects, **Journal of Physics D: Applied Physics**, 39, 311-327, 2006.

ERDEMIR, A.; ERYILMAZ, O. L.; FENSKE, G. Synthesis of diamond-like carbon films with superlow friction and wear properties, **J. Vacuum Sci. Technol.** 18, p. 1987-1992, 2000a.

ERDEMIR, A.; ERYILMAZ, O. L.; NILUFER, I. B.; FENSKE, G. Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films, **Diamond and Related Materials**. 9, p. 632-637, 2000b.

ERDEMIR, A.; FENSKE, G. R. Clean and Cost-Effective Dry Boundary Lubricants for Aluminum Forming, **SAE International Congress and Exposition**, Detroit, MI, 1998.

FARIA, L. I. L. **Prospecção Tecnológica em Materiais: Aumento da Eficiência do Tratamento Bibliométrico. Aplicação na Análise de Tratamentos de Superfície Resistentes ao Desgaste**, 2001, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, **Physical Review B**, v. 61, n. 20, 2000.

FilmDoctor[®], SIO, Saxonian Institute of Surface Mechanics www.siomec.de.

FISCHER-CRIPPS, A. C.; LAWN, B. R. Indentation stress-strain curves for “quasi-ductile” ceramics, **Acta Materialia**, v. 44, n. 2, p. 519-527, 1996.

FRANCO, A. R.; PINTAÚDE, G.; SINATORA, A.; PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P. The Use of a Vickers Indenter in Depth Sensing Indentation for Measuring Elastic Modulus and Vickers Hardness, **Materials Research**, v. 7, n. 3, p. 483-491, 2004.

FRIDRICI, V.; FOUVRY, S.; KAPSA, P.; PERRUCHAU, P. Impact of contact size and geometry on the lifetime of a solid lubricant, **Wear**, 255, p. 875-882, 2003.

GAO, Y. F.; XU, H. T.; OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Effective elastic modulus of film-on-substrate systems under normal and tangential contact, **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 56, p. 402-416, 2008.

GIANNAKOPOULOS, A. E.; SURESH, S. Determination of elastoplastic properties by instrumented sharp indentation, **Scripta Materialia**, v. 40, n. 10, p. 1191-1198, 1999.

GONZÁLEZ, V. B.; STEFANOPOULOS, N.; DEGUILHEN, F. Friction monitored scratch adhesion testing, **Surface and Coatings Technology**, v. 74-75, p. 884-889, 1995.

GRILL, A. Diamond-like Carbon Coatings as Biocompatible Materials - an Overview, **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 166-170, 2003.

GRILL, A. Diamond-like carbon: State of the Art, **Diamond and Related Materials**, v. 8, p. 428-434, 1999.

HAN, S. M.; SAHA, R.; NIX, W. D. Determining hardness of thin films in elastically mismatched film-on-substrate systems using nanoindentation, **Acta Materialia**, v. 54, p. 1571-1581, 2006.

HAN, S. M.; SHAH, R.; BANERJEE, R.; VISWANATHAN, G. B.; CLEMENS, B. M.; NIX, W. D. Combinatorial studies of mechanical properties of Ti–Al thin films using nanoindentation, **Acta Materialia** 53, p. 2059-2067, 2005.

HAY, J. C.; BOLSHAKOV, A.; PHARR, G. M. A critical examination of the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data, **Journal of Materials Research**, v. 14, n. 6, p. 2296, 1999.

HEINKE, W.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; BERG, G.; FRIEDRICH, C.; BROSZEIT, E. Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests, **Thin Solid Films**, 270, p. 431-438, 1995.

HINTERMANN, H. E. Adhesion, friction and wear of thin hard coatings, **Wear**, 100:381-97, 1984.

HOGMARK, S. Surface engineering – what are the gains?, Key note speaker, Workshop of the European Virtual Tribology Institute: Challenges in surface engineering, Gant, Belgium - 20 October 2004.

HOGMARK, S.; JACOBSON, S.; LARSSON, M. Design and evaluation of tribological coatings, **Wear**, 246, p. 20-33, 2000.

HONES, P.; SANJINES, R.; LEVY, F. Characterization of sputter-deposited chromium nitride thin films for hard coatings, **Surface and Coatings Technology**, 91-95, p. 398-402, 1997.

HUANG, Y.; ZHANG, F.; HWANG, K. C.; NIX, W. D.; PHARR, G. M.; FENG, G. A. Model of size effects in nano-indentation, **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 54, n. 8, p. 1668–1686, 2006.

