

**ESTUDO DE MICRODUREZA EM
REVESTIMENTOS METÁLICOS :
UMA TÉCNICA PARA MEDIDA
DIRETA SOBRE A SUPERFÍCIE**

**PUBLICAÇÃO
FEM 22/94**

**Fernanda Silveira Achcar
Junho 1994**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

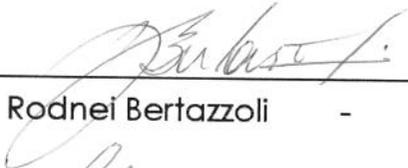
Dissertação de Mestrado

Título da dissertação : Estudo de Microdureza em Revestimentos
Metálicos : Uma Técnica para Medida Direta
sobre a Superfície

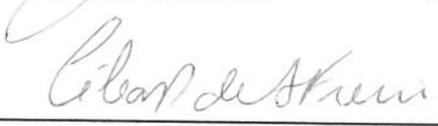
Autor : Fernanda Silveira Achcar

Orientador : Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

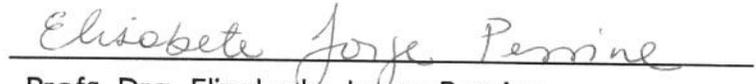
Aprovado por :



Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli - Presidente



Prof.ª Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire



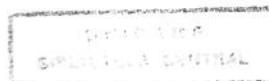
Prof.ª Dra. Elizabete Jorge Pessine

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR Fernanda
Silveira Achcar E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 23, 06, 94.

Campinas, Junho de 1994



ORIENTADOR



AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. RODNEI BERTAZZOLI, pela orientação, colaboração, incentivo e amizade oferecidas durante o decorrer deste trabalho.

À sra. RITA HELENA JACON, pelo apoio técnico e auxílio na preparação dos corpos de prova.

À Prof^a. Dra. CÉLIA MARINA A. FREIRE, pela colaboração, incentivo e amizade.

Ao sr. ALTAIR DE PAULA VITOR, pela excelente ajuda na elaboração da apresentação deste trabalho.

De maneira especial, ao amigo JOSÉ DE SOUZA RAMOS, pelo apoio, amizade e valiosas discussões e análises estatísticas.

Às empresas STG GALVANOPLASTIA e SUPERCROMO LTDA., de Campinas, pelos revestimentos dos corpos de prova.

À JOHNSON & JOHNSON IND. COM. LTDA., pelo apoio e incentivo a este trabalho.

Finalmente, a todos aqueles que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

A medida de microdureza em camadas metálicas finas é um processo destrutivo. O ensaio consiste em cortar uma secção transversal da peça para proceder a medida diretamente no filme de revestimento. Além disto, existem limitações para espessura deste filme.

Este trabalho propõe uma técnica para medir a microdureza diretamente sobre a superfície do revestimento. A aplicação desta técnica requer os valores convencionais de microdureza do substrato e do composto revestimento-substrato, e a espessura da camada metálica. A dureza do filme é obtida através destes dados pela utilização de uma expressão baseada em um modelo físico de deformação do filme, durante a indentação.

Este modelo foi verificado para filmes de cromo e níquel químico sobre aço 1020. Os valores de dureza obtidos pelo modelo, foram comparados aos valores convencionais, obtidos pela medida direta na secção transversal da peça. A comparação evidenciou a necessidade de uma padronização das constantes utilizadas no modelo, para cada sistema revestimento-substrato.

ABSTRACT

The microhardness measurement of metallic thin films is a destructive process. The test requires the cross section cut of the workpiece to the direct measurement. There are limits to the film thickness too.

This work presents a microhardness measurement technique acquired directly on the surface-coated material. The application of the technique requires conventional microhardness measurements on both coated and uncoated substrates and a knowledge of the film thickness. The film hardness is obtained from these data by the use of a formula that is based on a physical model of film deformation during indentation.

This model was verified for chromium and nickel coatings. The hardness values obtained by this model were compared with the values measured on the cross section of the workpiece. The comparison made clear the necessity of the model constants standardization, for each surface-coated system.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1.	Conceito de dureza	01
1.2.	Dureza por penetração	02
1.2.1.	Dureza Vickers	04
1.3.	Microdureza por penetração	07
1.4.	Revestimentos metálicos	10
1.5.	Justificativas do trabalho	11
1.6.	Objetivos do trabalho	12
1.7.	Referências Bibliográficas	14

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1.	Introdução	16
2.2.	Medida dinâmica de microdureza : Determinação durante a aplicação da carga	17
2.3.	Método empírico de medida de Microdureza : Determinação gráfica	19
2.4.	Métodos diretos de medida de Microdureza : Estudos das contribuições do substrato e do composto	20

2.4.1.	Modelo de Jönsson e Hogmark :	
	Descrição detalhada	24
2.5.	Referências Bibliográficas	34

CAPÍTULO 3 - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.	Introdução	38
3.2.	Materiais	38
3.2.1.	Corpos de prova utilizados	38
3.2.2.	Obtenção das amostras revestidas com cromo duro	39
3.2.3.	Obtenção das amostras revestidas com níquel químico	40
3.3.	Equipamentos	41
3.3.1.	Medidor de Microdureza	41
3.4.	Procedimento experimental	44
3.4.1.	Medida de Microdureza do substrato	44
3.4.2.	Revestimento dos corpos de prova	44
3.4.3.	Medida de Microdureza do composto	44
3.4.4.	Medida de Microdureza do filme	44
3.4.5.	Estudo estatístico dos resultados	46
3.5.	Referências Bibliográficas	47

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1.	Considerações gerais	49
4.2.	Apresentação dos resultados	50
4.2.1.	Dureza do substrato e do composto filme-substrato	50

	pág.
4.2.2. Dureza do filme na secção transversal	69
4.2.3. Comparações do modelo de Jönsson e Hogmark aos valores reais de dureza do filme	75
4.3. Discussão	82
4.4. Referências Bibliográficas	95
 CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	 96
 BIBLIOGRAFIA GERAL	 98

INTRODUÇÃO

1.1. Conceito de dureza

O'Neill, em seu livro clássico sobre Dureza diz que "A dureza dos metais, assim como as tempestades dos mares, é facilmente compreendida, mas não imediatamente medida quando se deseja expressá-la em termos de unidades fundamentais" [1].

Esta afirmação reflete precisamente o ponto fraco do conceito de dureza - apesar de ser um conceito intuitivamente simples e as medidas largamente utilizadas na indústria metalúrgica (baixo custo e implementação direta), não pode ser rigorosamente definida nem prontamente medida.

Alguns autores dizem que dureza é um conceito vago [2]. Na verdade podemos dizer que dureza apresenta-se em diferentes maneiras e tem diferentes significados para diferentes profissionais.

Para um metalurgista, dureza significa resistência à deformação plástica permanente; para um engenheiro mecânico, a resistência à penetração de um material no outro; para outros, resistência ao corte, ao risco, desgaste e assim por diante [3].

Tal fato leva à divisão de ensaio de dureza em três tipos principais :

- Por penetração,
- Por choque e
- Por risco.

Os dois primeiros são os mais utilizados no ramo da Metalurgia e da Mecânica, sendo a dureza por penetração a mais utilizada e citada em especificações técnicas. Neste trabalho iremos nos concentrar nos testes de dureza por penetração.

1.2. Dureza por penetração

Testes de dureza por penetração podem ser realizados de diversas maneiras. Se um objeto duro é pressionado contra a superfície de um material mole com força suficiente para produzir uma impressão, o tamanho desta irá depender da magnitude da força aplicada e da dureza do material que sofreu a impressão. Para condições fixas de teste, se dois materiais diferentes forem submetidos ao ensaio de dureza por penetração, o que apresentar menor impressão será o mais duro. Se as condições do teste forem precisamente controladas e com boa reprodutibilidade, um número de dureza pode ser facilmente calculado a partir da carga aplicada e área projetada pela impressão em, por exemplo, kgf / mm^2 .

A partir deste conceito é que surgiram as diferentes maneiras de se medir dureza por penetração.

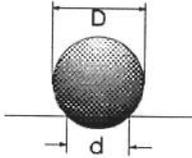
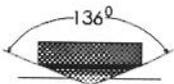
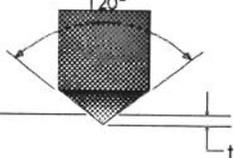
J. A. Brinell, técnico da Fargersta Bruks, Suécia, foi o primeiro a propor um ensaio de dureza, no início do século (1900) [4-5].

O ensaio de dureza Brinell, consiste em comprimir lentamente uma esfera de aço, de diâmetro D , sobre a superfície plana, polida e limpa de um metal através de uma carga L , durante um tempo t .

Essa compressão provocará uma impressão permanente no metal com o formato de uma calota esférica, tendo um diâmetro d , o qual é medido por intermédio de um micrômetro óptico, depois de removida a carga.

A tabela 1.1. a seguir apresenta os quatro testes mais utilizados de medida de dureza, associados aos tipos e formatos de impressão [6].

Tabela 1.1. Ensaios de dureza [6]

ENSAIO	INDENTADOR	FORMATO DE IMPRESSÃO		CARGA	FÓRMULA
		LATERAL	TOPO		
BRINELL	ESFERA AÇO OU CARBETO DE TUNGSTÊNIO			L	$HB = \frac{2L}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$
VICKERS	PIRÂMIDE DE DIAMANTE			L	$HV = \frac{1,85L}{d_1^2}$
KNOOP	PIRÂMIDE DE DIAMANTE			L	$HK = \frac{14,2L}{l^2}$
ROCKWELL					
A C D	CONE DE DIAMANTE			60 kg $R_A =$	} 100 - 500t
B F G				150 kg $R_C =$	
	100 kg $R_D =$				
E	ESFERA DE AÇO ($\varnothing = 1/8$ pol)			100 kg $R_B =$	} 130-500t
				60 kg $R_F =$	
				150 kg $R_G =$	
				100 kg $R_E =$	

Devido à importância e grande utilidade do ensaio de dureza Vickers, esta técnica será discutida a seguir.

1.2.1. Dureza Vickers

Esta medida foi introduzida por Smith e Sandland em 1925, sendo denominada Vickers devido ao fato da Companhia Vickers - Armstrong ter fabricado as máquinas mais conhecidas para operar com este tipo de dureza [3].

O método foi desenvolvido para testar metais duros demais para serem analisados pelo método Brinell [7].

O indentador é uma pirâmide de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas (fig. 1.1.). Devido ao fato deste indentador ser de diamante, ele é praticamente indeformável. Como as impressões são geometricamente similares, a dureza Vickers (HV) é independente da carga para materiais homogêneos (exceto para cargas muito baixas em testes de microdureza).

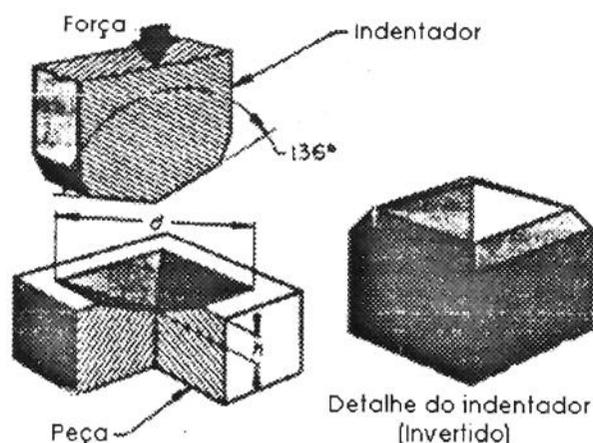


Figura 1.1. Representação esquemática de um indentador piramidal de base quadrada utilizado em testes de dureza Vickers e a impressão resultante [8]

Para este tipo de dureza, a carga varia de 1 a 120 Kgf. A mudança de carga é necessária para se obter uma impressão regular, sem deformação e de tamanho compatível para a medida de suas dimensões no visor do equipamento, o que naturalmente depende da dureza do material que se está testando.

Durante o teste, deve-se aplicar a carga lentamente e mantê-la por um tempo de 10 a 15 s. Após a remoção da carga obtém-se a impressão de um losango regular e pela média das diagonais tem-se a dureza Vickers (HV) conforme a seguinte expressão :

$$HV = \frac{\text{carga}}{\text{área da superfície piramidal}} = \frac{2 L \text{ sen } (\alpha/2)}{d^2} = \frac{1,854 L}{d^2} \quad (1.1)$$

onde :

d = diagonal média (mm)

L = carga (Kgf)

α = ângulo das faces (136°)

Este tipo de dureza fornece assim, uma escala contínua de dureza para cada carga utilizada. Entretanto, para cargas muito pequenas, a dureza Vickers pode variar de uma carga para outra, sendo então necessário mencionar a carga para se expressar a dureza do metal **[3]**.

As principais vantagens do método Vickers são :

1. escala contínua,
2. impressões extremamente pequenas que não inutilizam a peça (fig. 1.2.),
3. grande precisão de medida,
4. deformação nula do penetrador,
5. existência de apenas uma escala de dureza,

6. aplicação por toda a gama de durezas encontradas nos diversos materiais,
7. aplicação em qualquer material, podendo portanto medir também durezas superficiais.

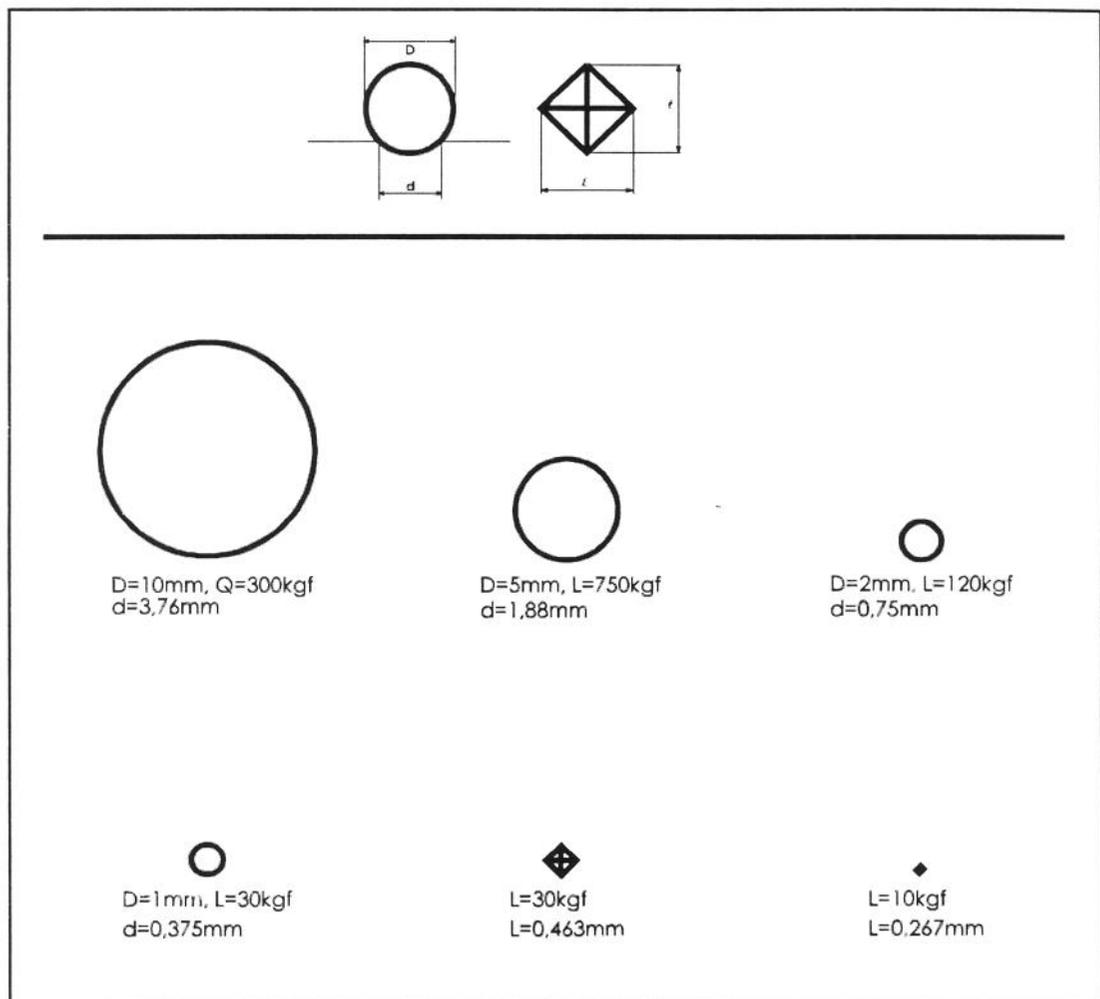


Figura 1.2. Comparação entre os tamanhos das impressões de dureza Brinell e Vickers (Aumento 10X). As impressões Brinell obedecem à relação $L/D^2 = 30$; Material de dureza HV = 260 [10]

1.3. Microdureza por penetração

O termo microdureza tem sido amplamente citado na literatura para descrever testes de dureza de materiais submetidos a cargas baixas. Porém, o nome microdureza sugere dureza muito pequena, ao invés de carga muito pequena. Um termo mais preciso seria teste de dureza por microimpressão. Entretanto, o termo microdureza já está instituído e corretamente interpretado pelos que empregam os métodos de teste, e normalmente não provoca confusão.

