

UMA APLICAÇÃO DE AJUSTE DE CURVA A UM PROBLEMA DE NANOCIÊNCIA

PEDRO BASTOS COSTA¹

A. C. DE CASTRO BARBOSA²

Resumo

Com o desenvolvimento das técnicas de medição e os aprimoramentos nos equipamentos utilizados para caracterização de materiais em escalas nanométricas, é de extrema importância a garantia na qualidade dos resultados desse tipo de ensaio. A utilização dos métodos conhecidos como EPI (Ensaio por Penetração Instrumentada) demanda estudos de forma a minimizar erros ou possíveis problemas que possam influenciar diretamente os resultados dos ensaios. Este trabalho tem por objetivo mostrar uma nova metodologia para minimizar a influência de uma dessas possíveis fontes de erro – a determinação da geometria dos penetradores em faixas de penetração menores que 200 nm –, através da aplicação de ajuste de curvas que melhor descrevam a geometria dos penetradores.

1. Introdução

Dureza é a grandeza utilizada para medir a resistência à penetração ou a resistência à deformação de um material. A necessidade de se medir ou determinar a dureza de um material está ligada ao grande desenvolvimento ocorrido na área das ciências dos materiais e na metalurgia, principalmente a partir do final da última década do século passado [1,2]. Esses estudos estão sendo intensificados na caracterização de materiais em níveis micro e nanométricos [3,4]. Os métodos atualmente usados para a caracterização desses materiais são capazes de determinar outras propriedades como, por exemplo, o módulo de elasticidade, as composições químicas e os valores de dureza [5].

Os tipos de dureza convencionalmente medidos são as durezas Brinell, Rockwell e Vickers, que se diferem pela natureza da medição. Para a medição de dureza Brinell é utilizado um penetrador esférico, onde é medido o diâmetro da impressão deixada no material. Na medição de dureza Vickers, o penetrador

Palavras-chave: Ajuste de curvas, Nanociência, Penetração Instrumentada

¹ Inmetro, pedrobcostarj@gmail.com

² Instituto de Matemática e Estatística - UERJ, accb@ime.uerj.br

tem formato de losango e as diagonais são medidas para determinar o valor de dureza do material. Para a dureza Rockwell, o penetrador tem o formato de uma pirâmide e a profundidade da penetração é medida para se obter o valor de dureza [6].

Para as faixas macro e micrométricas, os métodos utilizados são baseados na aplicação de uma força constante sobre uma superfície, mantida por um determinado período de tempo. Essas metodologias foram ao longo do tempo sendo aprimoradas, de acordo com o aumento das exigências científicas e tecnológicas, visando à obtenção de valores cada vez mais confiáveis nas medições de dureza e na caracterização dos materiais [6,7].

Com o objetivo de atender as demandas nacionais e as exigências da ISO para o estabelecimento de uma padronização da grandeza dureza no país, o Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro) tem desenvolvido estudos na área de ensaios por penetração instrumentada (EPI) [6,8], visando estabelecer a padronização e disseminação da grandeza entre os laboratórios pertencentes à rede brasileira de calibração (RBC) e às indústrias que necessitam desse tipo de padronização.

Com base no que foi descrito para a padronização desse tipo de ensaio, notou-se a necessidade de uma intensificação no estudo da caracterização dos penetradores utilizados para a medição de dureza na faixa nanométrica (>200 nm). Essa caracterização é realizada através de ajustes que descrevem a geometria do penetrador, para que sua área de contato com o material durante a penetração possa ser determinada. Os penetradores mais usados são do tipo Berkovich, que possui o formato de uma pirâmide de base triangular.

As dificuldades encontradas na determinação da área de contato dos penetradores são devidas a desvios de forma na ponta dos penetradores, fazendo com que as medições de durezas em pequenas profundidades se tornem uma tarefa de grande complexidade.

Com o objetivo de apresentar um exemplo atual para ilustrar a importância da teoria de Ajuste de Curvas, optou-se por desenvolver um breve estudo acerca de medições de dureza em profundidades menores que 200 nm. Este trabalho apresenta um estudo e uma proposta de uma nova metodologia, do ponto de vista matemático, que tem se mostrado bastante eficiente na determinação da geometria e da área de contato de penetradores para faixas de nanodureza.

2. Nanociência e nanotecnologia

Atualmente, grande parte dos avanços tecnológicos na área de materiais está ligada à pesquisa na área de nanociência e de nanotecnologia. Alguns desses estudos têm sido, ao longo do tempo, intensificados para o desenvolvimento de técnicas visando a confecção de novos materiais, o que tem exigido a manipulação da matéria em escala atômica. A possibilidade de concretização desses estudos pode acarretar uma revolução, com enorme impacto em diferentes áreas do conhecimento, tais como a medicina, a farmacologia, a indústria petroquímica, entre outras [1,2,3,4].

O desenvolvimento dos computadores e as novas possibilidades de processamento, juntamente com o uso de métodos teóricos, tornaram possível explicar propriedades de alta complexidade em escalas menores que as usualmente conhecidas, como a escala nanométrica. Novos equipamentos foram sendo adaptados e aprimorados com o passar dos anos para acompanhar essa nova tendência, no que diz respeito ao estudo de materiais. Os principais foram os microscópios de varredura por sonda (SPM) e os equipamentos utilizados na produção de filmes sólidos com controle de espessura em escala atômica.