JÄGER, I. L. Comment on: “Effects of the substrate on the determination of thin films mechanical properties by nanoindentation” by Saha and Nix [Acta Mater 2002;50:23], **Scripta Materialia** 47 , p. 429-432, 2002.

JANA, S.; RAMAMURTY, U.; CHATTOPADHYAY, K.; KAWAMURA, Y. Subsurface deformation during Vickers indentation of bulk metallic glasses, **Materials Science and Engineering A** 375–377, p. 1191–1195, 2004.

JOHNSON, K. L. **Contact mechanics**, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1985.

JORGE, R. M. N.; DINIS, L. M. J. S. **Teoria da Plasticidade**, Universidade do Porto, 2005.

KARASUDHI, P. **Foundations of Solid Mechanics**, Kluwer Academic Publishers, 1991.

KE, A.; LANHONG, D. Numerical study of pile-up in bulk metallic glass during spherical indentation, **Science in China Series G: Physics, Mechanics & Astronomy**, v. 51, n. 4, p. 379-386, 2008.

KORSUNSKY, A. M.; MCGURK, M. R.; BULL, S. J.; PAGE, T. F. On the hardness of coated systems, **Surface and Coating Technology**, 99, p. 171-183, 1998.

KURUPPU, M. L.; NEGREA, G.; IVANOV, I. P.; ROHDE, S. L. Monolithic and multilayer Cr/CrN, Cr/Cr₂N, and Cr₂N/CrN coatings on hard and soft substrates, **Journal of Vacuum Science and Technology**, A 16(3), p. 1949-1955, 1998.

LA BARBERA-SOSA, J. G.; SANTANA, Y. Y.; MORENO, E.; CUADRADO, N.; CARO, J.; RENAULT, P. O.; LE BOURHIS, E.; STAIA, M. H.; PUCHI-CABRERA, E. S. Effect of spraying distance on the microstructure and mechanical properties of a Colmonoy 88 alloy deposited by HVOF thermal spraying, **Surface and Coatings Technology**, 2010.

LANSDOWN, A. R. **Lubrication and Lubricant Selection**, 3 ed. in: Tribology in Practice Series, NEALE, M. J.; POLAK, T. A.; PRIEST, M. Professional Engineering Publishing Limited, London and Bury St Edmunds, 2004.

LEE, W. B.; CHEN, Y. P. Simulation of micro-indentation hardness of FCC single crystals by mechanism-based strain gradient crystal plasticity, **International Journal of Plasticity**, p. 1-14, 2010.

LEE, Y. H.; HAHN, J. H.; NAHM, S. H.; JANG, J. I.; KWON, D. Investigations on indentation size effects using a pile-up corrected hardness, **Journal of Physics D: Applied Physics**, 41, 074027 (5p), 2008.

LEE, Y. Z.; OH, S. D. Friction and wear of the rotary compressor vane–roller surfaces for several sliding conditions, **Wear**, 255, p. 1168-1173, 2003.

LI, M.; CHEN, W.; CHENG, Y. T.; CHENG, C. M. Influence of contact geometry on hardness behavior in nano-indentation, **Vacuum**, 84, p. 315-320, 2010.

- LIN, J.; SPROUL, W. D.; MOORE, J. J.; LEE, S.; MYERS, S. High rate deposition of thick CrN and Cr₂N coatings using modulated pulse power (MPP) magnetron sputtering, **Surface & Coatings Technology**, 205, p. 3226-3234, 2011.
- LIU, Z.; GAO, W. Electroless nickel plating on AZ91 Mg alloy substrate, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 5087-5093, 2006.
- LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, 98-103, 2005.
- MA, D. J.; ZHANG, T. H.; ONG, C. W. Evaluation of the effectiveness of representative methods for determining Young's modulus and hardness from instrumented indentation data, **Journal of Materials Research**, 21, 225, 2006.
- MA, K. J.; BLOYCE, A.; BELL, T. Examination of mechanical properties and failure mechanisms of TiN and Ti-TiN multilayer coatings, **Surface and Coat Technology**, v. 76-77, p. 297, 1995.
- MA, Q.; CLARKE, D. R. Size dependent hardness of silver single crystals, **Journal of Materials Research**, 10 (4), p. 853-863, 1995.
- MANEIRO, M. A. G.; RODRÍGUEZ, J. A new consideration on spherical depth sensing indentation, **Materials Letters**, v. 62, p. 69-72, 2008.
- MCELHANEY, K. W.; VLASSAK, J. J.; NIX, W. D. Determination of indenter tip geometry and indentation contact area for depth-sensing indentation experiments, **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 5, p. 1300, 1998.
- MERCS, D.; BRIOIS, P.; DEMANGE, V. LAMY, S. CODDET, C. Influence of the addition of silicon on the structure and properties of chromium nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering assisted by RF plasmas, **Surface and Coatings Technology**, 201, p. 6970-6976, 2007.
- MIKOWSKI, A. **Propriedades nanomecânicas e processos de fratura de materiais lamelares**, 2008, Tese de Doutorado, UFPR.
- MIYOSHI, K. Structures and mechanical properties of natural and synthetic diamonds, **Diamond Films Technol.** 8, p. 153-172, 1995.
- MOHAN, N. K.; RASTOGI, P. K. Recent developments in interferometry for microsystems metrology, **Optics and Lasers in Engineering**, v. 47, n. 2, p. 199-202, 2009.