Os ensaios de dureza por risco com cargas baixas, como por exemplo o teste Bierbaum Microcharacter realizado com cargas de 3 ou 9 g, precederam o desenvolvimento de testes de microdureza utilizando indentadores tradicionais [9]. A primeira referência de utilização do ensaio de dureza Vickers com cargas muito baixas aparece no relatório anual do National Physical Laboratory, Teddington, em 1932 [11]. Lips e Sack [12, 13] projetaram o primeiro protótipo de um aparelho acoplado ao microscópio óptico utilizando cargas baixas, em 1936.

A produção deste equipamento e a avaliação de possibilidades interessantes que este ofereceu, levou ao desenvolvimento de outros equipamentos mais elaborados. Nos EUA, Knoop e seus associados [14, 15], na National Bureau of Standards desenvolveram um aparelho para cargas baixas empregando um indentador de diamante romboédrico, no qual uma diagonal é 7 vezes maior que a diagonal menor (fig. 1.3.).

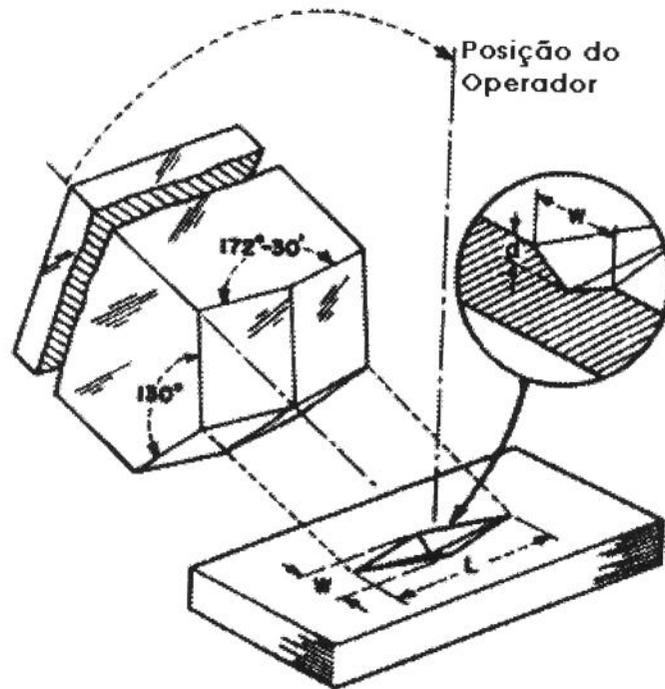


Figura 1.3. Configuração de um indentador Knoop e a impressão resultante [16]

Existem algumas divergências na literatura referente aos limites de variação das cargas aplicáveis ao teste de microdureza. A norma ASTM E-384 [17], por exemplo, especifica os limites de carga para microdureza de 1 a 1000 gf.

Bückle [11] define três regiões para ensaio de dureza Vickers :

1. Microdureza : desde cargas muito baixas até 200 gf e impressões de até 30-50 μm de diagonal. A região mais característica compreende cargas de 1 a 50 gf (impressões de 5-15 μm de diagonal) (fig. 1.4.).

2. Dureza a cargas baixas : desde cargas de 200 gf a 3 kgf e impressões até 300 μm de diagonal. A região mais característica compreende cargas de 200 gf a 1 kgf.
3. Dureza "padrão": cargas acima de 3 kgf.

Bücker considera a região de microdureza como especial, cuja caracterização demanda equipamentos adequados e técnicos treinados, com bons conhecimentos em microscopia e metalografia.

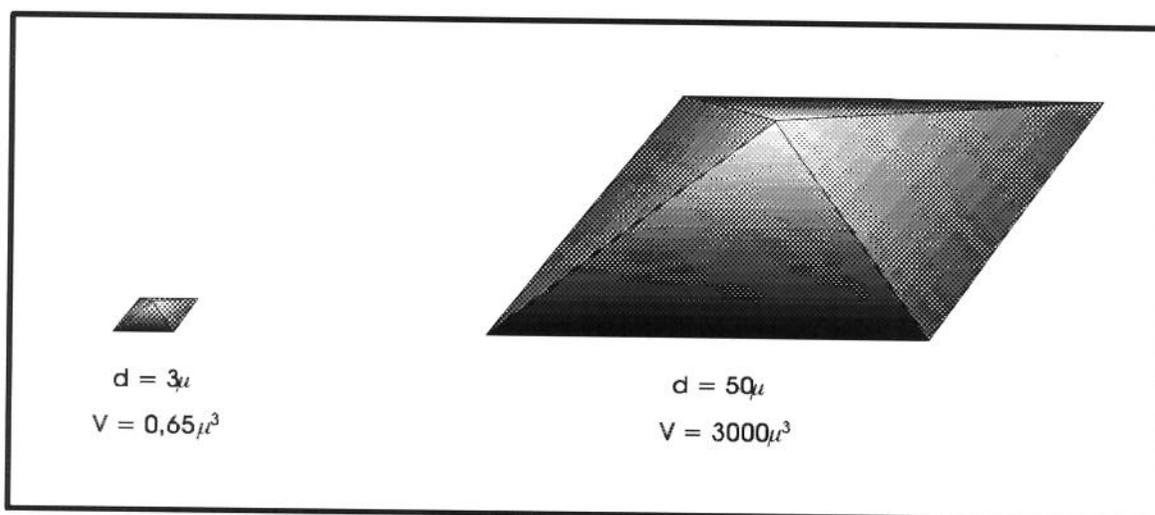


Figura 1.4. Dimensões de microimpressão, ilustrando os limites da região de micro dureza, propriamente dita [11]

Para cargas até 1 Kgf, a dureza Vickers é calculada segundo a seguinte expressão (similar à expressão (1.1)) :

$$HV = \frac{1854,4 L}{d^2} \quad (1.2)$$

onde :

L = carga (gf)

d = diagonal (μm)

HV = dureza (Kgf/mm^2)

Para uso prático, em indústrias, a dureza Vickers (ou mesmo Knoop) é determinada através de tabelas fornecidas pelo fabricante do instrumento ou contidas na norma ASTM E-384 [17]. Estas tabelas correlacionam dureza a carga e diagonal. É de fácil entendimento que para uma determinada carga a dureza aumenta com pequenos valores de diagonal, e este efeito é ainda mais forte quando a carga diminui. Portanto, em uma porção vertical destas curvas, um pequeno erro de medição pode provocar altas variações no valor de dureza. Aconselha-se então, utilizar as cargas mais altas possíveis para os testes. As diversas fontes de erro em testes de microdureza serão discutidas mais detalhadamente no capítulo 4 deste trabalho.

1.4. Revestimentos Metálicos

Metais depositados (química, eletroquimicamente, etc.) podem ser freqüentemente empregados como um meio ideal para se promover um revestimento superficial com uma ou várias propriedades superiores à do substrato. Pode-se, por exemplo, utilizar um substrato mais barato ou mais mole que o usual e ainda obter uma boa resistência à corrosão e de maior dureza superficial através da aplicação de um revestimento apropriado.

Existem inúmeras vantagens de utilização de revestimentos metálicos, como a melhoria das propriedades mecânicas e elétricas, aumento da

vida útil das peças e uma maior produtividade, traduzindo-se em uma redução sensível dos custos de produção [18].

Os revestimentos metálicos podem ser classificados em dois tipos : os de proteção anódica e catódica. Dentre os primeiros, destacam-se Zinco e Cádmio, em geral menos nobres que os substratos ferrosos, conhecidos como revestimentos de sacrifício. Melhoram a resistência à corrosão à medida que oxidam-se em seu lugar. Já os revestimentos catódicos, como por exemplo Níquel, Cobre, Cromo e suas ligas, mais nobres que os substratos ferrosos, além de melhorarem a resistência à corrosão também oferecem maior dureza superficial e menor desgaste por abrasão.

1.5. Justificativas do Trabalho

O crescente aumento da utilização de revestimentos metálicos leva à necessidade do desenvolvimento de novos ou aprimorados métodos de teste para se entender melhor a ligação entre propriedades mecânicas, microestrutura e composição química dos materiais envolvidos.

Quando se fala em "propriedades mecânicas" de um material, geralmente se refere a "variáveis" quantitativas bem definidas, como módulo de elasticidade, resistência à tração, tensão de ruptura, por exemplo. No entanto, as características mecânicas superficiais são menos facilmente definidas e medidas.

A resistência de uma camada superficial à deformação quando pressionada por um indentador é normalmente definida por "dureza".

A tensão de deformação durante a indentação é triaxial e a relação entre a microestrutura (tamanho de grão, discordâncias e outros defeitos) e a deformação causada é complexa [19]. Já a medida de microdureza é relativamente simples, de boa reprodutibilidade e é um método barato, largamente utilizado na caracterização e classificação de superfícies para aplicações mecânicas.

Segundo as normas, a microdureza de revestimentos metálicos deve ser medida em uma secção transversal da peça, ainda com a restrição de espessura mínima do filme de $38 \mu\text{m}$ para revestimentos moles e $25 \mu\text{m}$ para revestimentos duros [20]. Isto faz com que o método de medida seja destrutivo, o que, na maioria das vezes, torna-se dispendioso e impraticável quando o revestimento é muito fino.

Este trabalho será encaminhado no sentido de sugerir um método não destrutivo de medida de microdureza aplicável a revestimentos finos e duros, de acordo com os objetivos a seguir.

1.6. Objetivos do Trabalho

Este trabalho tem por objetivo estudar e propor um modelo prático para medida de microdureza de topo de revestimentos finos.

A proposta baseia-se em um modelo físico da deformação do filme metálico durante a indentação, quantificando a interação filme-substrato e as contribuições individuais de cada material.

A escolha dos materiais dos revestimentos para o estudo levou em consideração suas características mecânicas, principalmente os elevados valores de microdureza mesmo quando depositados em camadas finas.

Para atingir o objetivo, adotou-se a seguinte metodologia:

- determinação da medida de microdureza do substrato e em seguida do composto(substrato + revestimento), em diferentes espessuras de revestimento, segundo as expressões convencionais.

- determinação da medida de microdureza do filme do revestimento, através do modelo proposto, utilizando-se os resultados anteriores.
- corte da peça para medida de microdureza convencional diretamente no filme metálico.
- comparação e estudo estatístico dos valores obtidos através de medidas convencionais e do modelo proposto.
- avaliação do comportamento dos materiais utilizados e da influência da espessura dos mesmos.

1.7. Referências bibliográficas

1. O'Neill, H. : *The hardness of Metals and its Measurement*, Chapmand & Hall, Ltd., London, 1934.
2. Neville, N. G. : "*Indentation Hardness Testing*", J. Aust. Inst. Met., vol. 12, nº 4, 1967, pp. 292-298.
3. Souza, S. A. : *Ensaaios Mecânicos de Materiais Metálicos*, 2ª ed., Ed. Edgard Blucker Ltda., 1982.
4. Tabor, D. : "*The hardness of Solids*", *Review of Physics in Technology*, 1 (1970), pp. 145-179.
5. Wahlberg, A. : "*Brinell's Method of Determining Hardness and Other Properties of Iron and Steel*", J. Iron Steel Inst., vol. 60, nº II, 1901, pp. 234-271.
6. Smith, W. F. : "*Principles of Materials Science and Engineering*", 2nd ed., Mc Graw-Hill, N. Y., 1990.
7. Smith, R. L. & Sandland, G.E. : "*Some Notes on the Use of a Diamond Pyramid for Hardness Testing*", J. Iron Steel Inst., vol. III, no 1, 1925.
8. Metals Handbook, *American Society for Metals*, 9ª ed, Ohio, Metals Park, 1987.
9. Vander Voort, G. F.: "*Metalography Principles and Practice*", Mc Graw-Hill Book Company.
10. Autores diversos; "*Measurements of Mechanical Properties*", vol. 5, parte 2, John willy & Sons, Inc; New York, 1972.

11. Bückle, H. : "*Progression Micro-Indentation Hardness Testing*", Metallurgical Reviews, vol. 4, no 13, 1959, pp. 49-100.
12. Lips, E. M. H. & Sack J.; *Nature*, 1936, 138-328.
13. Lips, E. M. H.; *Z. Metallkunde*, 1937, 29, 339.
14. Knoop, F., Peters C. G. & Emerson, W. B.: "*A Sensitive Pyramidal - Diamond Tool for Indentation Measurements*", J. Res. Natl. Bur. Stand., vol. 23, julho 1939, pp. 39-61 (U. S. Patent 2, 091, 995, 7 setembro, 1937).
15. "*National Bureau of Standards Specifications for Knoop Indenters*", Letter Circular LC819, Apr. 1, 1946.
16. Lysaght, V. E., & A. DeBellis : *Hardness Testing Handbook*, American Chain and Cable Co., Page-Wilson Corporation, Bridgeport, Conn., 1969.
17. "*Microhardness of Materials*", E 384-84, Annual Book of ASTM, pp. 525-546, 1984.
18. Dennis, J. K. & Such, T. E. : "*Nickel and Chromium Plating*", 2nd ed., Butterworths, London, 1986.
19. Vingsbo, O. Hogmark S.; Jönsson, B., and Ingemarsson, A. : "*Indentation Hardness of Surface - Coated Materials*", Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, ASTM STP889, P. J. Blau and B. R. Lawn, Eds. American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1986, pp. 257-271.
20. "*Microhardness of Electroplated Coatings*", B578-80, Annual Book of ASTM Standards, vol. 03.03, 1980, pp. 450-452.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Introdução

A crescente utilização de revestimentos superficiais para a melhoria da resistência à corrosão e/ou oxidação, desgaste, etc, provoca a necessidade do desenvolvimento de caracterizações mais precisas dos mesmos. Uma grande variedade de ensaios mecânicos e elétricos vem sendo utilizada para informações sobre as características e propriedades do revestimento superficial. Dentre os ensaios mecânicos disponíveis, os testes de microdureza têm sido os mais amplamente utilizados e, em consequência, os mais citados e discutidos na literatura.

Apesar do extenso trabalho realizado neste campo durante os últimos trinta anos, alguns problemas práticos que ocorrem durante o processo de medida de microdureza e análise dos resultados não são ainda compreendidos totalmente [1, 2].

Para se obter o valor "verdadeiro" de dureza de um filme (isto é, aquele que é independente e não influenciado pelo substrato) é necessário que a espessura do filme seja 10 vezes superior à profundidade da impressão. Isto para que a superfície do filme que sofre deformação (logo abaixo do indentador) não seja influenciada pela proximidade de interfaces ou superfícies livres [3, 4, 11].

Esta condição é normalmente difícil de ser satisfeita quando se trabalha com peças revestidas para resistência ao desgaste, com espessuras na faixa de 1-10 μm . Isto implicaria em profundidades de impressão na faixa de 0,1-1 μm para se ter o valor "verdadeiro" de dureza, valores que estão além da capacidade da maioria dos equipamentos de medida de dureza comercializados.

Uma maneira de superar esta dificuldade seria realizar a leitura das medidas extremamente pequenas, através de um teste de ultra microdureza. Knosita e colaboradores [5-7] projetaram um equipamento capaz de aplicar cargas de até 1 mgf, que proporcionou resultados satisfatórios para vários materiais.

Um método alternativo de medida direta de dureza, considerando baixos valores de impressão, seria ponderar as contribuições dos valores de dureza do filme e do substrato. Vários autores tentaram desenvolver modelos a partir deste conceito, utilizando métodos empíricos e semi-empíricos [3, 8, 9, 12].

Técnicas de análise utilizando elementos finitos para determinação de deformação plástica sob impressões em materiais revestidos também são encontradas na literatura [5, 7]. Além disto, novos equipamentos que permitam a medida de dureza durante a aplicação da carga [10, 11], têm sido desenvolvidos.

Como fundamentos teóricos, discutiremos alguns modelos de medida de dureza e logo a seguir, mais detalhadamente, o modelo de Jönsson e Hogmark [8] no qual este trabalho está embasado.

2.2. Medida Dinâmica de Microdureza : Determinação durante aplicação da carga

W. Weiler [10] desenvolveu um método de determinações de microdureza baseado na utilização de um indentador Vickers convencional acoplado a um dispositivo externo, capaz de efetuar medidas durante a aplicação da carga (fig. 2.1.).

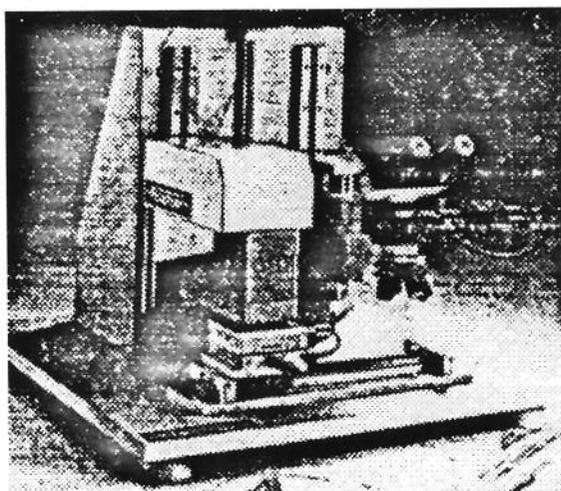


Figura 2.1. Equipamento H100 - Helmut Fisher Company - para medida dinâmica de microdureza [10]

Argumenta-se que as medidas convencionais de microdureza, ou seja, efetuadas após a retirada do indentador, provocam leituras de diagonais menores que o valor "real".

Durante a indentação são geradas tensões superficiais na peça e, após a remoção da carga, as características de deformação plástica e módulo de elasticidade específicos do material determinam um grau de "recuperação" do mesmo. Este fato pode ser melhor compreendido observando-se a fig. 2.2.