Basicamente, os SPM funcionam a partir da diferença de potencial entre uma espécie de agulha muito fina (sonda), e a superfície de uma amostra posicionada sobre uma mesa com deslocamentos horizontais, controlados por um computador. A corrente elétrica gerada pelo contato entre a sonda e a amostra está associada ao tunelamento quântico de elétrons provenientes da amostra, fornecendo uma imagem correspondente à topografia da superfície do material submetido à análise.

O elevado investimento de recursos e esforços no desenvolvimento de métodos teóricos e de equipamentos para tornar possível o estudo na escala nanométrica se justifica pelo incrível potencial, no que diz respeito a aplicações tecnológicas dos materiais nanoestruturados.

Os materiais nanoestruturados são caracterizados por terem um tamanho de grão (zona cristalina contínua) inferior a 100 nm podendo atingir 1 nm. Devido às dimensões extremamente reduzidas dos grãos, as propriedades (mecânicas, magnéticas) nestes materiais são significativamente modificadas relativamente às dos materiais convencionais. Entre os materiais nanoestruturados estão os filmes finos. Os filmes são formados por grãos monocristalinos dispostos em várias direções cristalográficas. O tamanho dos grãos depende das condições da deposição e dos tratamentos térmicos posteriores. Grãos maiores geralmente estão associados às temperaturas maiores de processamento. A rugosidade de um filme está relacionada com o tamanho dos grãos; deposições em alta temperatura tendem a produzir filmes menos rugosos.

Atualmente, como forma de conhecer melhor as estruturas desses materiais, estudos estão sendo realizados para o desenvolvimento de novas metodologias. A determinação das propriedades mecânicas de um filme fino pode ser feita através da nanoindentação, onde o filme não é removido do substrato como em outras técnicas utilizadas.

3. Caracterização de materiais por penetração instrumentada

Os parâmetros mais comuns obtidos nos ensaios de materiais através da nanoindentação são a dureza do material e o módulo de elasticidade.

A metodologia utilizada para a caracterização de materiais está baseada na utilização de penetradores (“indentadores”) de diamante do tipo Vickers ou Berkovich que ao penetrarem na superfície de um material fornecem simultaneamente resultados do comportamento plástico e elástico de um material através de uma curva de força em função da profundidade.

A partir do desenvolvimento dessa metodologia, chamada de Ensaio de Penetração Instrumentada (EPI), é possível obter várias características relevantes dos materiais – a dureza é uma delas.

A dureza Martens (HM) foi definida como a força dividida pela área superficial em função da profundidade de penetração durante a aplicação da força de medição (equação 1). Inclui as deformações plásticas e elásticas (N/mm²), onde F é a força de medição e A_s(h), a área superficial de contato do penetrador,

$$HM = \frac{F}{A_s(h)} \quad (1)$$

A dureza por penetração (H_{IT}) é a força de medição máxima dividida pela área projetada de contato (seção transversal) entre o penetrador e a amostra (equação 2). Inclui a deformação plástica (N/mm²), onde F_{máx} é a força de medição máxima e A_p(h_c) a área projetada de contato do penetrador,

$$H_{IT} = \frac{F_{máx}}{A_p(h_c)} \quad (2)$$

O módulo elástico por penetração é definido a partir da inclinação da tangente da curva de remoção ou descarga da força (N/mm²). Inclui características do penetrador e da amostra (equação 3). Nesta equação, ν_a é o coeficiente de Poisson da amostra, ν_p o coeficiente de Poisson do penetrador, E_r o módulo de elasticidade reduzido e E_p o módulo de elasticidade do penetrador,

$$E_{IT} = \frac{(1 - \nu_a^2)}{\frac{1}{E_r} - \frac{(1 - \nu_p^2)}{E_p}} \quad (3)$$

Para obter o valor do módulo de elasticidade reduzido são utilizadas as equações 4 e 5, onde C_s é a deflexão elástica associada à penetração da amostra e S o inverso da deflexão elástica associada à penetração da amostra:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \times C_s \times \sqrt{A_p(h_c)}} \quad (4)$$

$$C_s = \frac{1}{S} = \frac{dh}{dF} \quad (5)$$

Ao longo do tempo, com o desenvolvimento de novas técnicas de ensaio por penetração instrumentada, foram sendo desenvolvidos novos equipamentos para este tipo de atividade, com diferentes características e diferentes graus de exatidão.

Os durômetros são ferramentas importantes para a avaliação da resistência superficial de vários tipos de materiais, incluindo não somente os metais, mas também plásticos, borrachas e cerâmicas. Em particular, estes instrumentos são os únicos que permitem a medição de durezas em filmes finos e camadas tratadas superficialmente, medições estas que são praticamente impossíveis com instrumentos convencionais.

Os durômetros mais recentes possuem poderosos softwares aplicativos que fornecem dados de alta exatidão referentes às propriedades de resistências superficiais em diferentes tipos de materiais, tais como: materiais metálicos, plásticos, filmes finos, vidros e cerâmicas

O penetrador (modelo normal em forma de pirâmide triangular) é pressionado contra a superfície através de uma força eletromagnética. A carga é ampliada a uma taxa constante desde zero até o valor pré-ajustado. A profundidade é medida automaticamente enquanto ocorre a penetração no material.

Além disto, se o tamanho da impressão pode ser observado pelo microscópio, a dureza da amostra pode ser obtida a partir da deformação plástica do material, através da medição do comprimento da diagonal da impressão.