MUSIL, J.; KUNC, F.; ZEMAN, H.; POLÁKOVÁ, H. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings, **Surface and Coatings Technology** 154, p. 304-313, 2002.

NA, B. C.; CHUN, K. J.; HAN, D. C. A tribological study of refrigeration oils under HFC-134a environment, **Tribology International**, v. 30, n. 9, p. 707-716, 1997.

NAKAHIGASHI, T.; TANAKA, Y.; MIYAKE, K.; OOHARA, H. Properties of flexible DLC film deposited by amplitude modulated RF P-CVD, **Tribology International**, 37, 907-912, 2004.

NASCIMENTO, F. C.; LEPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E. Utilização da Técnica da Nanoindentação para Caracterização de Propriedades Mecânicas em Regiões próximas à Superfície, **XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**. Hotel Glória - Caxambu- Minas Gerais, 06-1998.

NASCIMENTO, F. C.; LEPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E.; ASSMANN, A.; DA SILVA, S. L. R.; SIQUEIRA, C. J. M.; CHINELATTO, A. L. Structural, mechanical, and tribological properties of AISI 304 and AISI 316L steels submitted to nitrogen-carbon glow discharge, **Journal of Materials Science**, 44:1045-1053, 2009.

NIX, W. D.; GAO, H. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity, **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 46, n. 3, p. 411-425, 1998.

NOVINROOZ, A. J.; SEYEDI, H. Effect of nitrogen flow rate on properties of CrN films Prepared by HCD-gun, **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 17, p. 189-192, 2006.

OGURI, K.; ARAI, T. Tribological properties and characterization of diamond-like carbon coatings with silicon prepared by plasma-assisted chemical deposition, **Surface and Coat Technology**, 47, p. 710-721, 1991.

OLIVER, W. C. Alternative technique for analyzing instrumented indentation data, **Journal of Materials Science**, v. 16, n. 11, p. 3202, 2001.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 6, p. 1564, 1992.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Review: measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation. Advances in understanding and refinements to methodology, **Journal of Materials Research**, 19, p. 3-20, 2004.

OLLENDORF, H.; SCHNEIDER, D. A comparative study of adhesion test methods for hard coatings, **Surface and Coatings Technology**, 113, p. 86-102, 1999.

PERRY, A. J. Scratch adhesion testing of hard coatings. **Thin Solid Films**, v. 107, p. 167-80, 1983.

PERRY, A. J. The adhesion of chemically vapour deposited hard coatings to steel-the scratch test, **Thin Solid Films**, v. 78, p. 77-93, 1981.

PHARR, G. M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation, **Materials Science and Engineering**, A253, p. 151-159, 1998.

PHARR, G. M.; BOLSHAKOV, A. Understanding nanoindentation unloading curves, **Journal of Materials Research**, v. 17, n. 10, 2002.

PHARR, G. M.; OLIVER, W. C.; BROTZEN, F. R. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation, **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 3, p. 613, 1992

POOLE, W. J.; ASHBY, M. F.; FLECK, N. A. Micro-hardness tests on annealed and work-hardened copper polycrystals, **Scripta Materialia**, v. 34, p. 559-564, 1996.

PUGLIESE, G.; TAVARES, S. M. O.; CIULLI, E.; FERREIRA, L. A. Rough contacts between actual engineering surfaces Part II. Contact mechanics, **Wear**, 264, 1116-1128, 2008.