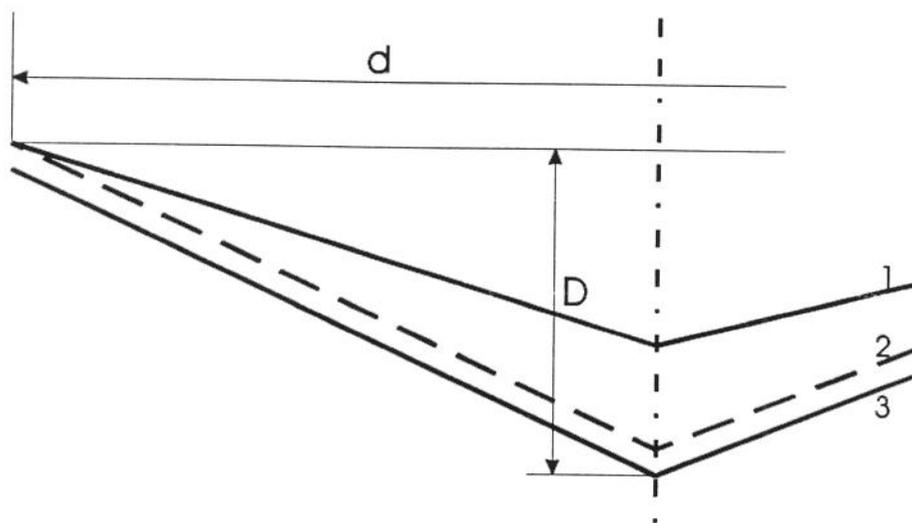


Figura 2.2. Representação esquemática de impressões Vickers [10]

Linha 1 - Impressão residual

Linha 2 - Impressão "fictícia"

Linha 3 - Impressão durante a aplicação da carga

A linha 1 representa o valor de impressão teórico definido pela expressão convencional de dureza Vickers, ou seja, o quociente da carga aplicada pela área da superfície da impressão residual, após a remoção do indentador. Esta impressão residual seria um negativo do formato do indentador, o que normalmente não ocorre.

A linha 2 representa uma impressão "fictícia", a partir da qual a dureza Vickers é usualmente calculada, e leva em consideração a "recuperação" do material comentada anteriormente.

A linha 3 representa a impressão durante a aplicação da carga, base para o cálculo da dureza Vickers sob carga (HVL), definida por :

$$HVL = \frac{L}{A} = \frac{L}{26,43 \cdot D^2} \quad [N/mm^2] \quad (2.1)$$

onde :

L = carga aplicada (N)

A = área superficial da impressão (definida durante aplicação da carga) (mm²)

D = profundidade da impressão (mm)

Os valores de HVL são computados por um dispositivo contido no aparelho durante a aplicação da carga. As cargas são aplicadas gradualmente produzindo valores correspondentes de microdureza.

Através da utilização de um programa específico de computador, obtém-se as correlações entre carga, profundidade de impressão e microdureza, além de informações de propriedades mecânicas do material. Uma grande vantagem do equipamento é a eliminação de erros de leitura, além de diminuir o tempo do ensaio.

D. Dubiel [11] também aparece na literatura fazendo inspeções de microdureza a partir da utilização deste equipamento.

2.3. Método empírico de medida de Microdureza : Determinação gráfica

Um modelo geométrico relativamente simples de medida de dureza foi proposto por G. Forges e D. Degout [12], baseado no estudo de uma função para correção dos valores de medidas de diagonais.

A aplicação deste método permite a determinação da microdureza absoluta dos materiais e caracteriza a reação dos materiais quando submetidos a indentação através de um coeficiente proposto.

Este método é baseado na relação empírica $H' = f(d^{-1})$:

$$H' = H + \frac{B}{d} \quad (2.2)$$

onde H é o coeficiente linear e B a inclinação da função linear $H' \times d^{-1}$; H' e d são os valores de microdureza e diagonal lidos, respectivamente.

O valor da inclinação B pode ser desdobrado em :

$$B = 2 L_v H \quad (2.3)$$

Onde L_v é coeficiente de correção proposto.

O modelo foi verificado para aço, cobre e filmes de cromo duro e nitrito de titânio sobre vários substratos, com resultados bastante satisfatórios quando comparados a valores de medidas convencionais.

2.4. Métodos diretos de medida de microdureza : Estudo das contribuições do substrato e do composto

Muitos autores têm se esforçado no sentido de deduzir expressões ou algoritmos que permitam calcular a dureza do filme a partir da dureza do substrato e do composto (dureza medida no conjunto filme + substrato), e da espessura do filme. Todas estas tentativas, em sua essência, envolvem o estudo das contribuições parciais da dureza do substrato e do composto, e por esta razão estão agrupadas nesta secção.

Bückle [3] propôs para um revestimento de espessura t e profundidade de impressão D , que a dureza do composto H_c é dada por :

$$H_c = H_s + \alpha(H_f - H_s) \quad (2.4)$$

Onde H_s e H_f são as durezas do substrato e do filme, respectivamente.

O parâmetro α foi deduzido empiricamente, é independente do material e varia levemente com a razão D/t . Este parâmetro pode ser

considerado como um fator de ponderação, que determina quanto o revestimento influencia no valor de dureza do composto.

Bückle trabalhou com espessuras entre 5 - 50 μm de revestimentos duros em substratos moles e medidas com profundidades de impressão menores que 1/10 da espessura do filme.

Jönsson & Hogmark [8], baseados em um modelo geométrico (fig. 2.3) propuseram a seguinte expressão, a partir da lei da proporcionalidade :

$$H_c = \frac{A_f}{A} H_f + \frac{A_s}{A} H_s \quad (2.5)$$

onde A_f e A_s são as áreas do filme e substrato, respectivamente.

Rearranjando :

$$H_c = H_s + \left[2C \frac{t}{D} - C^2 \left(\frac{t}{D} \right)^2 \right] (H_f - H_s) \quad (2.6)$$

onde C é uma constante geométrica.

Pode-se notar que esta expressão tem forma idêntica à expressão 2.4, onde α agora é dado pela expressão entre colchetes e é, de fato, função de t/D . Portanto, os 2 modelos são essencialmente idênticos, sendo α descrito pela área projetada pelo indentador.

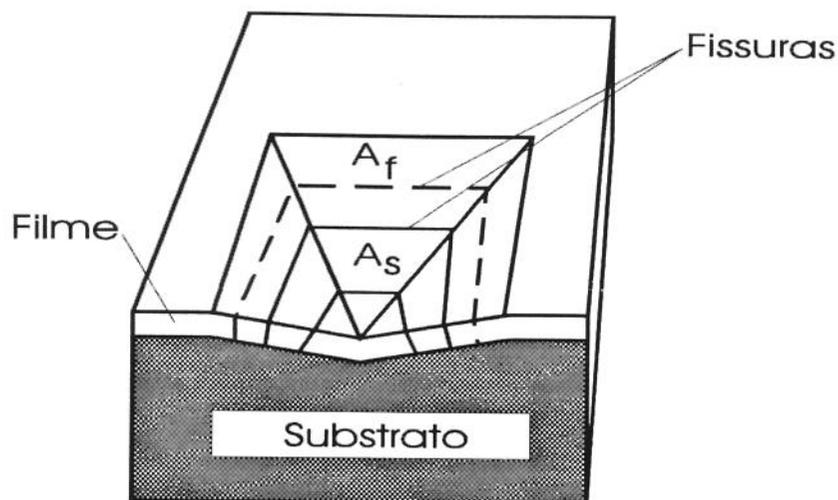


Figura 2.3. Geometria utilizada por Jönsson & Hogmark [8]. A_f e A_s são as áreas do filme e substrato respectivamente dentro da impressão que suportam a carga durante a indentação.

Burnett e Page [9], utilizando a lei da proporcionalidade aplicada a volumes, originalmente proposta por Sargent [2], deduziram a seguinte expressão :

$$H_c = \frac{V_s}{V} H_s + \frac{V_f}{V} H_f \quad (2.7)$$

Onde V_s e V_f são os volumes de deformação do substrato e filme respectivamente e $V = V_s + V_f$ (vide fig. 2.4).

Ao invés de utilizar as áreas projetadas como medida da contribuição relativa para H_c , utilizaram uma aproximação dos volumes de deformação abaixo do indentador, como mostra a fig. 2.4 [13].

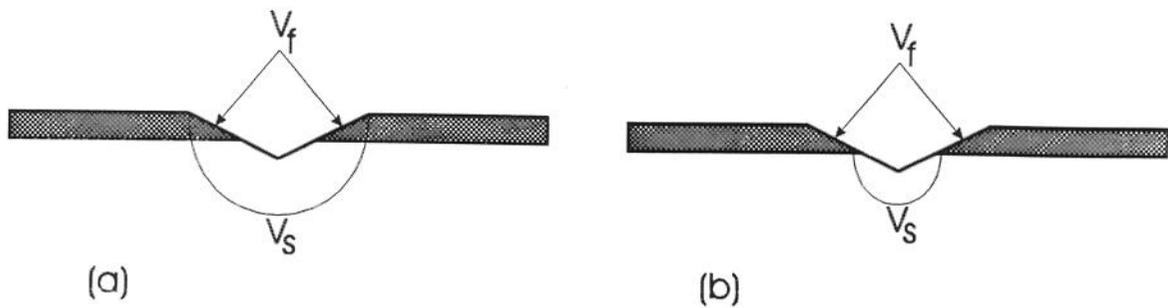


Figura 2.4. (a) Geometria utilizada por Burnett & Page [9]. V_f e V_s são os volumes de deformação do filme e substrato respectivamente. (b) Modificação de (a) para revestimentos mais moles que o substrato.

Burnett e Rickerby [13, 14] testaram este modelo para nitreto de titânio (TiN) e carbeto de titânio e tungstênio (WTiC), depositados em vários substratos metálicos e não-metálicos, argumentando obter resultados bastante satisfatórios.

Como foi dito anteriormente, este trabalho foi baseado no modelo desenvolvido por Jönsson e Hogmark, o qual iremos descrever agora com maiores detalhes.

2.4.1. Modelo de Jönsson & Hogmark : Descrição detalhada

A expressão convencional de dureza Vickers (HV), adotada neste estudo, é definida pela razão entre a carga L , aplicada por uma pirâmide de diamante de base quadrada sobre a peça, e a área A , resultante da impressão.

O valor de HV , expresso em termos da diagonal impressa d , seria dado pela eq. 1.1 :

$$HV = \frac{2 L \operatorname{sen} (\alpha / 2)}{d^2}$$

onde $\alpha = 136^\circ$ (ângulo interno entre as faces da pirâmide)

A profundidade da impressão D , é obtida por :

$$D = \frac{d}{2\sqrt{2}} \operatorname{tg} \alpha \approx \frac{d}{7} \quad (2.8)$$

No caso de compostos revestimento - substrato, uma descrição analítica das contribuições individuais de dureza iria exigir um conhecimento profundo do comportamento elástico e plástico do substrato e do revestimento; das características da interface e atrito entre o revestimento e o indentador.

Além disto, a geometria do indentador piramidal implica em uma deformação bastante complexa. Algumas soluções têm sido apresentadas apenas para materiais e geometrias ideais [15, 16].

Para superar estas dificuldades, Jönsson e Hogmark apresentaram um modelo com uma abordagem geométrica simples, baseada no conceito de que a dureza representa a pressão do indentador sobre a área de contato com a peça. O problema consiste em como distribuir as contribuições do substrato e do revestimento para se chegar ao valor da dureza composta do sistema revestimento / substrato.

Esta situação é bastante simplificada quando o filme é fino comparado à profundidade da impressão (D/t alto).

Observações em microscópio eletrônico de varredura mostram que, pelo menos para revestimentos em cromo, ocorrem fissuras nas bordas da impressão (fig. 2.5). Isto permite que, durante o processo de indentação, o revestimento na região interna do indentador transmita a carga (pressão superficial) diretamente ao substrato, onde essencialmente ocorre a deformação plástica.

Portanto, somente o revestimento intacto da parte externa das fissuras pode influir na medida de H_c . (fig. 2.6)

De acordo com o exposto, podemos expressar o valor da dureza do composto H_c como a média ponderada das durezas do filme e do substrato :

$$H_c = \frac{A_f}{A} H_f + \frac{A_s}{A} H_s \quad (2.5)$$

A fig. 2.7 mostra a distribuição das áreas do filme e do substrato (A_f e A_s), de acordo com o modelo. A_f e A_s podem ser expressas em função da diagonal impressa d ou da profundidade da impressão D ($d=7D$) e da espessura do filme t . Para isto, consideram-se duas geometrias, correspondentes aos modelos 1 e 2 (fig. 2.8)

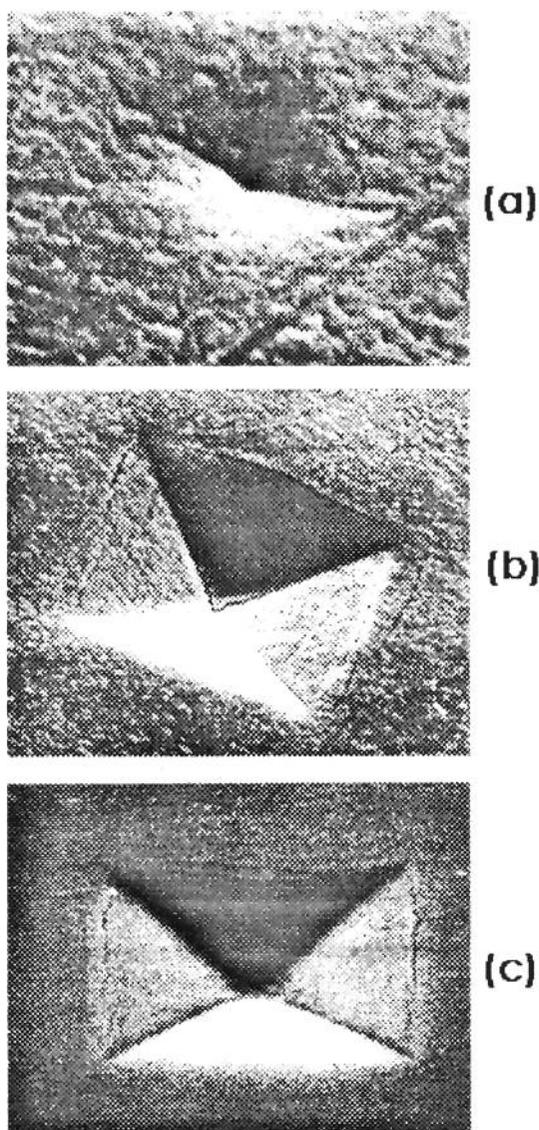


Figura 2.5. Micrografias em microscópio Eletrônico de Varredura de impressões Vickers :

- a) Filme de cromo sobre cobre - $L=10$ gf, $d=8 \mu\text{m}$;**
- b) Filme de cromo sobre cobre - $L=50$ gf, $d=27 \mu\text{m}$;**
- c) Filme de TiN sobre aço de alta resistência à tração - $L=300$ gf, $d=24 \mu\text{m}$ [17]**

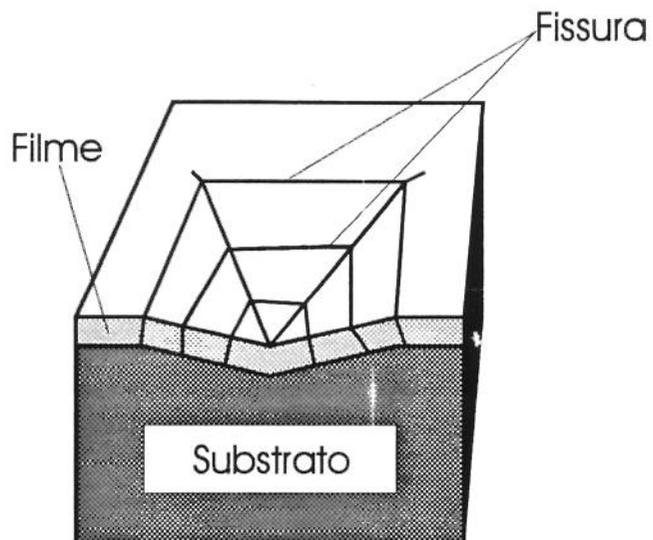


Figura 2.6. Secção transversal de uma impressão em material revestido [8]

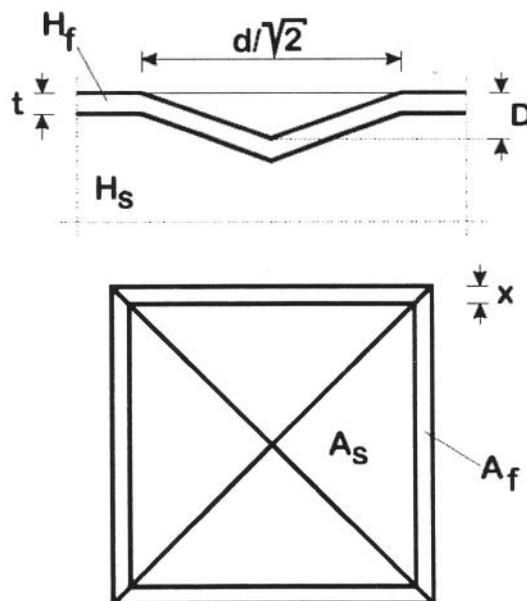


Figura 2.7. Projeções horizontal (em cima) e vertical (em baixo) da impressão [17]

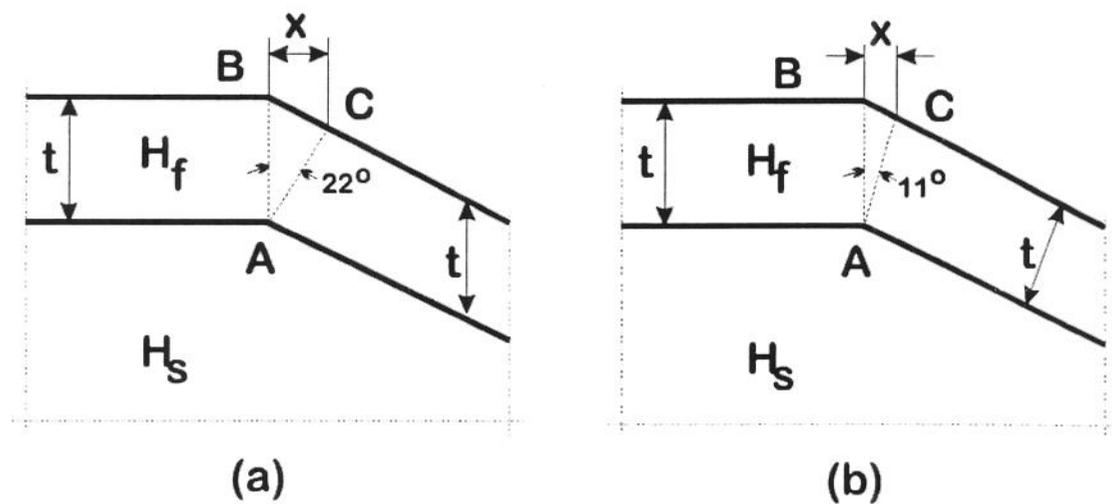


Figura 2.8. Esquema da deformação do filme na borda da impressão [8].