As principais fontes de erro normalmente encontrada no EPI são: rigidez do equipamento, geometria do penetrador, variação térmica, ponto inicial de contato, empilhamento e afundamento superficiais, efeito do tamanho da impressão, rugosidade superficial, arredondamento e limpeza da ponta do penetrador, tensões residuais e preparação da amostra.

Entre os fatores citados, a geometria do penetrador será o fator estudado neste trabalho. Com o objetivo de estabelecer uma metodologia para a determinação desta geometria, serão avaliados ensaios em diferentes materiais para a obtenção de curvas que melhor descrevam a geometria do penetrador utilizado.

Na caracterização de materiais utilizando EPI, é de fundamental importância o conhecimento da geometria do penetrador utilizado. A determinação da geometria do penetrador pode ser realizada de diferentes maneiras e, algumas delas, apresentaremos a seguir.

A medição direta da geometria de nanopenetradores é realizada a partir de imagens obtidas com um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ou via um Microscópio de Força Atômica (MFA). Esse tipo de metodologia possui algumas desvantagens, como: difícil montagem do penetrador na base do microscópio, complexidade no alinhamento da ponta axial do penetrador com a sonda do MFA, alto custo do equipamento e dependência da resolução da imagem capturada. Devido a essas desvantagens, o mais usado para a determinação da geometria dos penetradores é o método indireto.

Neste caso, a determinação da geometria do penetrador é realizada a partir de ensaios empíricos em materiais homogêneos com dureza e módulo de elasticidade conhecidos. Esses ensaios são realizados em várias faixas de força ou deslocamento para determinar uma função que melhor descreva a geometria do penetrador utilizado.

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

Atualmente, a determinação da geometria de penetradores do tipo Berkovich é realizada através de um ajuste polinomial (equação 7), baseada na geometria ideal de uma pirâmide de três lados, (equação 6):

$$A_p(h_c) = 24,5 \cdot h_c^2 ,$$

(6)

$$A_p(h_c) = C_0 \cdot h_c^2 + C_1 \cdot h_c + C_2 \cdot h_c^{1/2} + C_3 \cdot h_c^{1/4} + C_4 \cdot h_c^{1/8} + \dots + C_n \cdot h_c^{1/n} . \quad (7)$$

O termo inicial, C_0 , conhecido como termo líder, pode ser escrito como uma constante igual a 24,5, determinada por relações trigonométricas de um pirâmide de base triangular. Os outros termos C_1 , C_2 , ..., C_n descrevem os desvios da geometria da ponta do apalpador.

4. Ajuste de curvas

A interpolação consiste em determinar uma função (polinomial) que assume valores conhecidos em pontos determinados (nós de interpolação). A classe de funções escolhida para a interpolação é a priori arbitrária, e deve ser adequada às características que pretendemos que a função possua.

A interpolação polinomial pode-se revelar inadequada se os nós de interpolação não forem escolhidos convenientemente. De um modo geral, o conjunto das funções interpoladoras é determinado por um número finito de parâmetros que deverá ser igual ao número de condições impostas, para que haja apenas uma solução.

A interpolação, no entanto, não é aconselhável quando se está lidando com resultados experimentais, uma vez que esses valores devem conter erros.

O ajuste de curvas consiste em encontrar uma função que seja uma boa aproximação para uma série de pontos que descrevam uma função tabelada [9,10,11].

Uma metodologia para encontrar uma curva que melhor ajuste pontos obtidos em observações ou experimentos é possível a partir do ajuste de mínimos quadrados. A partir desse método é possível se obter uma expressão analítica para uma curva $y = f(x)$ que melhor se ajusta a um conjunto de pontos.

O ajuste de mínimos quadrados é realizado a partir de um tabela de dados $(x_1, y_1), (x_2, y_2), (x_3, y_3), \dots, (x_n, y_n)$, com x pertencente a um intervalo $[a, b]$, e a partir de $m + 1$ funções $g_0(x), g_1(x), g_2(x), \dots, g_m(x)$ contínuas em $[a, b]$, para se obter $m + 1$ coeficientes $a_0, a_1, a_2, \dots, a_m$, tais que

$$f(x) = a_0 g_0(x) + a_1 g_1(x) + \dots + a_m g_m(x) \quad (8)$$

se aproxime de $y(x)$, que fornece os valores y_1, y_2, \dots, y_n dos pontos tabelados.

Este é um modelo matemático linear do sistema real, pois os coeficientes a_i a serem determinados aparecem linearmente arranjados, embora as funções $g_i(x)$ possam ser não lineares.

O problema aqui é como escolher adequadamente estas funções. Para isto, normalmente, faz-se a observação do diagrama de dispersão para ver a forma geral dos pontos, ou então deve-se basear em fundamentos teóricos do experimento que fornece a tabela. Uma idéia para que a função $f(x)$ se ajuste aos pontos y_i é fazer com que o desvio, ou erro, $d_i = y_i - f(x_i)$ seja mínimo, para todo $i = 1, 2, \dots, n$. Assim, definindo uma medida mais abrangente que envolve a soma destes desvios elevados ao quadrado, tem-se:

$$\begin{aligned} D(a_0, a_1, \dots, a_m) &= \sum_{i=1}^n d_i^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i)]^2 \\ &= \sum_{i=1}^n [y_i - a_0 g_0(x) - a_1 g_1(x) - \dots - a_m g_m(x)]^2 . \end{aligned}$$

(9)

O que se busca determinar são os coeficientes a_i para que D seja mínimo. Este processo de minimização é chamado de Método dos Mínimos Quadrados, uma vez que D é definido por uma soma de quadrados.