PULKER, H. K.; PERRY, A. J.; BERGER, R. Adhesion, **Surface Technology**, v. 14, p. 25-39, 1981.

RABIEI, A.; MUMM, D. R.; HUTCHINSON, J. W.; SCHWEINFEST, R.; RUHLE, M.; EVANS, A. G. Microstructure, deformation and cracking characteristics of thermal spray ferrous coatings, **Materials Science and Engineering**, A269, p. 152-165, 1999.

ROBERTSON, J. Diamond like amorphous carbon, **Material Science and Engineering R** 37, p. 29-281, 2002.

ROBERTSON, J. Improving the Properties of Diamond-like Carbon, **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 79-84, 2003.

SAFARI, S.; HADFIELD, M. Wear behaviour of the piston/gudgeon pin in a hermetic compressor with replacement CFC refrigerants, **Wear**, 219, p. 8-15, 1998.

SAHIN, O.; UZUN, O.; KOLEMEN, U.; DUZGUN, B.; UCAR, N. Indentation Size Effect and Microhardness Study of β -Sn Single Crystals, **Chin. Phys. Lett.**, v. 22, n. 12, p. 3137-3140, 2005.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**, 2^a Ed., São Paulo, Ed. UNESP, 2008.

SANJINEÂS, R.; HONES, P.; LEÂVY, F. Hexagonal nitride coatings: electronic and mechanical properties of V₂N, Cr₂N and d-MoN, **Thin Solid Films**, 332, p. 225-229, 1998.

SANTOS, A. P. M. **Desenvolvimento e aplicação de processos com plasmas de alta densidade para a deposição de filmes de carbono**, 2005, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da USP.

SANTOS, L. V. **Estudos das características tribológicas de filmes de DLC para aplicações em sistema de lubrificação seca**, 2004, Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico da Aeronáutica.

SARIIBRAHIMOGLU, K.; KIZIL, H.; AKSIT, M.F.; EFEUGLU, I.; KERPICCI, H. Effect of R600a on tribological behavior of sintered steel under starved lubrication, **Tribology International** 43, p. 1054-1058, 2010.

SCHWARZER, N. **About the characterization of ultra thin coatings via nanoindenter**, publication of the Saxonian Institute of Surface Mechanics, online at www.siomec.de/doc/2007a.

SCHWARZER, N. An Extension of the Oliver and Pharr Method to Ultra-Thin Structures, Coatings, Functionally Graded Coatings and Multilayer Systems, online archives of the **Saxonian Institute of Surface Mechanics**, www.siomec.de/pub/2007b.

SCHWARZER, N. Analysing nanoindentation unloading curves using Pharr's concept of the effective indenter shape, **Thin Solid Films**, 494, p. 168-172, 2006a.

SCHWARZER, N. Arbitrary Load Distribution on a Layered Half Space, **ASME J. Tribol.** 122, 672, 2000a.

SCHWARZER, N. Coating design due to analytical modelling of mechanical contact problems on multilayer systems, **Surface and Coatings Technology**, 133-134, p. 397-402, 2000b.

SCHWARZER, N. Determining intrinsic stresses in layered materials via nanoindentation - the question of in principle feasibility, online archive of the **Technical University of Chemnitz**: <http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2006c>.