(a) Modelo 1

(b) Modelo 2

No modelo 1, válido para substratos duros em relação à dureza do filme, o filme se deforma plasticamente para se adaptar ao formato do indentador. Neste caso, toda a deformação ocorre dentro do volume ABC (fig. 2.8 a) e é exercida pela resistência do filme H_f atuando sobre a área A_f . No interior da indentação, apenas a dureza do substrato é transmitida através do filme. Partindo desta suposição, qualquer aumento em dureza ΔH_I , devido à presença do filme, pode ser estimado, a partir da eq. (2.5), da seguinte forma :

$$\Delta H_I = H_C - H_s = \frac{A_f}{A} (H_f - H_s)$$

A partir das figs. 2.7 e 2.8 (a) :

$$A_f = A - A_s = \left(\frac{d}{\sqrt{2}}\right)^2 - \left(\frac{d}{\sqrt{2}} - 2x\right)^2 = \frac{d^2}{2} - \left(\frac{d}{\sqrt{2}} - 2t \sin 22^\circ \cos 22^\circ\right)^2$$

$$= 2\sqrt{2} \operatorname{sen} 22^\circ \cos 22^\circ dt - 4 \operatorname{sen}^2 22^\circ \cos^2 22^\circ t^2 \quad (2.9)$$

Conseqüentemente :

$$\frac{A_f}{A} = \frac{A_f}{\left(\frac{d}{\sqrt{2}}\right)^2} = 4\sqrt{2} \operatorname{sen} 22^\circ \cos 22^\circ \frac{t}{d} - 8 \operatorname{sen}^2 22^\circ \cos^2 22^\circ \left(\frac{t}{D}\right)^2 \quad (2.10)$$

A partir da eq. 2.9 :

$$\frac{D}{d} = \frac{\operatorname{tg} 22^\circ}{2\sqrt{2}} \quad (2.11)$$

Em termos de profundidade de impressão D , (2.11) em (2.10) :

$$\frac{A_f}{A} = 2 C_1 \frac{t}{D} - C_1^2 \left(\frac{t}{D}\right)^2 \quad (2.12)$$

Onde $C_1 = \operatorname{sen}^2 22^\circ$

Portanto :

$$\Delta H_1 = \left\{ 2C_1 \frac{t}{D} - C_1^2 \left(\frac{t}{D}\right)^2 \right\} (H_f - H_s) \quad (2.13)$$

No modelo 2, a geometria sugerida é para os casos de revestimentos duros em substratos moles, em que supõe-se que o filme se acomode ao indentador pela formação de fissuras no interior da impressão, provavelmente devido a um processo de fratura frágil. A deformação ocorre dentro da região $AB'C$ (fig. 2.8 b)

Portanto, o aumento de dureza ΔH_2 para o modelo 2 seria :

$$\Delta H_2 = H_c - H_s = \frac{A_f}{A} (H_f - H_s)$$

A partir das figs. 2.7 e 2.8 (b) :

$$\begin{aligned} A_f = A - A_s &= \left(\frac{d}{\sqrt{2}}\right)^2 - \left(\frac{d}{\sqrt{2}} - 2t\right)^2 = \frac{d^2}{2} - \left(\frac{d}{\sqrt{2}} - 2t \operatorname{tg} 11^\circ \cos 22^\circ\right)^2 = \\ &= 2\sqrt{2} \operatorname{tg} 11^\circ \cos 22^\circ dt - 4 \operatorname{tg}^2 11^\circ \cos^2 22^\circ t^2 \end{aligned} \quad (2.14)$$

Conseqüentemente :

$$\frac{A_f}{A} = 4\sqrt{2} \operatorname{tg} 11^\circ \cos 22^\circ \frac{t}{d} - 8 \operatorname{tg}^2 11^\circ \cos^2 22^\circ \left(\frac{t}{d}\right)^2 \quad (2.15)$$

(2.11) em (2.15) :

$$\frac{A_f}{A} = 2 C_2 \frac{t}{D} - C_2^2 \left(\frac{t}{D}\right)^2 \quad (2.16)$$

onde $C_2 = 2 \operatorname{sen}^2 11^\circ$

Portanto :

$$\Delta H_2 = \left\{ 2C_2 \frac{t}{D} - C_2^2 \left(\frac{t}{D}\right)^2 \right\} (H_f - H_s) \quad (2.17)$$

Resumindo, dada a espessura do filme t , pode-se calcular a dureza do filme H_f diretamente após lidas e calculadas as durezas do substrato e composto H_s e H_c medidas a uma mesma profundidade de impressão D (ou diagonal d), pela transformação das expressões (2.13) ou (2.17) :

$$H_f = H_s + \frac{H_c - H_s}{2C_{1,2}\left(\frac{t}{D}\right) - C_{1,2}\left(\frac{t}{D}\right)^2} \quad (2.18)$$

Para checar a validade desta expressão, Jönsson e Hogmark [8] utilizaram peças de cromo duro depositado em 4 tipos diferentes de substrato : Aço para esfera de rolamento (650 HV), aço de alta resistência e baixa liga (510 HV), aço inox (190 HV) e cobre (93 HV).

A tabela 2.1 a seguir mostra os resultados de dureza média do filme de cromo (H_f) a partir dos modelos 1 e 2. O valor médio "real" de dureza do filme de cromo testado é $1200 \pm 50 \text{ kgf mm}^{-2}$.

Tabela 2.1. Dureza de um filme de cromo depositado por evaporação (espessura $1 \mu\text{m}$) [8]

Substrato	Dureza do filme de Cromo	
	Modelo 1	Modelo 2
Aço para esfera de rolamento	1170	(1630)
Aço de alta resistência / baixa liga	1460	(2350)
Aço Inox	(860)	1480
Cobre	(700)	1250

A tabela acima justifica a utilização de 2 modelos, o primeiro para substratos relativamente duros e o segundo para substratos moles.

A maneira da deformação de um filme é determinada pela dureza do substrato. Um substrato duro permite que o filme se deforme plasticamente, enquanto que em um substrato mole o filme apresenta

um comportamento frágil, com a formação de fissuras ao longo da diagonal.

Jönsson e Hogmark [8] também apresentaram estudos comparativos entre os valores de H_f preditos pelos modelos e os valores de H_f obtidos experimentalmente (cortando a peça e medindo diretamente). Os resultados estão na fig. 2.9, onde :

$$\Delta \hat{H} = \frac{H_C - H_S}{H_f - H_S} \quad (2.19)$$

A diferença de dureza $\Delta \hat{H}$ é obtida através das eqs. 2.13 e 2.17, plotando-se o fator geométrico (entre chaves) destas equações.

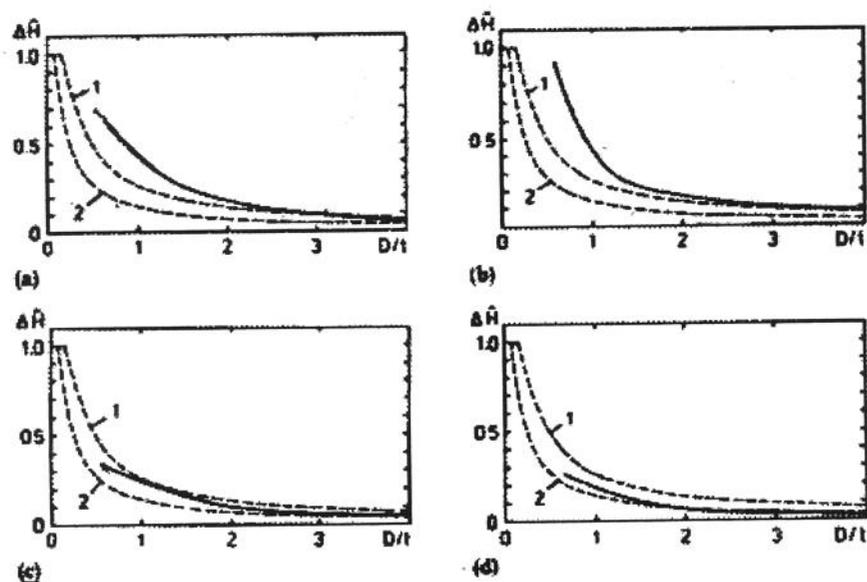


Figura 2.9. Curvas experimentais e dos modelos para $\Delta \hat{H} \times \frac{D}{t}$

- (a) aço para esferas de rolamento,
- (b) aço de alta resistência e baixa liga,
- (c) aço inox e
- (d) cobre [8]

Pode-se observar, na fig. 2.9, a maior proximidade entre as curvas experimentais e o modelo 1 para os casos (a) e (b) e o modelo 2 para os casos (c) e (d), o que vem reafirmar as diferenças de aplicação dos modelos.

Jönsson e Hogmark também definiram o valor mínimo de espessura como sendo 2000 Å. Apesar de não haver nenhum limite teórico, existe a dificuldade de se determinar as diferenças H_c-H_s para filmes extremamente finos.

Vários outros autores utilizaram o modelo de Jönsson e Hogmark em seus trabalhos. George, Dua e Agarwala [18] realizaram estudos em revestimentos de boro; Scaglione e Emiliani [19] em revestimentos de Carbono amorfo hidrogenado (a - C:H). Ambos obtiveram resultados bastante pertinentes e confiáveis quando comparados aos valores experimentais.

Perante todo o exposto, podemos justificar a escolha deste modelo como base de nosso estudo. É um modelo simples, prático, não destrutivo e, principalmente, com resultados bastante próximos aos experimentais.

Para este trabalho iremos testar um revestimento duro eletrodepositado, o cromo, e um revestimento dúctil, o níquel químico. Realizaremos também um estudo de espessuras de revestimento em ambos os casos, que será discutido nos capítulos a seguir.

2.5. Referências bibliográficas

1. Samuels, L. E.; in Blau, P. J. e Laun, B. R. (eds) : "*Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*", ASTM STP 889, Philadelphia, PA 1986, pp. 5-25.
2. Sargent, P. M.; in Blau, P. J. e Laun, B. R. (eds) : "*Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*", ASTM STP 889, Philadelphia, PA 1986, pp. 160-174.
3. Bückle, H.; in Westbrook, J. W. e Conrad, H. (eds) : "*The Science of Hardness Testing and its Research Applications*", American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973, pp. 453-491.
4. Almond, E. A. : "*Vacuum*", 35 (1984), pp. 835.
5. Nishibori, M. & Kinosita, K. : "*Ultramicrohardness of vacuum - deposited films I : ultramicrohardness tester*", Thin Solid films, 51 (1978), pp. 13-21.
6. Tabor, D. : "*The Hardness of Solids, Rev. Phys. Technol.*, 1 (1970), pp. 145-179.
7. Pethica J. B., in V. Ashworth, W. A. Grant e R. P. Procter (eds), *Ion Implantation into Metals*, Pergamon, Oxford, 1982, p. 147.
8. Jönsson, B. & Hogmark, S.: "*Hardness Measurements of Thin Films*", Thin Solid Films, 114 (1984), pp. 257-260.
9. Burnett, P. J. & Page, T. F., J. Mater Sci., 19 (1984), p. 845.
10. Weiler, W. : "*Dynamic Loading : A New Microhardness Test Method*", Journal of Testing and Evaluation, JTEVA, vol. 18, nº 4, 1990, pp. 229-239.

11. Dubiel, D. : "*Investigations into Determination of Microhardness of Thin Hard Coatings Measured whilst under the Action of the Test load*"; *Prakt. Met.*, 26 (1989), p. 464.
12. Forges, G. & Degout, D. : "*Interpretation of the Indentation Size Effect in Vickers Microhardness Measurements - Absolute Hardness of Materials*"; *Thin Solid Films*, 181 (1989), pp. 365-374.
13. Burnett, P. J. & Rickerby, D. S. : "*The Mechanical Properties of Wear-resistant Coatings I : Modelling of Hardness Behavior*"; *Thin Solid Films*, 148 (1987), pp. 41-50.
14. Burnett, P. J. & Rickerby, D. S. : "*The Mechanical Properties of Wear-resistant Coatings II : Experimental Studies and Interpretation of Hardness*"; *Thin Solid Films*, 148 (1987), pp. 51-65.
15. Kennedy, F. E. & Ling, F. F. : "*Transactions of the ASME*"; *Journal of Engineering Materials and Thecnology*, vol. 95, no 2, 1974, pp. 97-103.
16. Pauwelussen, J. P. & Alblas, J. B. : "*Acta Machanica*", vol. 35, 1980, pp. 109-126.
17. Vingsbo, O.; Hogmark, S.; Jönsson, B. e Ingemarsson, A. : "*Indentation Hardness of Surface - Coated Materials*", *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*, ASTM STP 889, P. J. Blau e B. R. Lawn, Eds., American Society for testing and Materials, Philadelphia, 1986, pp. 257-271.
18. George, V. C. ; Dua, A. K. e Agarwala, R. P. : "*Microhardness Measurements on Boron Coatings*", *Thin Solid Films*, 152 (1987) L 131-133.

19. Scaglione, S. & Emiliani, G. : "*Mechanical properties (hardness and adhesion) of a - C:H thin films produced by dual ion beam sputtering*", J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 7, no 3, 1988, pp. 2303-2306.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Introdução

Neste trabalho foram utilizadas amostras de aço revestidas com várias espessuras de cromo duro e níquel químico. As amostras foram obtidas através das técnicas que passamos a descrever.

3.2. Materiais

3.2.1. Corpos de prova utilizados

Utilizamos seis peças de aço 1020 usinado como corpos de prova, conforme a fig. 3.1. As peças foram desenhadas de tal forma que, uma vez revestidas, proporcionassem a formação de um filme uniforme, sem "cantos vivos". As dimensões foram projetadas para melhor adequação ao equipamento de medida de dureza.

As peças de aço sofreram um polimento mecânico com uma seqüência de lixas 120, 220, 320, 400 e 600, seguido de polimento em feltro com pasta de diamante para ferrosos com partículas de $6\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$ [1]. Neste estágio a superfícies das peças apresentavam-se com brilho

especular e prontas para serem efetuadas as leituras de microdureza, e em seguida receberem os revestimentos de níquel químico e cromo.

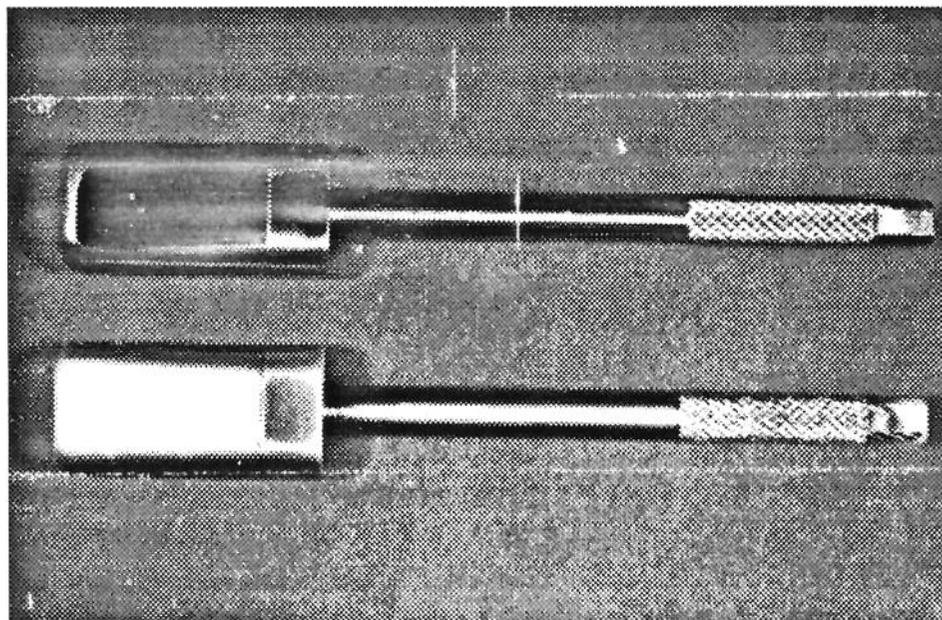


Figura 3.1. Peças utilizadas como corpos de prova

3.2.2. Obtenção das amostras revestidas com cromo duro

A denominação cromo duro é desnecessária, pois todo cromo eletrodepositado possui dureza elevada, oferecendo ótima resistência ao desgaste da camada. Esta dureza deve-se à sua estrutura e ao hidrogênio contido na camada [2].