Os pontos de mínimo de uma função são determinados calculando-se as derivadas parciais da função em relação às variáveis independentes. Temos que

$$\frac{\partial D}{\partial a_0} = 2 \cdot \sum_{i=1}^n [y_i - a_0 g_0(x_i) - a_1 g_1(x_i) - \dots - a_m g_m(x_i)] \cdot g_0(x_i)$$

$$\frac{\partial D}{\partial a_1} = 2 \cdot \sum_{i=1}^n [y_i - a_0 g_0(x_i) - a_1 g_1(x_i) - \dots - a_m g_m(x_i)] \cdot g_1(x_i)$$

$$\frac{\partial D}{\partial a_2} = 2 \cdot \sum_{i=1}^n [y_i - a_0 g_0(x_i) - a_1 g_1(x_i) - \dots - a_m g_m(x_i)] \cdot g_2(x_i)$$

M (10)

$$\frac{\partial D}{\partial a_m} = 2 \cdot \sum_{i=1}^n [y_i - a_0 g_0(x_i) - a_1 g_1(x_i) - \dots - a_m g_m(x_i)] \cdot g_m(x_i)$$

Substituindo $\sum_{i=1}^n$ por \sum , como forma de simplificar a notação, e igualando as equações a

zero e rearranjando as equações, obtemos

$$\left\{ \begin{array}{l} (\sum g_0(x_i)^2) \cdot a_0 + (\sum g(x_i)g_0(x_i)) \cdot a_1 + \dots + (\sum g_0(x_i)g_m(x_i)) \cdot a_m = \sum y_i g_0(x_i) \\ (\sum g_0(x_i)g_1(x_i)) \cdot a_0 + (\sum g_1(x_i)^2) \cdot a_1 + \dots + (\sum g_1(x_i)g_m(x_i)) \cdot a_m = \sum y_i g_1(x_i) \\ \text{M} \\ (\sum g_0(x_i)g_m(x_i)) \cdot a_0 + (\sum g_1(x_i)g_m(x_i)) \cdot a_1 + \dots + (\sum g_m(x_i)^2) \cdot a_m = \sum y_i g_m(x_i) \end{array} \right. \quad (11)$$

As equações deste sistema são chamadas de equações normais. A matriz dos coeficientes deste sistema é simétrica com relação à diagonal principal, ou seja, a parte triangular inferior é igual à parte triangular superior.

O ajuste polinomial é utilizado quando o diagrama de dispersão dos dados que se deseja ajustar não apresenta um comportamento linear. Nestes casos, utilizam-se as seguintes funções $g(x)$:

$$g_0(x) = 1, g_1(x) = x, g_2(x) = x^2, g_3(x) = x^3 \dots g_m(x) = x^m .$$

$$(12)$$

Daí, obtemos a seguinte equação:

$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_mx^m ,$$

$$(13)$$

onde $f(x)$ é um polinômio de grau m , para o ajuste polinomial de curvas. O sistema tem a seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} n & \sum x_i & \sum x_i^2 & \dots & \sum x_i^m \\ \sum x_i & \sum x_i^2 & \sum x_i^3 & \dots & \sum x_i^{m+1} \\ \sum x_i^2 & \sum x_i^3 & \sum x_i^4 & \dots & \sum x_i^{m+2} \\ M & M & M & O & M \\ \sum x_i^m & \sum x_i^{m+1} & \sum x_i^{m+2} & \dots & \sum x_i^{2m} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ M \\ a_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum y_i \\ \sum y_i x_i \\ \sum y_i x_i^2 \\ M \\ \sum y_i x_i^{m-1} \end{bmatrix}$$

$$(14)$$

5 - Resultados e discussões

Os resultados mostrados a seguir foram obtidos através da realização de ensaios em diferentes materiais, visando obter resultados suficientes para implementar uma metodologia alternativa para a determinação da geometria de penetradores.

Os dados das medições utilizadas para a obtenção das curvas foram fornecidos por Machado (2005), onde foram realizados ensaios de dureza e módulo de elasticidade dos seguintes materiais SiO₂, N-LAK33 e BK7. Os materiais citados foram escolhidos por serem considerados materiais padrão, e por possuírem valores verdadeiros convencionais de dureza bastante próximos, facilitando a comparação entre os resultados obtidos em cada um deles.

Os resultados fornecidos por um instrumento de EPI são curvas da profundidade (em nm) em função da força aplicada (em mN) correspondente. Esses resultados são separados em três etapas: aplicação da força, estabilização da força e sua remoção.

Para a determinação de um valor de dureza (equação 2), na realização de um ensaio de penetração instrumentada, foi necessário determinar valores de h_c – profundidade em que o penetrador perde o contato com o material –, para cada um dos materiais utilizados, para então determinar uma geometria para o penetrador e conseqüentemente o valor de dureza para o material.