- SCHWARZER, N. Elastic Surface Deformation due to Indenters with Arbitrary symmetry of revolution, **Journal of Physics D: Applied Physics**, 37, 2761-2772, 2004.
- SCHWARZER, N. Intrinsic stresses – Their influence on the yield strength and their measurement via nanoindentation, online archives of the **Saxonian Institute of Surface Mechanics**, www.siomec.de/pubs/2007c.
- SCHWARZER, N. The extended Hertzian Approach for lateral loading, online archive of the **Technical University of Chemnitz**: <http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2006d>.
- SCHWARZER, N. The extended Hertzian theory and its uses in analyzing indentation experiments, **Philosophical Magazine**, v. 86, n. 33-35, 2006b.
- SCHWARZER, N.; CHUDоба, T.; PHARR, G. M. On the evaluation of stresses for coated materials during nanoindentation with sharp indenters, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, 4220-4226, 2006a.
- SCHWARZER, N.; CHUDоба, T.; RICHTER, F. Investigation of ultra thin coatings using Nanoindentation, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, 5566-5580, 2006b.
- SCHWARZER, N.; FUCHS, M. Comprehensive analysis of thin film nanoindentation data via internetportal-A principal feasibility study, **Thin Solid Films** 515, 1080-1086, 2006.
- SCHWARZER, N.; GEIDEL, L. Automated analysing of thin film nanoindentation data using the concept of the effectively shaped indenter, **Surface & Coatings Technology** 201, 4377-4383, 2006.
- SCHWARZER, N.; PHARR, G. M. On the evaluation of stresses during nanoindentation with sharp indenters, **Thin Solid Films**, v. 469-470, 194-200, 2004.
- SHAH, H. N.; JAYAGANTHAN, R.; KAUR, D.; CHANDRA, R. Influence of sputtering parameters and nitrogen on the microstructure of chromium nitride thin films deposited on steel substrate by direct-current reactive magnetron sputtering, **Thin Solid Films**, 518, p. 5762–5768, 2010.
- SHEIRETOV, T.; GLABBEEK, W. V.; CUSANO, C. Simulative friction and wear study of retrofitted swash plate and rolling piston compressors, **International Journal of Refrigeration**, v. 18, n. 5, p. 330-335. 1995.
- SHU, S.; LU, J.; LI, D. A systematic study of the validation of Oliver and Pharr's method, **Journal of Materials Research**, 22, p. 3385-3396, 2007.

SILVA, J. C.; SILVA, A. C. G. C. Análise Teórica-Experimental de Sistemas de Refrigeração Operando com os Hidrocarbonetos (R-600a e R-290), **IX Congresso Nacional de Engenharia Mecânica e Industrial**, Campo Grande – MS, 2009.

SNEDDON, I.N., The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, **International Journal of Engineering Science**, v. 3, p. 47, 1965.

SOLZAK, T. A.; POLYCARPOU, A. A. Tribology of Protective Hard Coatings for Oil-Less Compressors. Air Conditioning and Refrigeration Center. College of Engineering. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2006a.

SOLZAK, T. A.; POLYCARPOU, A. A. Tribology of WC/C coatings for use in oil-less piston-type compressors, **Surf. Coat. Technol.** 201, p. 4260-4265, 2006b.

STEINMANN, P. A.; HINTERMANN, H. E. A review of the mechanical tests for assessment of thin-film adhesion, **J. Vac. Sci. Technol.** A 7 (3), p. 2267-2272, 1989.

STELMASHENKO, N. A., WALLS, M. G., BROWN, L. M. AND MILMAN, Y. V. Microindentation on W and Mo oriented single crystals: an STM study. **Acta Metallurgica et Materialia** 41, p. 2855-2865, 1993.

STOUT, K. J. **Developments of methods for the characterization of roughness in three dimensions**, Penton Press, London, 2000.

STRAFFORD, K. N.; SUBRAMANIAN, C.; WILKES, T. P. Properties and characteristics of advanced tribological surface coatings and the assessment of quality-for performance for enhanced manufacturing efficiency, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 38, p. 431-448, 1993.

SUNG, H.C. Tribological characteristics of various surface coatings for rotary compressor vane, **Wear** 221, p. 77–85, 1998.

TAVARES, C. J. M. **Produção e caracterização de revestimentos nanoestruturados em multicamadas de TiAlN/Mo**, 2002, Tese de Doutorado, Universidade do Minho, Portugal.

TIMOSHENKO, S.; GOODIER, J. N. **Theory of elasticity**, McGraw-Hill, New York, 1951.

TRICOTEAUX, A.; DUARTE, G.; CHICOT, D.; LE BOURHIS, E.; BEMPORAD, E.; LESAGE, J. Depth-sensing indentation modeling for determination of Elastic modulus of thin films, **Mechanics of Materials**, v. 42, p. 166-174, 2010.