De acordo com seu potencial padrão, o cromo é um metal não nobre que deveria comportar-se como ferro quanto à sua resistência à corrosão. Mas na prática o inverso é observado, pois o cromo se passiva superficialmente em meios pouco oxidantes, tornando-se muito nobre. Sua única desvantagem é não ser soldável [3].

A solução convencional para eletrodeposição de cromo possui dois constituintes : trióxido de cromo (CrO_3), o qual combina-se com água para formar o ácido crômico (H_2CrO_4), e o íon sulfato (SO_4^{2-}) introduzido como ácido sulfúrico. O óxido de cromo é adicionado em concentrações de 150-600 g/L. A relação $\text{CrO}_3/\text{SO}_4^{2-}$ deve ser mantida em 100/1 [4].

Para este trabalho esta relação foi respeitada, e o processo de deposição ocorreu à temperatura de 50°C com corrente de 20 A/dm^2 num banho com 300 g/L de CrO_3 e 1,7 ml/L de H_2SO_4 ($d=1,8 \text{ g/L}$).

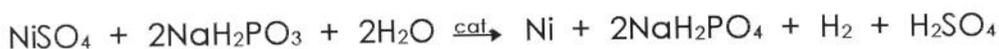
A operação foi realizada nas instalações da empresa Super-Cromo Ltda, Campinas - SP. O tanque de eletrodeposição foi construído em aço carbono revestido com PVC e os anodos utilizados foram de chumbo.

As amostras obtidas tiveram revestimentos com espessuras de $1,5 \mu\text{m}$, $8,6 \mu\text{m}$ e $23,4 \mu\text{m}$ medidas através de microscópio óptico com ocular graduada.

3.2.3. Obtenção das amostras revestidas com níquel químico

O níquel depositado por redução com hipofosfito é uma liga níquel-fósforo, onde o último varia de 4 a 12 %, num depósito amorfo. Quando o depósito contém no mínimo 8 % de fósforo, possui boa resistência à corrosão, à oxidação e desgaste por atrito, e boa soldabilidade [5].

A solução de deposição contém um sal de níquel e hipofosfito como agente redutor. A reação pode ser descrita como :



O hidrogênio vai evoluindo no processo ao mesmo tempo em que o hipofosfito vai sendo oxidado a fosfato. A reação só acontece na presença de um catalisador. No caso, a própria superfície age como catalisador, de maneira que a reação continua autocalisada até a espessura desejada [6, 7].

Para este trabalho, as peças foram niqueladas pela empresa STG Galvanoplastia, Campinas - SP pelo processo auto-catalítico descrito acima. A solução utilizada foi de 30 g/L de cloreto de níquel e 20 g/L de hipofosfito de sódio, além dos aditivos protegidos por patente. O pH do banho foi fixado em 5 e a temperatura em 90° C.

As amostras obtidas tiveram revestimentos com espessuras de 4,5 µm, 10,8 µm e 11,4 µm medidas através de microscópio óptico com ocular graduada.

3.3. Equipamentos

3.3.1. Medidor de microdureza

O aparelho utilizado no ensaio foi o Medidor de Microdureza ZEISS, modelo mhp 100, acoplado ao microscópio óptico NEOPHOT 30 [8] (fig. 3.2).

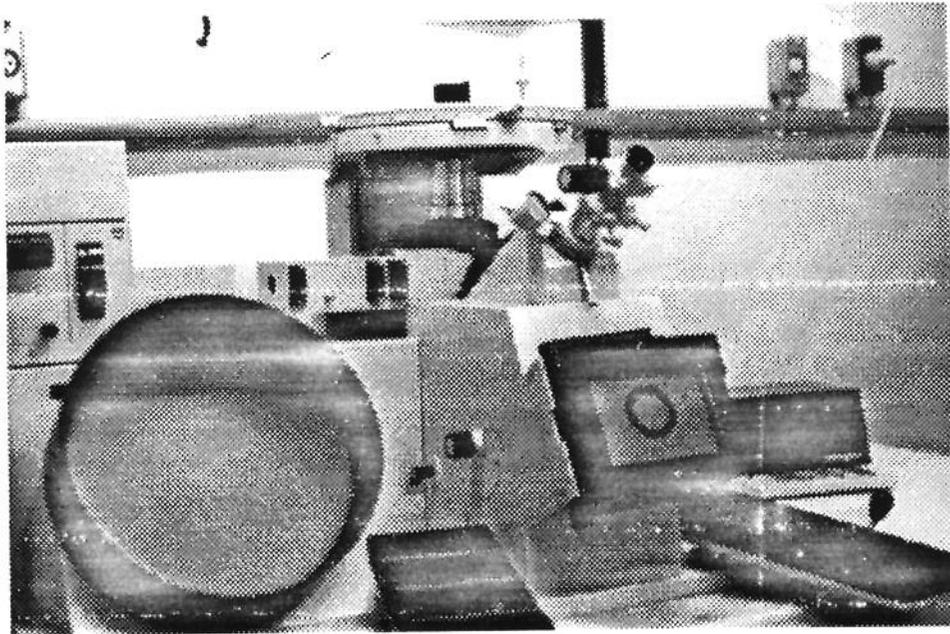


Figura 3.2. Medidor de microdureza ZEISS mhp 100 acoplado ao microscópio NEOPHOT 30

O equipamento possui os seguintes dispositivos :

(a) Penetrador

O ensaio é executado com um penetrador de diamante Vickers. Possui a forma de uma pirâmide regular de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas (fig. 3.3).

(b) Aplicação da carga

A aplicação é perpendicular à mesa de apoio para os corpos de prova. A maior carga, em nosso caso, é de 100 gf. A força de ensaio deve ser aplicada de modo uniforme e isenta de choques. A velocidade de avanço do punção de pressão variou entre $15-50 \mu\text{m/s}$, com um tempo total de ação da força entre 10-15 s. Existe uma escala de aplicação de carga, que possui uma curva de calibração com os valores correspondentes, determinada antes do início do ensaio.

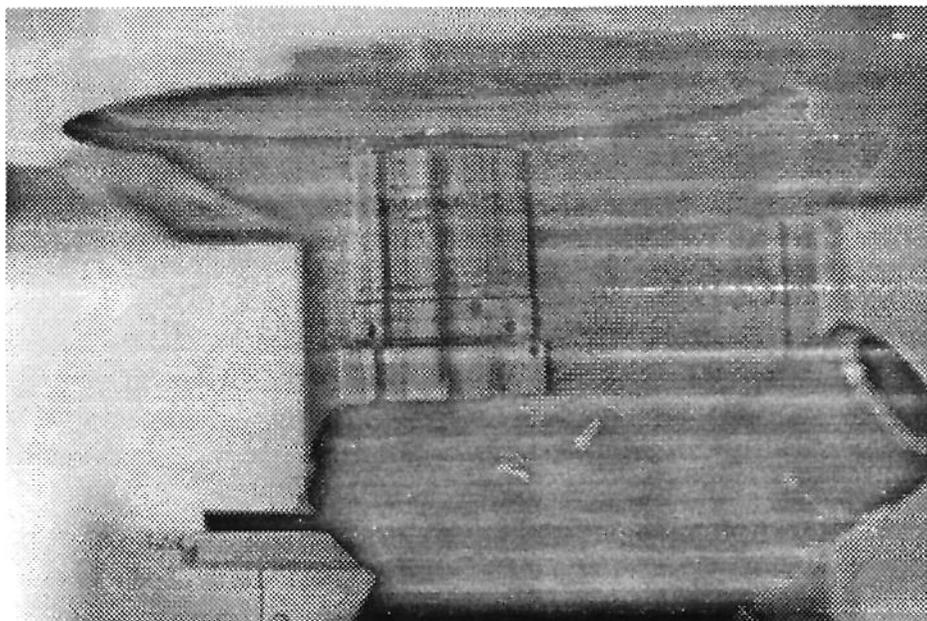


Figura 3.3. Detalhe do penetrador de diamante Vickers

(c) Equipamento óptico de medição

O equipamento óptico de medição (micrômetro) e suas escalas e divisões permitem medidas extremamente precisas. A escala possui comprimento de 1mm, dividida em 100 partes, com erro de graduação de 0,0001mm.

O intervalo de escala utilizado é determinado pela lente objetiva acoplada ao aparelho.

No nosso caso utilizamos uma lente objetiva que permitiu um aumento máximo de 1000 vezes.

3.4. Procedimento experimental

3.4.1. Medida de microdureza do substrato

A primeira fase do experimento consistiu na medida da microdureza das peças de aço sem revestimento. Isto foi realizado após o polimento das mesmas, já descrito no item 3.2.1 deste capítulo.

As medidas foram realizadas nas seis peças, 10 valores de diagonal média (20 valores lidos) para cada carga. Foram aplicados sete valores diferentes de carga : 5, 10, 20 , 40, 65, 80 e 100gf, totalizando 140 medidas por peça.

3.4.2. Revestimento dos corpos de prova

As peças nºs 1, 2 e 3 foram revestidas com cromo eletrodepositado e as peças nºs 4, 5 e 6 com níquel químico, pelos processos descritos nos ítems 3.2.2 e 3.2.3.

O tempo de deposição foi controlado com o objetivo de se obter diferentes espessuras de revestimento para cada peça.

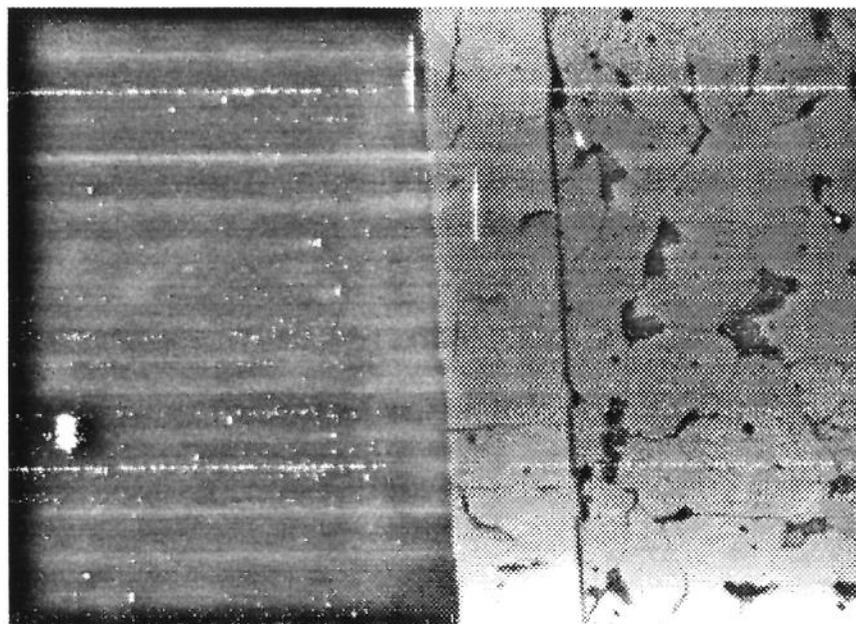
3.4.3. Medida de microdureza do composto

Estas medidas foram realizadas da mesma maneira que para o substrato, totalizando então 140 medidas por peça.

3.4.4. Medida de microdureza do filme

Estas medidas foram realizadas com o objetivo de compará-las posteriormente aos resultados obtidos através do modelo em estudo.

Para isto, foi necessário cortar a peça para que as medidas fossem feitas diretamente na secção transversal do filme (fig. 3.4).



**Figura 3.4. Peça com revestimento de cromo em corte transversal.
Espessura do filme = 23,4 μm . Aumento 1000X**

Neste caso as medidas foram feitas apenas nas peças de maior espessura de filme . Segundo a norma, a espessura da camada deve ser 1,5 vezes maior que o comprimento médio da diagonal da impressão [9, 10].

Foram realizadas então, 140 medidas para cada uma das duas peças.

Neste momento, efetuamos as medidas das espessuras das camadas, checando a não coincidência com os valores previstos.

3.4.5. Estudo estatístico dos resultados

Os valores de dureza do substrato (H_s) e do composto (H_c) medidos, foram utilizados no cálculo de dureza do filme (H_f) através da aplicação do modelo de Jönsson e Hogmark [11], para serem, em seguida, comparados aos valores "reais", medidos na secção transversal da peça.

Estes dados foram tratados estatisticamente, usando um modelo de regressão não-linear.

A regressão não-linear pode ser utilizada para produzir estimativas dos parâmetros, por mínimos quadrados, de um modelo não-linear. Tais ajustes são mais complexos que ajustes para modelos lineares [12].

Vários métodos iterativos são utilizados. Dentre eles, o método de Gauss-Newton é o mais conhecido, utilizando os resíduos em regressão nas derivadas parciais do modelo, com relação aos parâmetros, até a convergência das estimativas dos mesmos [13].

O procedimento NLIN do software SAS, "Statistical Analysis System" foi utilizado para o ajuste do modelo, usando o método de Gauss-Newton modificado.

Análise semelhante foi feita para encontrar uma constante, diferente das propostas por Jönsson e Hogmark [11], que permitiu um ajuste melhor às curvas de valores "reais" de dureza do filme.

Todos estes resultados serão apresentados e discutidos no capítulo 4, que segue.

3.5. Referências bibliográficas

1. "Methods of Preparation of Metallographic Specimens", E3-80, Annual Book of ASTM Standards, vol 03.03, 1980.
2. Bertazzoli, R. : "Tratamento Superficial dos Metais", Apostila do curso de graduação em Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1987.
3. Russev, D. C. & Karaivanov, S. J.; "Metal Finishing", 1986, p. 21.
4. Galvanotécnica Prática, ed. Polígono, São Paulo, 1973.
5. Mackay, H.; "Plating and Surface Finishing", 1985, p. 28.
6. Henry, J.; "Metal Finishing", 1984, p. 45.
7. Colaroutolo, J. F.; "Plating and Surface Finishing", 1985, p. 22.
8. Manual de Operações do equipamento ZEISS - Model mhp 100 - Microhardness Tester.
9. "Microhardness of Electroplated Coatings", B 578-80, Annual Book of ASTM Standards, vol 03.03, 1980, pp. 450-452.
10. "Materiais Metálicos - Determinação da dureza Vickers" , NBR 6672, ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1981.
11. Jönsson, B. & Hogmark, S.: "Hardness Measurements of Thin Films", Thin Solid Films, 114 (1984), pp. 257-260.
12. Gallant, A. R.: "Nonlinear Regression", American Statistician, 29, 1975, pp. 73-81.

13. Hartley, H. O.: "*The Modified Gauss-Newton for Fitting of Nonlinear Regression Functions by Least Squares*", *Technometrics*, 3, 1961, pp. 269-280.

RESULTADOS E DISCUSSÃO**4.1. Considerações gerais**

Conforme já foi dito anteriormente, neste trabalho utilizamos peças de aço revestidas com cromo e níquel.

Estas peças serão citadas de acordo com os seus números, e possuem as seguintes características :

PEÇA	1	2	3	4	5	6
Revestimento	cromo	cromo	cromo	níquel	níquel	níquel
Espessura da camada (μm)	1,5	8,6	23,4	4,5	10,8	11,4

Para facilitar a apresentação dos resultados, cada figura terá um número seguido de um índice que irá corresponder a uma peça.

Por exemplo, a fig. 4.1.(1) significa fig. 4.1 para a peça 1, fig. 4.1.(2) significa fig. 4.1 para a peça 2, e assim por diante.

4.2. Apresentação dos resultados

4.2.1. Dureza do substrato e do composto filme-substrato

As figuras 4.1.(1) a 4.1.(6) representam os resultados de dureza lidos diretamente sobre o substrato e sobre o composto filme-substrato em função da diagonal média da indentação.

Em cada figura, cada grupo de 10 pontos corresponde à utilização de uma carga, sendo que cada valor de dureza foi calculado a partir da média das duas diagonais medidas na indentação, segundo a expressão convencional 1.2. Nestes grupos foram utilizadas as cargas de 5gf, 10gf, 20gf, 40gf, 65gf, 80gf e 100gf.

Pode-se observar nestes gráficos uma maior uniformidade para os valores de dureza do substrato, e maior dispersão para os valores de dureza do composto.

As figuras 4.2.(1) a 4.2.(6) representam os valores médios de dureza do substrato e do composto filme-substrato em função da diagonal média.

Estes valores médios foram calculados a partir da média das diagonais de cada grupo de 10 pontos das figuras 4.1.(1) a 4.1.(6), correspondentes a cada um dos valores de carga citados acima.

Cada valor de diagonal média foi utilizado na expressão convencional de dureza (exp. 1.2) para o cálculo da dureza média (do substrato e do composto). Este método é estatisticamente mais significativo que a simples média dos 10 valores de dureza para cada carga das figuras 4.1.(1) a 4.1.(6).