É necessária a determinação da geometria do penetrador para que se possa determinar um valor de dureza na realização dos ensaios. Através da curva que descreve a geometria dos penetradores, pela metodologia atual utilizando a equação 10, podem ser determinadas as áreas de contato dos penetradores $A_p(h_c)$ com a superfície do material. A área do penetrador, de acordo com a equação 10, é expressa em função dos valores de h_c , que são obtidos através dos resultados dos ensaios de EPI, conforme equação 15,

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \cdot (h_{\max} - h_r) , \quad (15)$$

onde h_{\max} é a profundidade máxima de penetração, ε é o fator de correção do penetrador utilizado e h_r é o ponto de interseção da tangente à curva de remoção em F_{\max} , o que representa a força máxima aplicada com a profundidade de penetração.

Para o cálculo dos valores de h_r em cada ensaio, foi desenvolvido um programa em Matlab que pudesse traçar a curva de remoção e, a partir do ajuste dessa curva, de calcular um polinômio de segundo grau onde no ponto de força máxima fosse calculada uma reta tangente, e por fim com a interseção dessa reta com o eixo correspondente da profundidade de penetração extrair os valores de h_r [6].

Com os valores de h_r , através da equação 15, foram obtidos os valores h_c . Convencionalmente, para a determinação da área de contato do penetrador, os valores são interpolados de forma a se obter uma função do tipo apresentado em 7. No entanto, como observado em Machado (2005), quando um ensaio é realizado em um material considerado padrão, onde o seu valor de dureza é conhecido e bastante confiável, os ajustes de h_c não são satisfatórios. Um material com características suficientes para ser um material padrão deve apresentar resultados de dureza que independam da profundidade de penetração, esperando-se obter valores próximos de uma reta quando traçado um gráfico de profundidade de penetração por dureza.

Os valores obtidos em pequenas profundidades se afastam dos valores de dureza do material. Isso acontece devido a possíveis imperfeições na ponta do penetrador, mostrando uma falha na determinação da função que descreve a sua geometria, uma vez que os ajustes realizados não descrevem com perfeição os desvios de forma da ponta do penetrador.

Para tentar obter uma curva que melhor descrevesse a geometria do penetrador em valores de baixa penetração foram estudadas apenas as faixas até aproximadamente 200 nm, onde os valores de dureza mais se afastam dos valores reais.

Do ponto de vista metrológico, a determinação de uma curva que descreva a geometria do penetrador é similar à calibração de um padrão por meio de uma comparação. A partir de um valor conhecido convencionalmente (VVC), é possível obter um valor de “erro” para um padrão, e esse “erro” então pode ser inserido nos valores medidos quando a grandeza for disseminada.

Atribuindo aos ensaios de EPI a idéia de comparação, a partir dos valores verdadeiros convencionais de dureza dos materiais de referência, pode ser obtida uma curva e por fim essa curva pode ser utilizada nos demais materiais. A determinação dessa curva é feita utilizando a equação 7, onde o valor de dureza H_{IT} e o valor de força máxima são conhecidos e os valores de h_c serão determinados.

Tomando como base para o cálculo da equação 6 utilizado para um penetrador perfeito e sem desvios de forma, o valor de 24,5, correspondente a uma pirâmide de base triangular, passa a dar lugar à curva encontrada através da interpolação dos valores de h_c obtidos na equação 16,

O ajuste utilizado pode variar de acordo com o comportamento das constantes

$$C_0 = \frac{F_{\max}}{H_{IT} \cdot h_c^2} \quad (16)$$

encontradas em cada material, podendo ser obtido valores “melhores” de dureza em um ajuste polinomial de segundo grau ou em um ajuste em forma de potência.

O tipo de ajuste realizado para se obter as funções foi o de mínimos quadrados, por ser o método mais adequado para a determinação de funções quando os valores foram obtidos a partir de experimentos.

Aplicando a metodologia proposta, foram realizadas comparações onde todos os materiais foram utilizados como padrão e objeto na simulação de uma calibração. Os resultados foram comparados com os resultados obtidos no software utilizado no ensaio.

O critério utilizado para avaliar a metodologia proposta foi dado pelo erro percentual dos resultados obtidos em relação aos valores verdadeiros convencionais de cada material, conforme equação 17, onde V_m é o valor obtido com a nova metodologia,

$$E_r = \frac{V_m - VVC}{VVC} \cdot 100 \quad (17)$$

Para avaliar os resultados dos ensaios realizados no material N-LAK33 e determinar a geometria do penetrador utilizando este material como padrão de referencia, foram escolhidos três ensaios nomeados como Basic 1, Basic 2 e Basic 5. Os três ensaios citados abrangem uma faixa de força máxima de aplicação de 0,98 mN a 5 mN com profundidades de penetração máxima de 59,6 nm a 149,1 nm.

Em cada um dos três ensaios foram extraídos os valores de h_r , de acordo com o procedimento descrito. Os valores de h_r foram inseridos na equação 19 e obtidos os valores de h_c . A tabela 1 mostra os resultados dos três ensaios realizados com o material N-LAK33.

Ensaio	h_r (nm)	h_{max} (nm)	F_{max} (mN)	h_c (nm)
Basic 1	39,906	59,673	0,983	44,848
Basic 2	61,479	87,886	1,967	68,080
Basic 5	108,632	149,133	4,913	118,757

Tabela 1 – Resultados do ensaio com o N-LAK33

Com os resultados dos três ensaios, os valores foram inseridos na equação 19, juntamente com o VVC do material (9,8 para o N-LAK33), e foram encontrados os valores correspondentes às constantes para a curva da geometria do penetrador em cada valor de h_c (tabela 2).