- TVERGAARD, V.; HUTCHINSON, J. W. The influence of plasticity on mixed mode interface toughness, **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 41, p. 1119-1135, 1993.
- VALLETI, K.; JYOTHIRMAYI, A.; RAMAKRISHNA, M.; JOSHI, S. V. Influence of substrate temperature and bias voltage on properties of chromium nitride thin films deposited by cylindrical cathodic arc deposition, **Journal of Vacuum Science and Technology**, A 29 (5), 2011.
- VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, **Journal of Materials Processing Technology**, 143-144, 481-485, 2003.
- VOLINSKY, A. A.; MOODY, N. R.; GERBERICH, W. W. Interfacial toughness measurements for thin films on substrates, **Acta Materialia**, v.50, p. 441-466, 2002.
- WHITEHOUSE, D. J. The parameter rash - is there a cure? **Wear**, v.83, p. 75-78, 1982.
- WRIGHT, W. J.; SAHA, R.; NIX, W. D. Deformation Mechanisms of the Zr₄₀Ti₁₄Ni₁₀Cu₁₂Be₂₄ Bulk Metallic Glass, **Materials transactions**, 42, p. 642–649, 2001.
- XIE, Y.; HAWTHORNE, H. M. A model for compressive coating stresses in the scratch adhesion test, **Surface and Coatings Technology**, v. 141, p. 15–25, 2001.
- XIE, Y.; HAWTHORNE, H. M. Effect of contact geometry on the failure modes of thin coatings in the scratch adhesion test, **Surface and Coatings Technology**, v. 155, p. 121–129, 2002.
- XIE, Y.; HAWTHORNE, H. M. Measuring the adhesion of sol–gel derived coatings to a ductile substrate by an indentation-based method, **Surface and Coatings Technology**, 172, 42-50, 2003.
- XIE, Y.; ZHANG, X.; ROBERTSON, M.; MARIC, R.; GHOSH, D. Measurement of the interface adhesion of solid oxide fuel cells by indentation, **Journal of Power Sources**, 162, 436–443, 2006.
- XU, H. T.; PHARR, G. M. An improved relation for the effective elastic compliance of a film/substrate system during indentation by a flat cylindrical punch, **Scripta Materialia**, v. 55, p. 315-318, 2006.
- XU, Z. H.; LI, X. Effects of indenter geometry and material properties on the correction factor of Sneddon's relationship for nanoindentation of elastic and elastic–plastic materials, **Acta Materialia**, v. 56, p. 1399-1405, 2008.

YUEGUANG, W.; XUEZHENG, W.; MANHONG, Z.; CHE-MIN, C.; YILONG, B. Size effect and geometrical effect of solids in micro-indentation test, **Acta Mechanica Sinica** (english series), v.19, n. 1, p. 59-70. 2003.

ZAIDI, H., DJAMAI, A., CHIN, K. J., MATHIA, T. Characterisation of DLC coating adherence by scratch testing, **Tribology International**, 39, p. 124-128, 2006.

ZHANG, Z. G.; RAPAUD, O.; BONASSO, N.; MERCS, D.; DONG, C.; CODDET, C. Control of microstructures and properties of dc magnetron sputtering deposited chromium nitride films, **Vacuum**, 82, p. 501-509, 2008.

ZHAO, Z. B.; REK, Z. U.; YALISOVE, S. M.; BILELLO, J. C. Nanostructured chromium nitride films with a valley of residual stress, **Thin Solid Films**, 472, p. 96-104, 2005.

ZHOU, X. Y.; JIANG, Z. D.; WANG, H. R.; ZHU, Q. A Method to extract the intrinsic mechanical properties of soft metallic thin films based on nanoindentation continuous stiffness measurement technique, **Journal of Physics: Conference Series**, v. 48 p. 1096-1101, 2006.

ZHOU, X.; JIANG, Z.; WANG, H.; YU, R. Investigation on methods for dealing with pile-up errors in evaluating the mechanical properties of thin metal films at sub-micron scale on hard substrates by nanoindentation technique, **Materials Science and Engineering: A**, v. 488, p. 318-332, 2008.

ANEXO I – PARÂMETROS DA INDENTAÇÃO E DA INTERFACE ANULAR GERADA NA INDENTAÇÃO

No ensaio foram utilizadas três amostras do sistema de multicamadas (CrN-Si-DLC depositada num substrato de aço 1020), especificamente as amostras A3 e A5 e A2. Foram feitas três indentações para cargas de 10, 20, 30, 50, 100, 200, 400, 1000 e 1500N.

A Tab. AI.1 apresenta os valores médios dos raios da indentação e dos raios da interface anular gerada na indentação.

Tabela AI.1 - Valores medidos dos raios da indentação e dos raios das áreas deslocadas.