As figuras 4.3.(1) a 4.3.(6) representam curvas com o melhor ajuste para os valores das figuras 4.2.(1) a 4.2.(6). Nestes ajustes restringimos os intervalos de diagonal entre 10 e 20 μm .

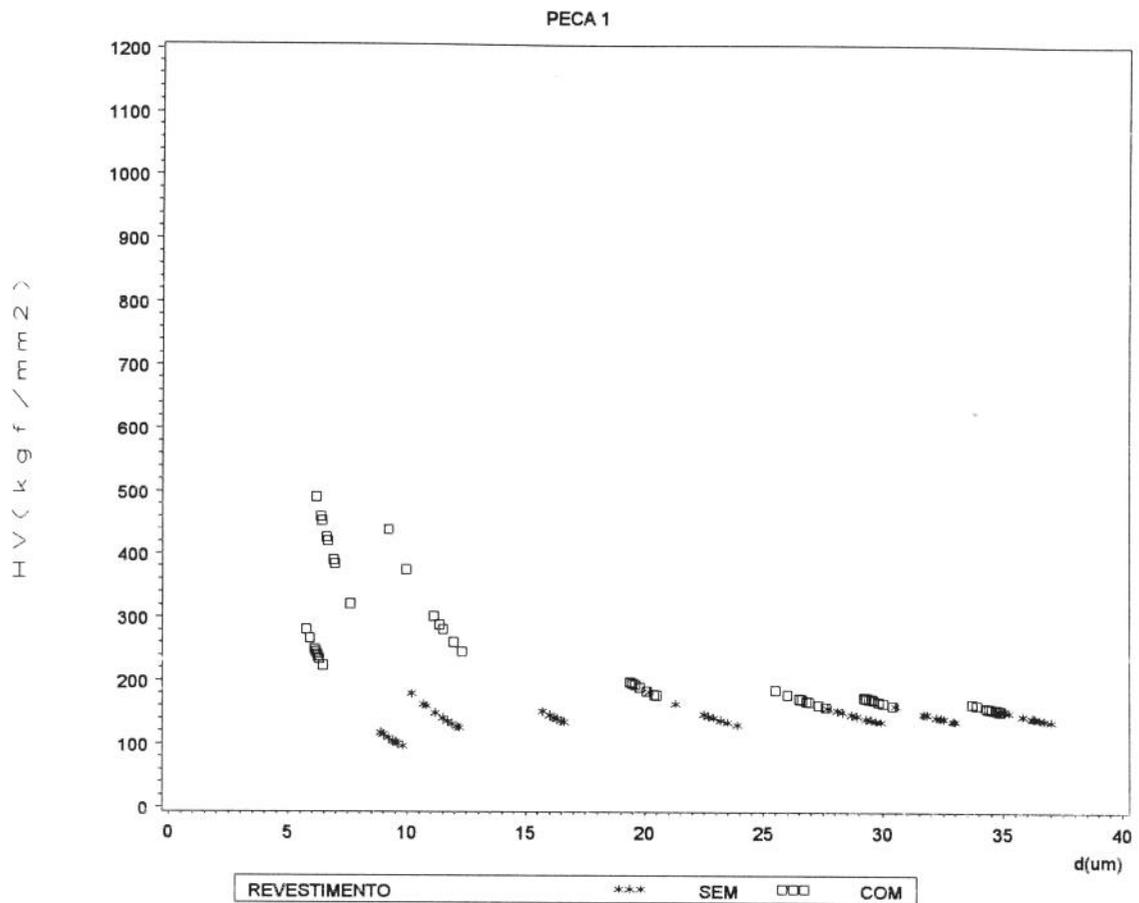


Figura 4.1.(1) Valores de dureza em função da diagonal média medidos diretamente sobre a superfície com (□) e sem (*) revestimento de cromo.
SUBSTRATO : Aço 1020.
REVESTIMENTO : Cromo 1,5 μm
CARGAS : 5gf, 10gf, 20gf, 40gf, 65gf, 80gf e 100gf.

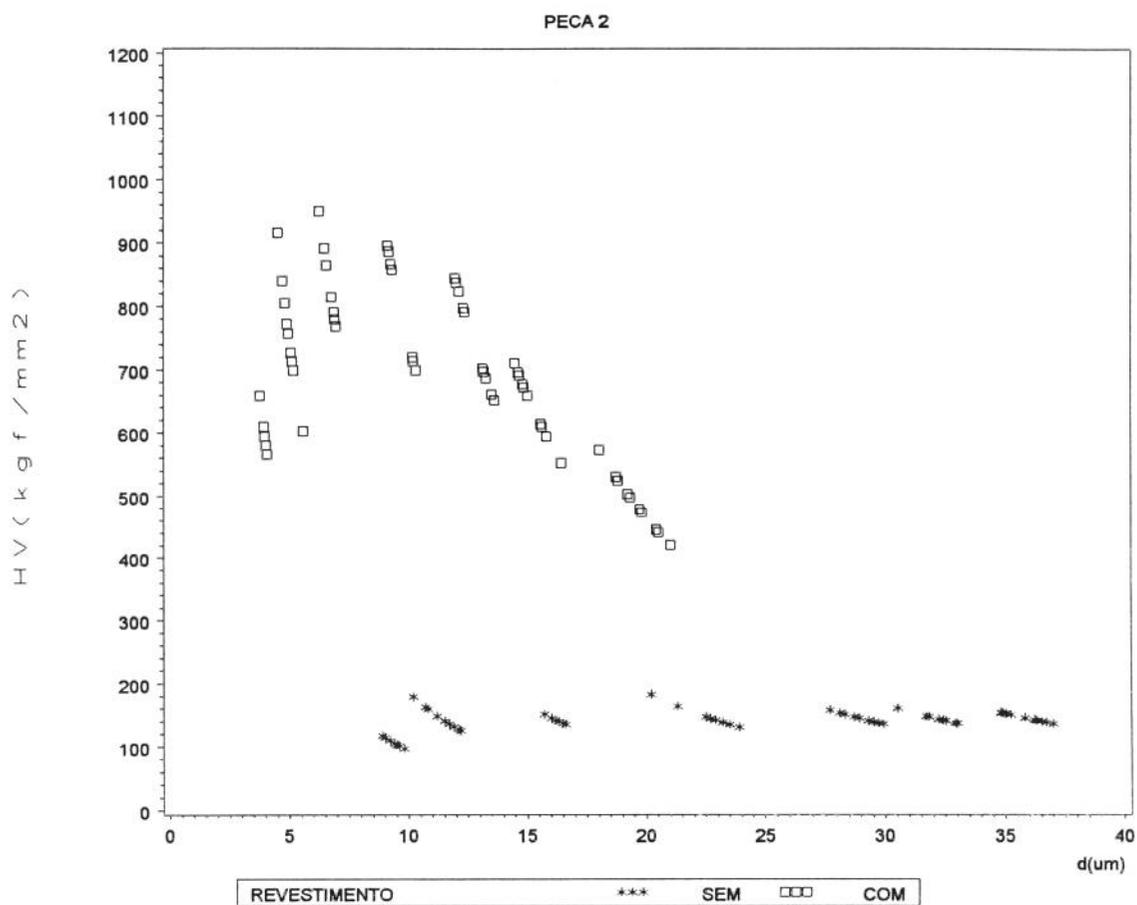


Figura 4.1.(2) Valores de dureza em função da diagonal média medidos diretamente sobre a superfície com (□) e sem (*) revestimento de cromo.

SUBSTRATO : Aço 1020.

REVESTIMENTO : Cromo 8,6 μm

CARGAS : 5gf, 10gf, 20gf, 40gf, 65gf, 80gf e 100gf.

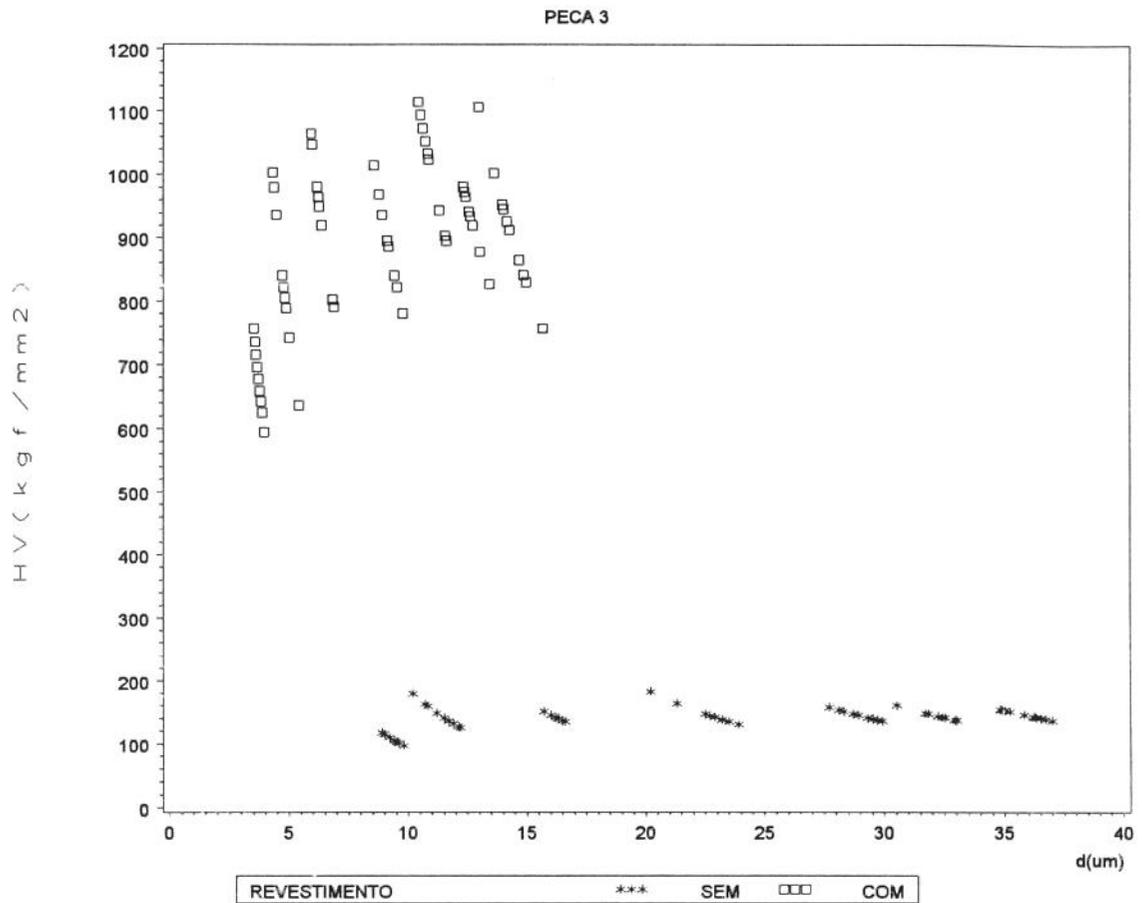
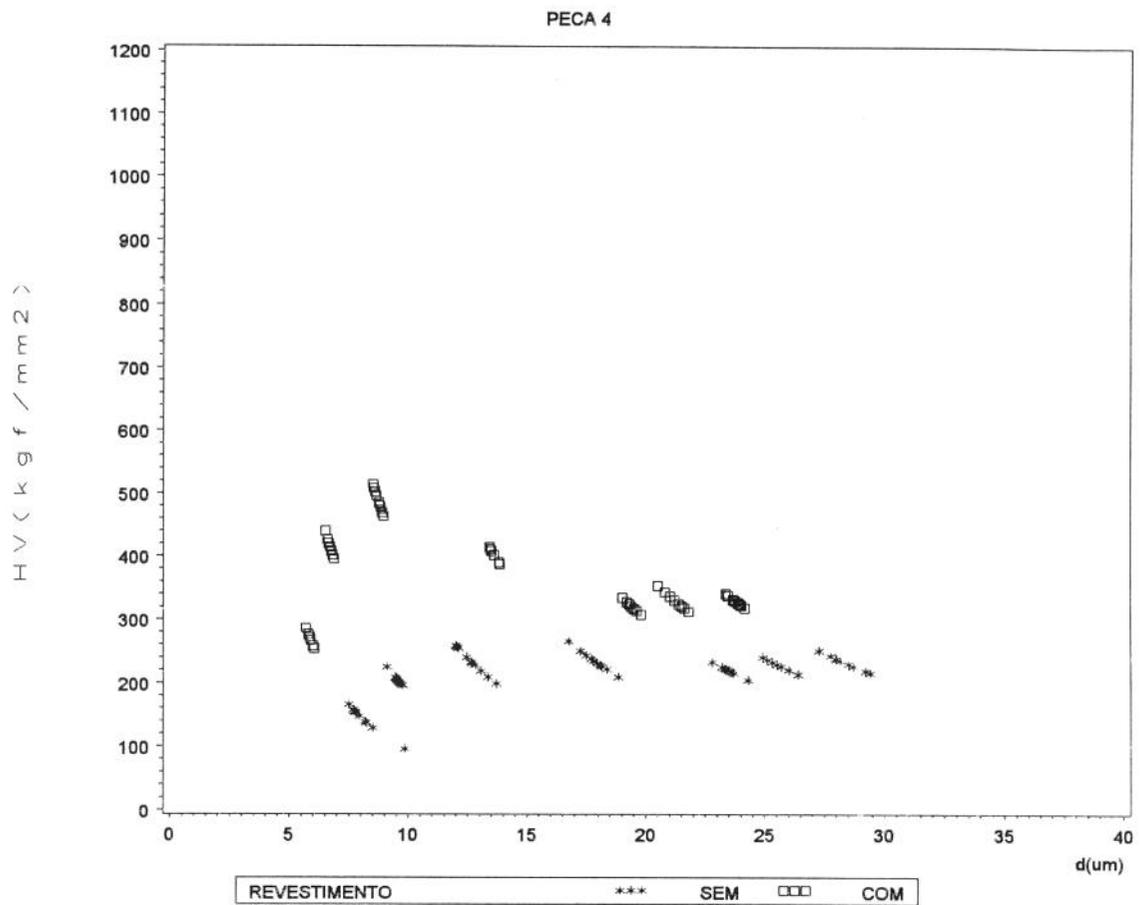


Figura 4.1.(3) Valores de dureza em função da diagonal média medidos diretamente sobre a superfície com (□) e sem (*) revestimento de cromo.

SUBSTRATO : Aço 1020.

REVESTIMENTO : Cromo 23,4 μm

CARGAS : 5gf, 10gf, 20gf, 40gf, 65gf, 80gf e 100gf.



**Figura 4.1.(4) Valores de dureza em função da diagonal média medidos diretamente sobre a superfície com (□) e sem (*) revestimento de níquel.
 SUBSTRATO : Aço 1020.
 REVESTIMENTO : Níquel 4,5 μm
 CARGAS : 5gf, 10gf, 20gf, 40gf, 65gf, 80gf e 100gf.**

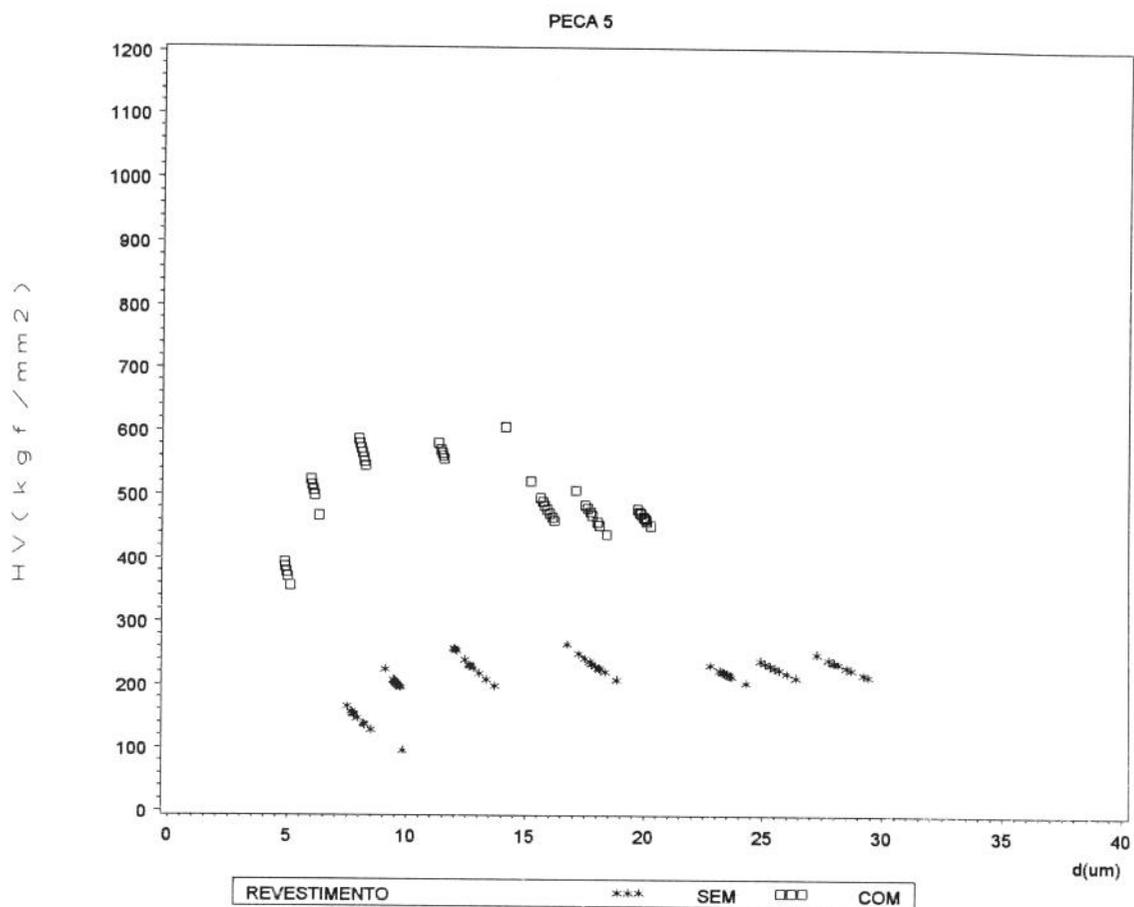


Figura 4.1.(5) Valores de dureza em função da diagonal média medidos diretamente sobre a superfície com (□) e sem (*) revestimento de níquel.