Ensaio	h_c (m)	Constantes teóricas
Basic 1	0,000000045	49,86239
Basic 2	0,000000068	43,29723
Basic 5	0,000000119	35,54414

Tabela 2 – Constantes obtidas para o material N-LAK33

Observando a figura 2, correspondente ao gráfico de h_c x Constantes, foram realizados dos tipos de ajustes para a determinação da área de contato do penetrador: um ajuste polinomial de segundo grau e um ajuste de potência.

O primeiro ajuste utilizado para os pontos de h_c foi o ajuste polinomial, onde foi obtido um polinômio de segundo grau (equação 18) para calcular a área de contato do penetrador:

$$A_p(h_c) = (2 \cdot 10^{15} \cdot h_c^2 - 5 \cdot 10^8 \cdot h_c + 67,889) \cdot h_c^2 \quad (18)$$

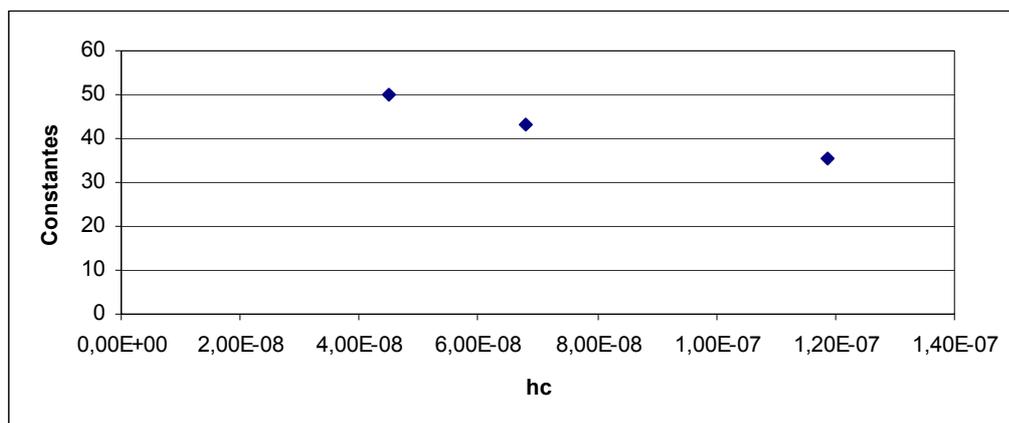


Figura 1 – Gráfico dos valores de h_c em função das constantes obtidas para o N-LAK33.

Através das equações 18 e 2, e utilizando os valores de F_{max} e h_c dos ensaios realizados com os materiais SiO2 e BK7, foram obtidos valores de dureza para ambos os materiais.

A tabela 3 mostra os resultados obtidos na medição da dureza dos materiais SiO2 e BK7 utilizando o N-LAK33 como padrão de referência e a geometria do apalpador segundo a equação 18.

Os resultados correspondentes aos erros indicados na tabela foram obtidos usando os valores de dureza dos materiais, 9,2 e 8,6 para os materiais SiO2 e BK7, respectivamente. Os valores considerados como BOM foram os resultados onde o erro percentual obtido com a nova metodologia proposta V_m foi menor que os calculados da forma convencional.

SiO2	V_m	SOFTWARE	ERRO VM (%)	ERRO SOFTWARE (%)	RESULTADO
Ensaio 1	8,271	11,426	10,100	24,196	BOM
Ensaio 2	8,143	10,833	11,492	17,750	BOM
Ensaio 3	7,833	10,497	14,853	14,098	RUIM
BK7					
Ensaio 1	6,204	10,883	27,862	26,547	RUIM

Ensaio 2	7,339	9,361	14,662	8,849	RUIM
Ensaio 3	6,672	8,736	22,414	1,581	RUIM

Tabela 3 – Resultados das medições utilizando o N-LAK33 como padrão de referência com ajuste polinomial

Utilizando o ajuste de potência para os valores de h_c do ensaio realizado com o N-LAK33, foi obtida a seguinte equação para a área de contato do penetrador,

$$A_p(h_c) = (0,1385 \cdot h_c^{-0,348}) \cdot h_c^2 \quad (19)$$

Foi utilizado o mesmo procedimento anterior para a avaliação dos resultados obtidos com este segundo ajuste. Os resultados estão contidos na tabela 4.

Para realizar as comparações entre os materiais, desta vez utilizando o SiO2 como padrão de referência, foi realizado o mesmo procedimento. Os resultados do ensaio, realizado neste material, que foram utilizados para a determinação de geometria do penetrador estão contidos na tabela 5.

SiO2	Vm	SOFTWARE	ERRO VM (%)	ERRO SOFTWARE (%)	RESULTADO
Ensaio 1	8,232	11,426	10,520	24,196	BOM
Ensaio 2	8,113	10,833	11,812	17,750	BOM
Ensaio 3	8,351	10,497	9,223	14,098	BOM
BK7					
Ensaio 1	6,182	10,883	28,120	26,547	RUIM
Ensaio 2	7,325	9,361	14,830	8,849	RUIM
Ensaio 3	7,385	8,736	14,127	1,581	RUIM

Tabela 4 – Resultados das medições utilizando o N-LAK33 como padrão de referência com ajuste de potência

Os valores obtidos em cada ensaio, juntamente com o VVC de 9,2 do SiO2, foram inseridos na equação 19 para a obtenção das constantes necessárias para a construção da curva $A_p(h_c)$. Os resultados estão contidos na tabela 6.