Amostras	Carga de Indentação N	Raio médio da indentação a μm	Raio médio da interface anular R μm
A3	10	$46,08 \pm 0,71$	-
	20	$65,51 \pm 0,74$	$92,90 \pm 3,17$
	30	$81,29 \pm 0,78$	$122,64 \pm 6,64$
	50	$105,52 \pm 3,74$	$169,35 \pm 11,57$
	100	$134,52 \pm 2,00$	$289,62 \pm 4,25$
	200	$197,76 \pm 4,02$	$417,81 \pm 7,88$
	400	$285,18 \pm 2,78$	$591,85 \pm 7,73$
	1000	$441,77 \pm 4,56$	$947,03 \pm 14,05$
	1500	$542,71 \pm 10,57$	$1153,68 \pm 15,32$
A5	10	$43,93 \pm 0,09$	-
	20	$62,55 \pm 2,74$	-
	30	$74,63 \pm 1,22$	-
	50	$95,85 \pm 1,55$	-
	100	$138,79 \pm 1,38$	$170,55 \pm 5,14$
	200	$190,58 \pm 3,07$	$256,87 \pm 14,95$
	400	$279,47 \pm 6,71$	$397,81 \pm 19,38$
	1000	$447,53 \pm 4,37$	$656,27 \pm 10,64$
	1500	$511,85 \pm 23,90$	$748,06 \pm 32,50$
A2	10	$45,36 \pm 0,54$	-
	20	$64,32 \pm 0,98$	$93,33 \pm 0,30$
	30	$79,20 \pm 2,90$	$132,62 \pm 7,00$
	50	$96,19 \pm 2,03$	$173,05 \pm 14,49$
	100	$137,90 \pm 2,72$	$280,53 \pm 7,36$
	200	$194,79 \pm 1,12$	$412,83 \pm 5,66$
	400	$287,93 \pm 8,36$	$590,92 \pm 11,46$
	1000	$443,61 \pm 4,86$	$921,18 \pm 15,76$
	1500	$562,10 \pm 6,37$	$1164,91 \pm 3,25$

ANEXO II – PARÂMETROS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN

Nos espectros obtidos na espectroscopia Raman os parâmetros observados foram: intensidade de pico, razão entre intensidades, posição do pico, largura média a meia altura e inclinação de linha de base. A partir destes valores foram obtidos: o percentual de hidrogênio (%H), as intensidades dos picos D e G (I_D , I_G) a razão I_D/I_G , a posição dos picos D e G (pos-G, pos-D) e a largura média a meia altura das bandas D e G (FWHM-D, FWHM-G). A Tab. AII.1 apresenta esses valores.

Tabela AII.1 - Resultados obtidos na espectroscopia Raman.

Amostra	pos - D	pos-G	I_D	I_G	m	I_D/I_G	%H	FWHM-D	FWHM-G
A1-borda	1381,37	1554,03	2024,76	3260,73	0,40	0,62	23,15	335,17	154,61
A1-meio	1387,64	1560,42	2266,37	3011,38	0,38	0,75	23,36	341,05	139,91
A1-centro	1387,95	1561,15	2236,00	2962,52	0,36	0,75	23,05	341,62	139,20
A2- borda	1 368,09	1 546,86	2 564,74	5 123,73	0,57	0,50	22,46	329,25	174,90
A2- meio	1 374,62	1 549,39	2 837,70	5 141,18	0,57	0,55	22,47	333,23	166,84
A2- centro	1 373,21	1 548,60	2 888,91	5 268,81	0,66	0,55	23,30	332,15	167,51
A3-borda	1370,76	1547,03	1956,72	3876,95	0,42	0,50	22,26	329,02	172,38
A3-meio	1370,56	1548,05	1961,37	3811,04	0,40	0,51	22,12	329,97	172,24
A3-centro	1370,45	1547,52	1935,03	3815,98	0,40	0,50	21,97	330,77	172,69
A4- borda	1 386,06	1 558,50	2 594,80	4 162,28	0,36	0,62	20,64	332,52	167,21
A4- meio	1 386,15	1 558,18	2 711,88	4 377,07	0,35	0,62	20,18	334,06	167,02
A4- centro	1 385,37	1 558,67	2 545,98	4 150,87	0,33	0,61	19,97	332,25	167,89
A5- borda	1 384,59	1 557,63	2 815,63	4 588,97	0,42	0,61	21,07	332,98	167,45
A5- meio	1 385,71	1 558,07	2 825,19	4 548,82	0,39	0,62	20,64	333,38	166,81
A5- centro	1 385,66	1 558,38	2 485,87	4 083,51	0,43	0,61	22,07	330,17	167,30