SUBSTRATO : Aço 1020.

REVESTIMENTO : Níquel 10,8 μm

CARGAS : 5gf, 10gf, 20gf, 40gf, 65gf, 80gf e 100gf.

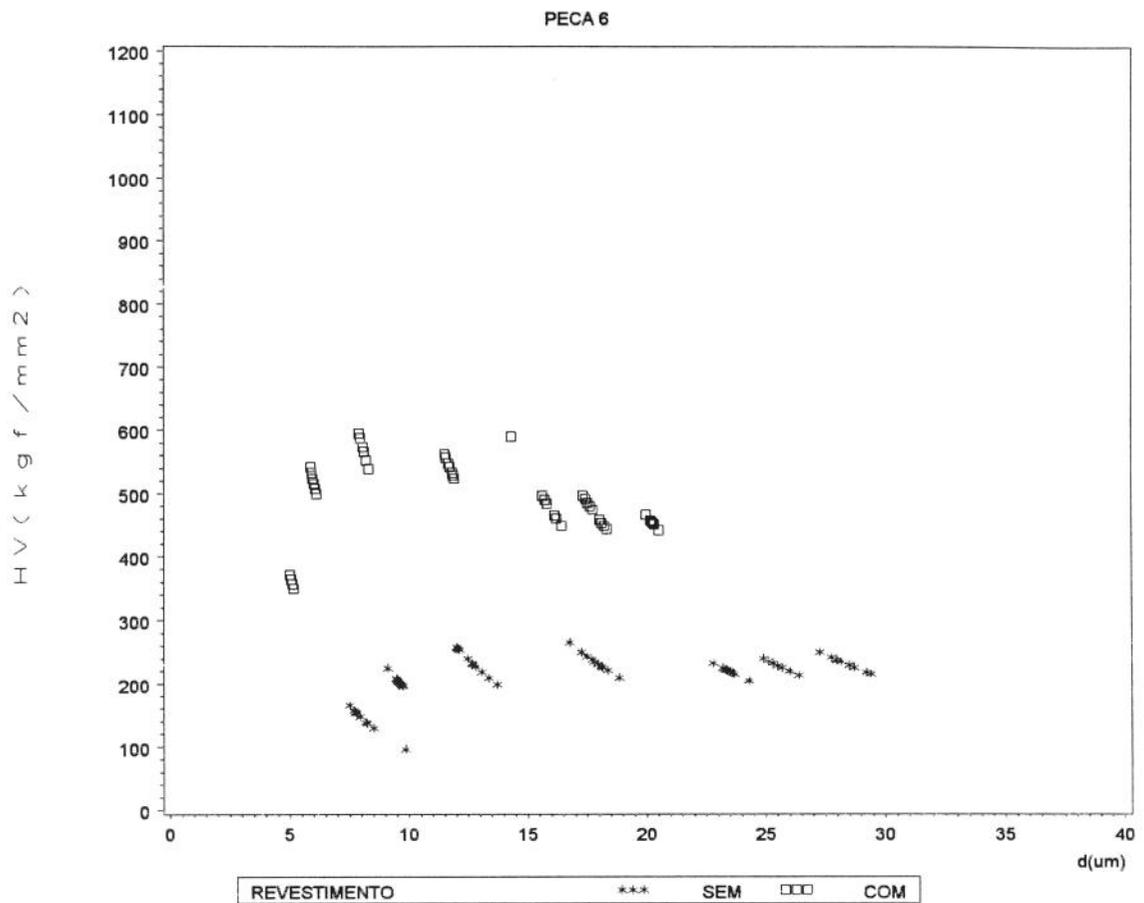


Figura 4.1.(6) Valores de dureza em função da diagonal média medidos diretamente sobre a superfície com (□) e sem (*) revestimento de níquel.

SUBSTRATO : Aço 1020.

REVESTIMENTO : Níquel 11,4 μm

CARGAS : 5gf, 10gf, 20gf, 40gf, 65gf, 80gf e 100gf.

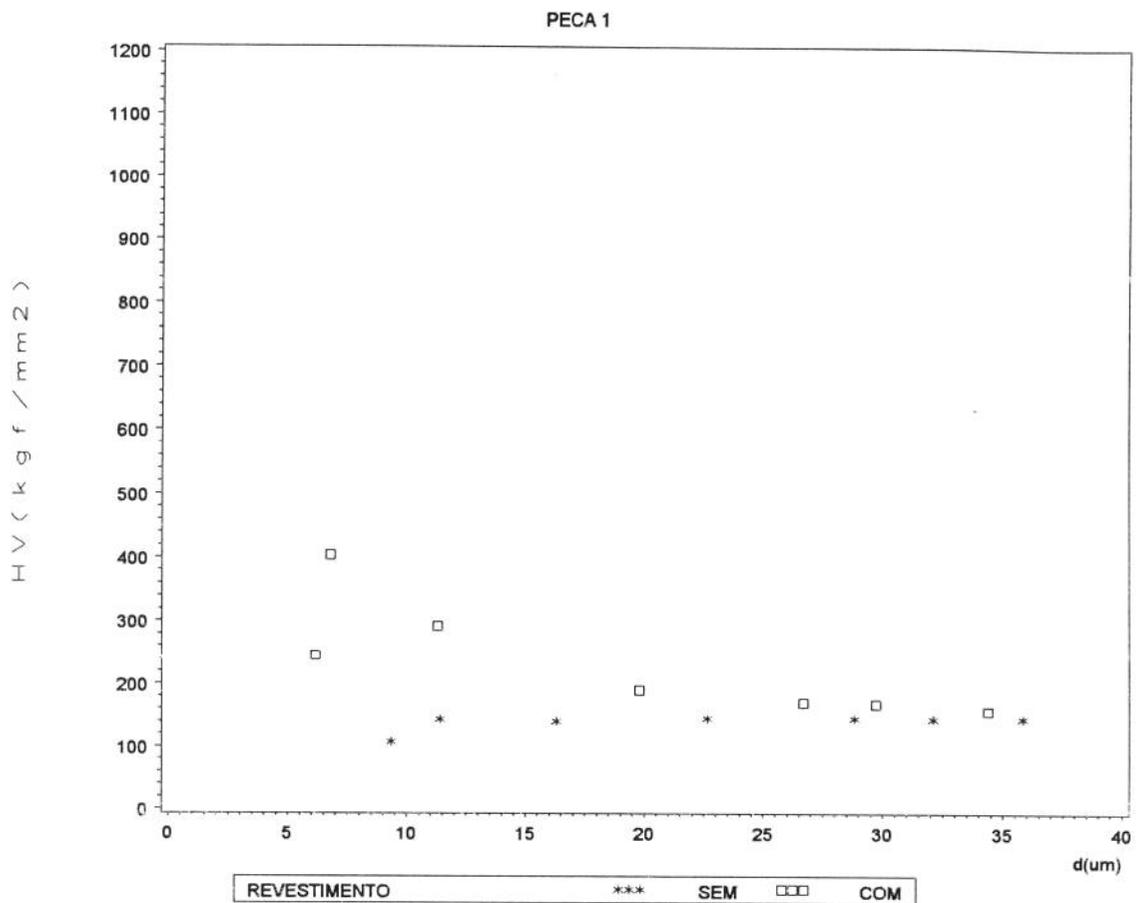


Figura 4.2.(1) Valores médios de dureza em função da diagonal média calculados a partir da média das diagonais de cada grupo de 10 valores da figura 4.1.(1)
(*) sem revestimento (□) com revestimento de cromo;
SUBSTRATO : Aço 1020.
REVESTIMENTO : Cromo 1,5 μm
CARGAS : 5gf, 10gf, 20gf, 40gf, 65gf, 80gf e 100gf.

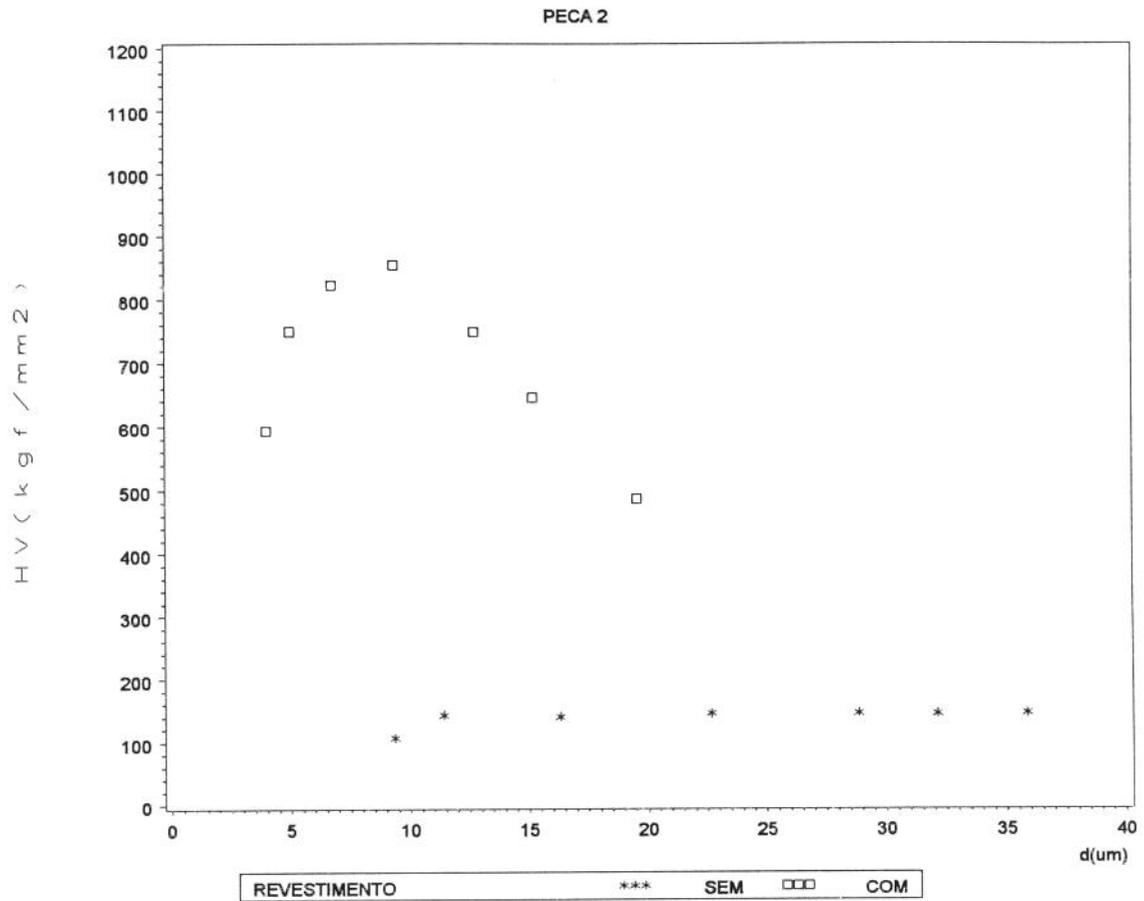


Figura 4.2.(2) Valores médios de dureza em função da diagonal média calculados a partir da média das diagonais de cada grupo de 10 valores da figura 4.1.(2)
(*) sem revestimento (□) com revestimento de cromo;
SUBSTRATO : Aço 1020.
REVESTIMENTO : Cromo 8,6 μm
CARGAS : 5gf, 10gf, 20gf, 40gf, 65gf, 80gf e 100gf.

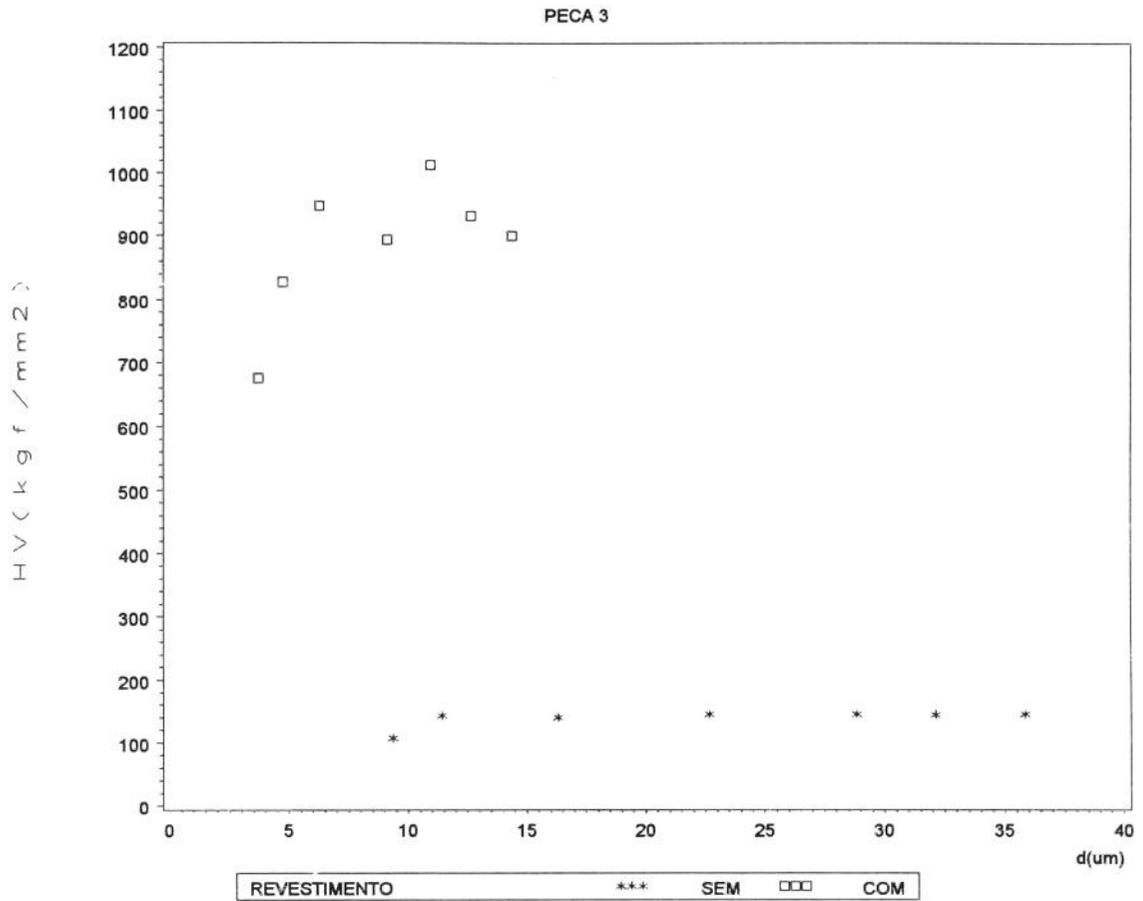


Figura 4.2.(3) Valores médios de dureza em função da diagonal média calculados a partir da média das diagonais de cada grupo de 10 valores da figura 4.1.(3)
(*) sem revestimento (□) com revestimento de cromo;
SUBSTRATO : Aço 1020.
REVESTIMENTO : Cromo 23,4 μm
CARGAS : 5gf, 10gf, 20gf, 40gf, 65gf, 80gf e 100gf.