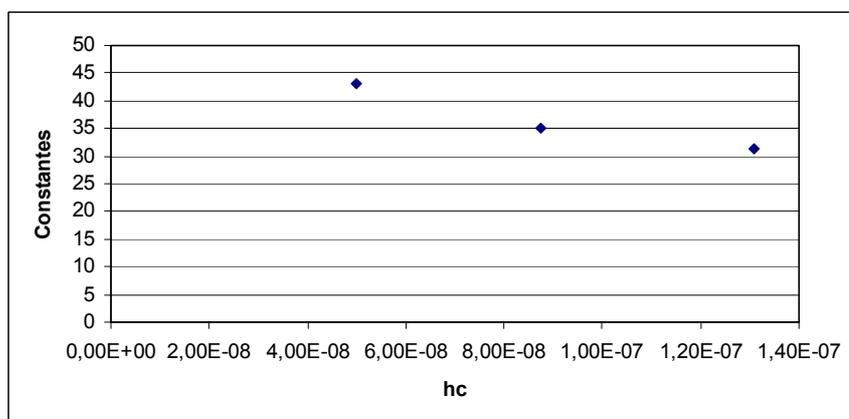
	Hr (nm)	Hmax (nm)	F max (mN)	Hc (nm)
Ensaio 1	41,3488	75,1055	0,98313	49,787975
Ensaio 2	74,1959	127,0899	2,455753	87,419400
Ensaio 3	111,9717	187,1096	4,915952	130,756175

Tabela 5 – Resultados do ensaio com o SiO2

	hc em m	Constantes teóricas
Ensaio 1	0,000000050	43,110
Ensaio 2	0,000000087	34,929
Ensaio 3	0,000000131	31,253

Tabela 6 – Constantes obtidas para o material SiO2

Observando os resultados obtidos para as constantes, inseridas no gráfico em função de h_c (figura 5.3), foi possível realizar novamente um ajuste polinomial de segundo grau (equação 20) e um ajuste de potência (equação 21) para os valores de h_c :

Figura 2 – Gráfico dos valores de h_c em função das constantes obtidas para o SiO2.

$$A_p(h_c) = (2 \cdot 10^{15} \cdot h_c^2 - 4 \cdot 10^8 \cdot h_c + 61,061) \cdot h_c^2 \quad , \quad (20)$$

$$A_p(h_c) = (0,1514 \cdot h_c^{-0,3357}) \cdot h_c^2 \quad . \quad (21)$$

Os resultados indicados nas tabelas 7 e 8 correspondem à simulação realizada da medição de dureza dos materiais N-LAK33 e BK7 utilizando o SiO₂ como padrão de referência. Os valores correspondentes aos erros relativos de cada ensaio foram obtidos utilizando o VVC de cada um dos materiais, 8.6 e 9.8 para o BK7 e o N-LAK33, respectivamente.

BK7	V_m	SOFTWARE	ERRO VM (%)	ERRO SOFTWARE (%)	RESULTADO
Ensaio 1	6,431	10,883	25,222	26,547	BOM
Ensaio 2	6,898	9,361	19,787	8,849	RUIM
Ensaio 3	5,582	8,736	35,088	1,581	RUIM
N-LAK33					
Ensaio 1	10,365	14,026	5,765	43,122	BOM
Ensaio 2	9,845	13,166	0,461	34,347	BOM
Ensaio 3	8,340	12,012	14,894	22,571	BOM

Tabela 7 – Resultados das medições utilizando o SiO₂ como padrão de referência com ajuste polinomial.

BK7	V_m	SOFTWARE	ERRO VM (%)	ERRO SOFTWARE (%)	RESULTADO
Ensaio 1	6,951	10,883	19,170	26,547	BOM
Ensaio 2	8,177	9,361	4,918	8,849	BOM
Ensaio 3	8,203	8,736	4,621	1,581	RUIM
N-LAK33					
Ensaio 1	11,017	14,026	12,418	43,122	BOM
Ensaio 2	11,005	13,166	12,300	34,347	BOM
Ensaio 3	10,890	12,012	11,123	22,571	BOM

Tabela 8 – Resultados das medições utilizando o SiO₂ como padrão de referência com ajuste de Potência.

A terceira e ultima comparação foi realizada utilizando o material BK7 como padrão de referência, seguindo a mesma metodologia que utilizamos. Os resultados dos ensaios realizados com o material BK7 estão contidos nas tabelas 9 e 10.

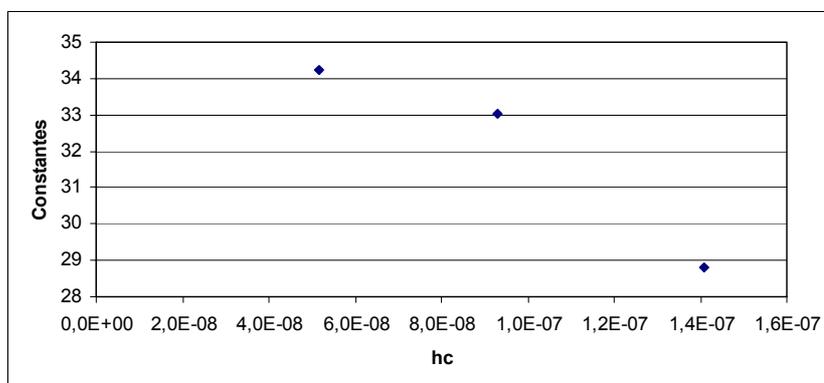
	Hr (nm)	Hmax (nm)	F max (mN)	Hc (nm)
Ensaio 1	45,0194	71,06727	0,781443	51,531368
Ensaio 1	82,643	124,0686	2,455648	92,999400
Ensaio 1	126,489	183,6953	4,911864	140,790575

Tabela 9 – Resultados do ensaio com o BK7.

	hc (m)	Constantes teóricas
Ensaio 1	0,000000052	34,21807
Ensaio 1	0,000000093	33,01470
Ensaio 1	0,000000141	28,81381

Tabela 10 – Constantes obtidas para o material BK7.

Com os valores das constantes presentes no gráfico em relação aos valores de h_c (figura 3), diferentemente das duas primeiras comparações, observou-se apenas a possibilidade de um ajuste polinomial para os valores, devido ao comportamento dos pontos encontrados.

Figura 3 – Gráfico dos valores de h_c em função das constantes obtidas para o BK7.

A equação 22 corresponde à função da área do penetrador obtida através do ajuste polinomial dos pontos obtidos no ensaio do material BK7,

$$A_p(h_c) = (-7 \cdot 10^{14} \cdot h_c^2 + 7 \cdot 10^7 \cdot h_c + 32,552) \cdot h_c^2 \quad (22)$$

Os resultados da tabela 11 correspondem à simulação realizada da medição de dureza dos materiais SiO₂ e N-LAK33, utilizando o material BK7 como padrão de referência.

SiO₂	V_m	SOFTWARE	ERRO VM (%)	ERRO SOFTWARE (%)	RESULTADO
DF 1	11,562	11,426	25,677	24,196	RUIM
DE 2,5	9,644	10,833	4,822	17,750	BOM
DD 5	9,669	10,497	5,099	14,098	BOM
NLAK33					
Basic 1	14,253	14,026	45,442	43,122	RUIM
Basic 2	12,453	13,166	27,071	34,347	BOM
Basic 5	11,239	12,012	14,685	22,571	BOM

Tabela 11 – Resultados das medições utilizando o BK7 como padrão de referência com ajuste polinomial.

6. Considerações finais

Com o desenvolvimento dos processos e dos equipamentos utilizados na medição de dureza, é de extrema importância que estudos sejam realizados na tentativa de garantir a confiabilidade dos resultados nesse tipo de medição. Este trabalho apresentou a proposta de uma nova metodologia que vem sendo utilizada com sucesso na determinação da geometria dos penetradores de nanodureza através da aplicação de ajustes de curvas.

Através da metodologia apresentada, torna-se possível realizar de forma mais confiável a determinação da geometria de penetradores, onde são utilizados materiais com valores de dureza conhecidos para a medição de outros materiais com valores de dureza próximos.

Analisando os resultados obtidos nas comparações apresentadas, é possível concluir que a metodologia proposta é satisfatória, uma vez que, entre as trinta comparações realizadas, dezoito apresentaram erros relativos menores que o método tradicional, o que representa um resultado positivo em 60% dos testes realizados.

Outro fato observado foi de um melhor desempenho na utilização do material SiO₂ como padrão de referência, isso ocorre devido ao valor verdadeiro convencional de dureza ser um valor intermediário entre os outros dois materiais analisados.

Destacamos ainda a importância dos ajustes de curvas e os métodos de interpolação polinomial na resolução de um problema de nanociência. Nesse artigo, mostramos como um problema importante, em uma área estratégica como a de nanociência, pode ser tratado adequadamente com um instrumento bem conhecido de matemática básica, acessível a qualquer aluno de graduação da área de ciências exatas e da natureza.

Referências

- [1] Valadares, E. C, Chaves, A, Alves, E. G. – Aplicações da física quântica: do transistor à nanotecnologia, Livraria da Física, 2005.
- [2] Chaves, A. – Nanociência e Nanotecnologia, Com Ciência, <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm>.
- [3] Gruner, G., Nano-Redes de Carbono Estimulam Nova Eletrônica, Scientific American (Brasil), **61**, 68 (2007).
- [4] Capaz, R. B., Chacham, H. Nanotubos e a nova era do carbono, Ciência Hoje, **33**, 20 (2003).
- [5] W. C. Oliver, G. M. Pharr – An improved technique for determining hardness and elastic module using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research, **7**, 1564 (1992).
- [6] Machado R. R., Padronização da Micro e Nanodureza por Penetração Instrumentada, Tese de Doutorado, UFMG, 2005.
- [7] K. Carneiro – Nanotechnology and nanometrology, The advanced school of mechanical metrology, DFM, Canela – Brasil, 1997.
- [8] K. Hermann, N. M. Jannett, W. Wegner, J. Meneve, K. Hasche, R. Seemann, Progress in determination of the area function of indenters used for nanoindentation, Thin Solid Films, **377**, 394 (2000).
- [9] Ruggiero, M. A. G., Lopes, V. L. R., Cálculo Numérico: aspectos teóricos e computacionais, Makron Books, 2^a ed., 2006.
- [10] Burden, R. L., Faires, J. D., Análise Numérica, Cengage Learnin, 8^a ed., 2008.
- [11] Cláudio, D. M., Marins, J. M., Cálculo Numérico: teoria e prática, Editora Atlas, 2^a ed., 1994.