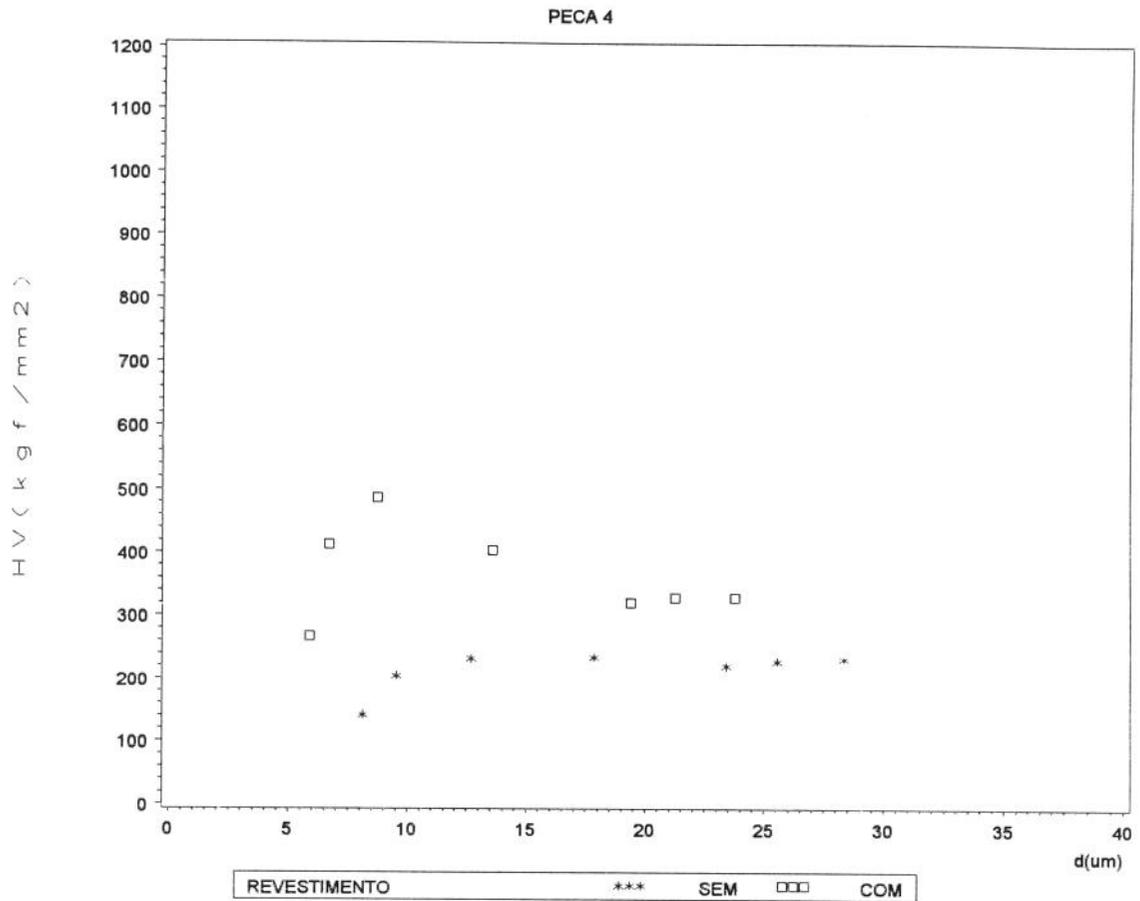


Figura 4.2.(4) Valores médios de dureza em função da diagonal média calculados a partir da média das diagonais de cada grupo de 10 valores da figura 4.1.(4)
(*) sem revestimento (□) com revestimento de níquel;
SUBSTRATO : Aço 1020.
REVESTIMENTO : Níquel 4,5 μm
CARGAS : 5gf, 10gf, 20gf, 40gf, 65gf, 80gf e 100gf.

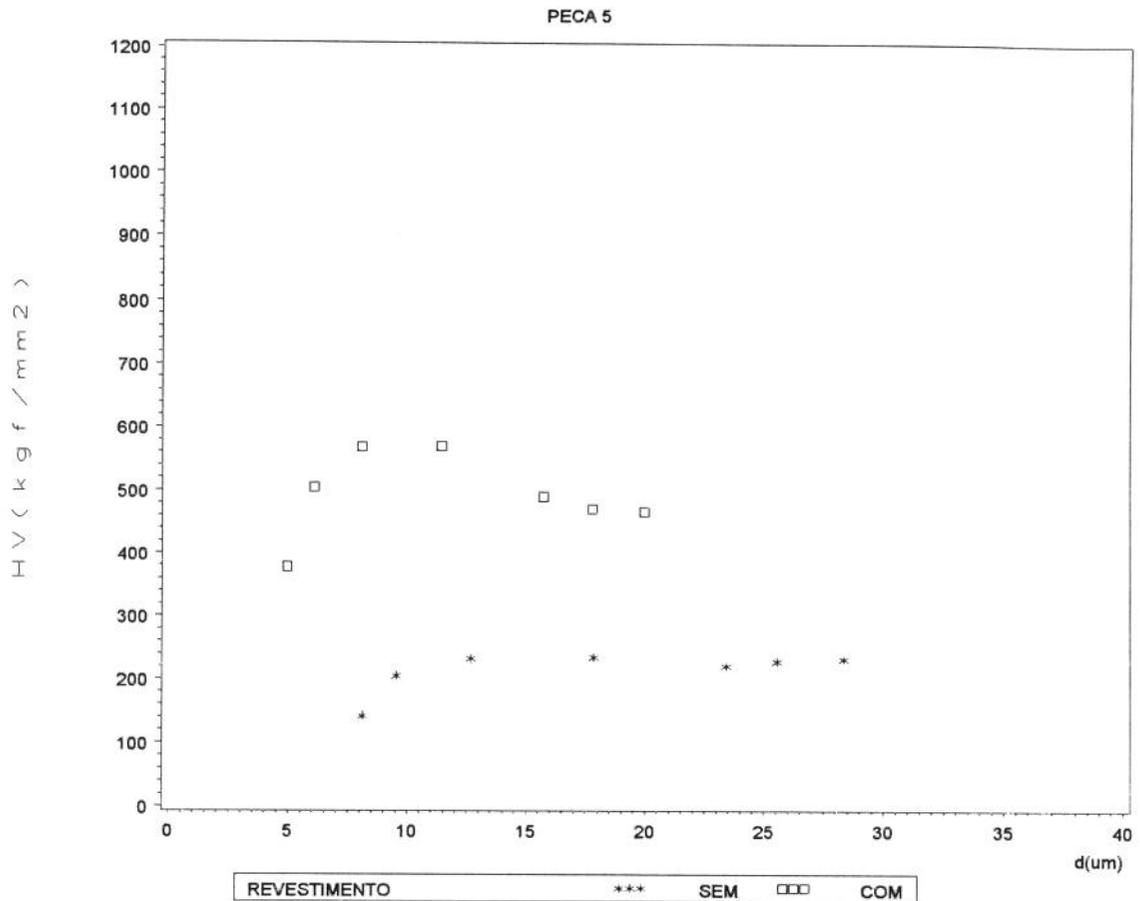


Figura 4.2.(5) Valores médios de dureza em função da diagonal média calculados a partir da média das diagonais de cada grupo de 10 valores da figura 4.1.(5)
(*) sem revestimento (\square) com revestimento de níquel;
SUBSTRATO : Aço 1020.
REVESTIMENTO : Níquel $10,8 \mu\text{m}$
CARGAS : 5gf, 10gf, 20gf, 40gf, 65gf, 80gf e 100gf.

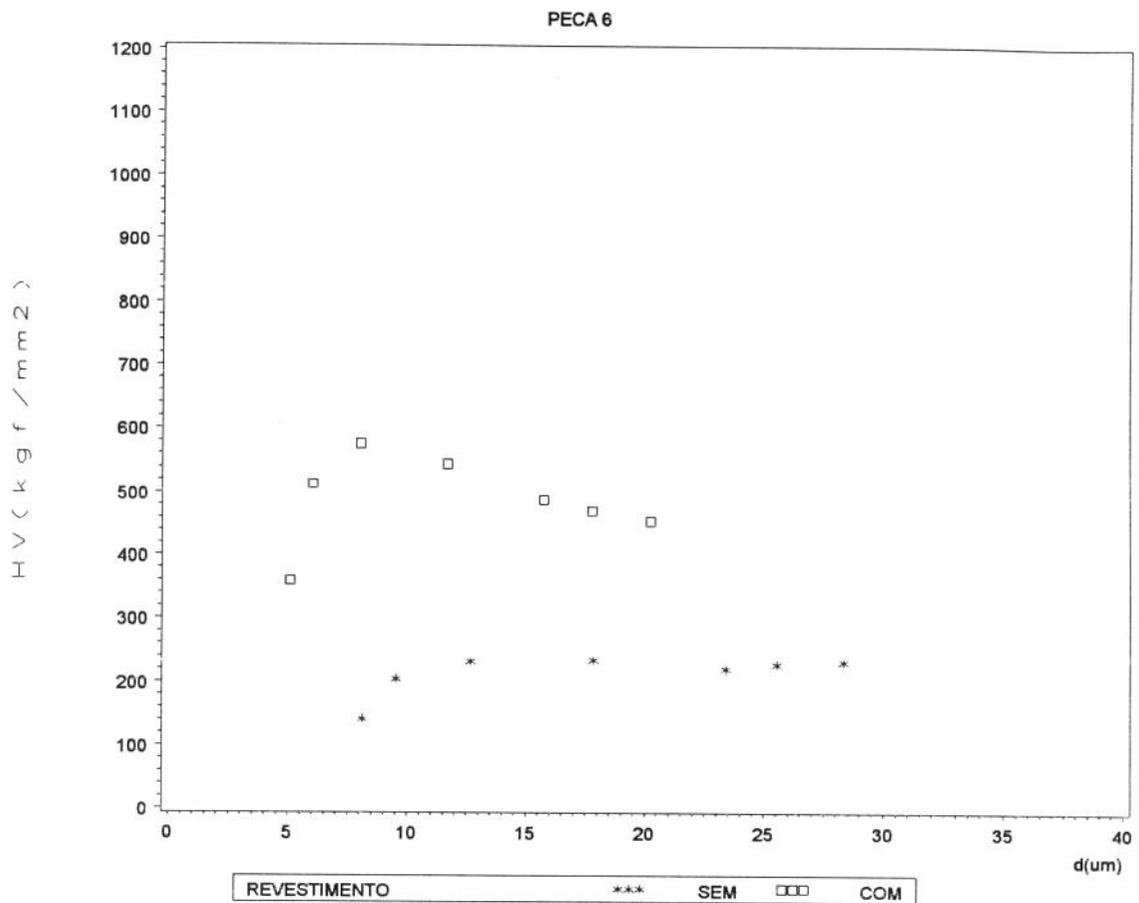
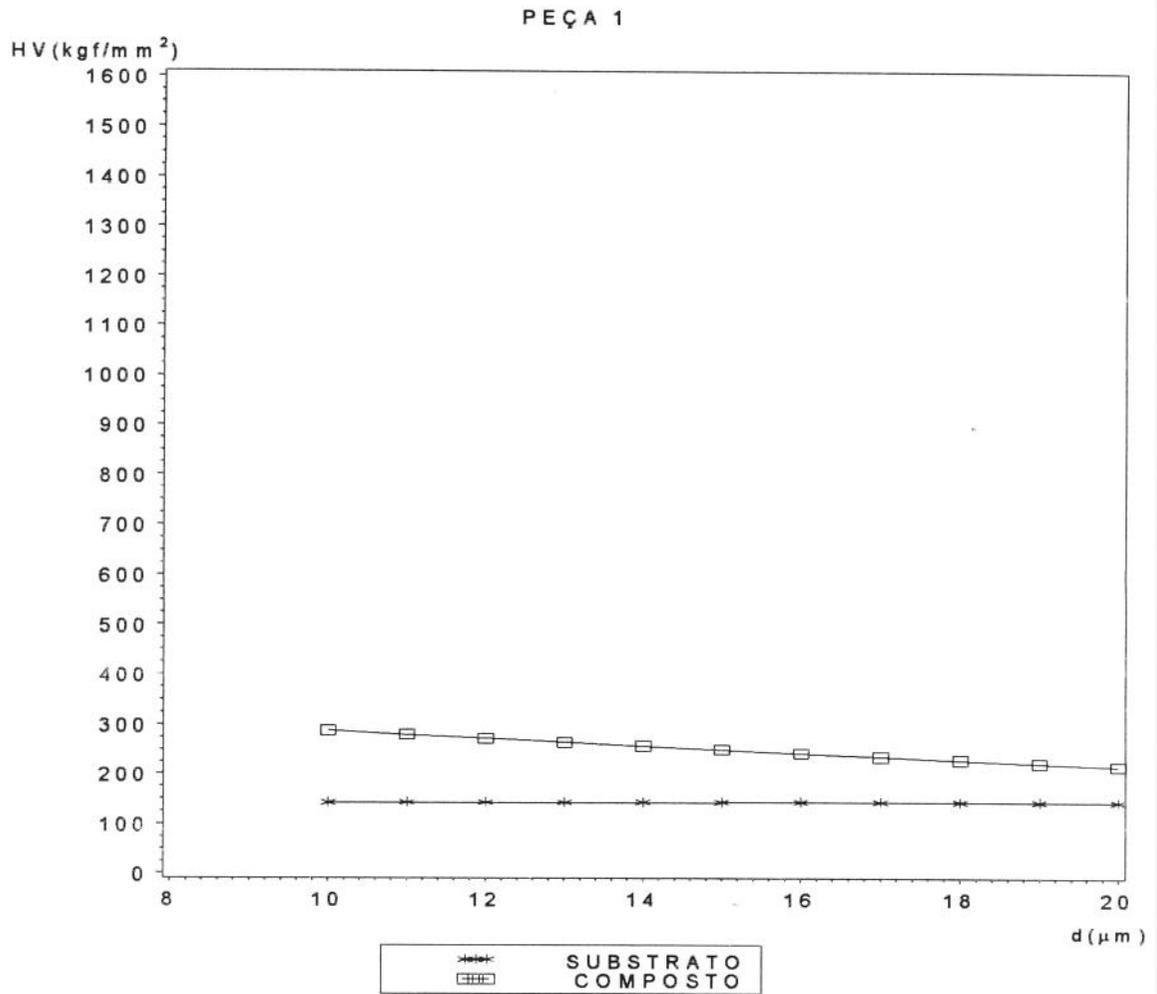


Figura 4.2.(6) Valores médios de dureza em função da diagonal média calculados a partir da média das diagonais de cada grupo de 10 valores da figura 4.1.(6)
(*) sem revestimento (□) com revestimento de níquel;
SUBSTRATO : Aço 1020.
REVESTIMENTO : Níquel 11,4 μm
CARGAS : 5gf, 10gf, 20gf, 40gf, 65gf, 80gf e 100gf.



**Figura 4.3.(1) Curva de dureza do composto e substrato em função da diagonal ajustada aos valores de dureza da fig. 4.2.(1).
 (*) substrato : Aço 1020
 (□) composto com revestimento de cromo 1,5 μm**

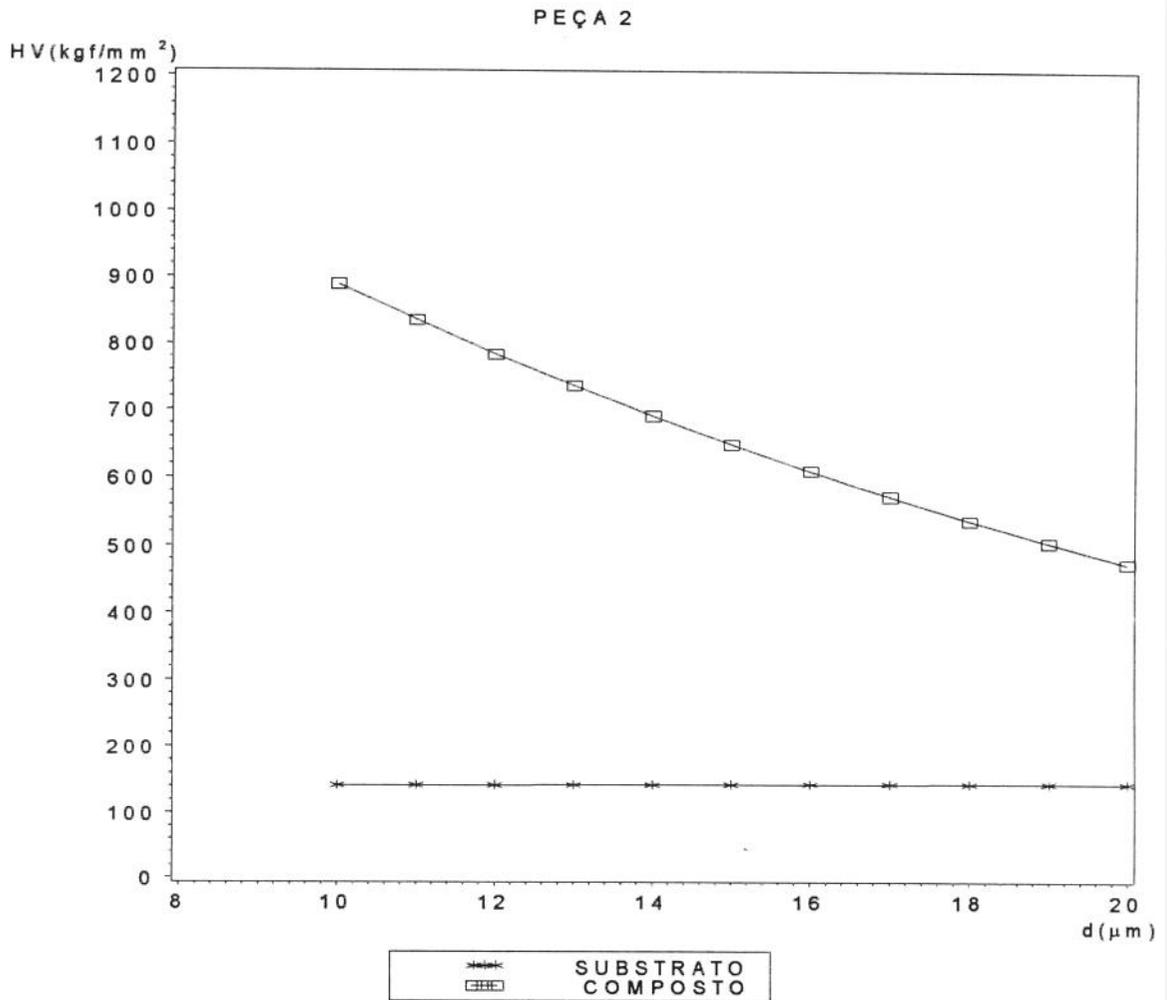
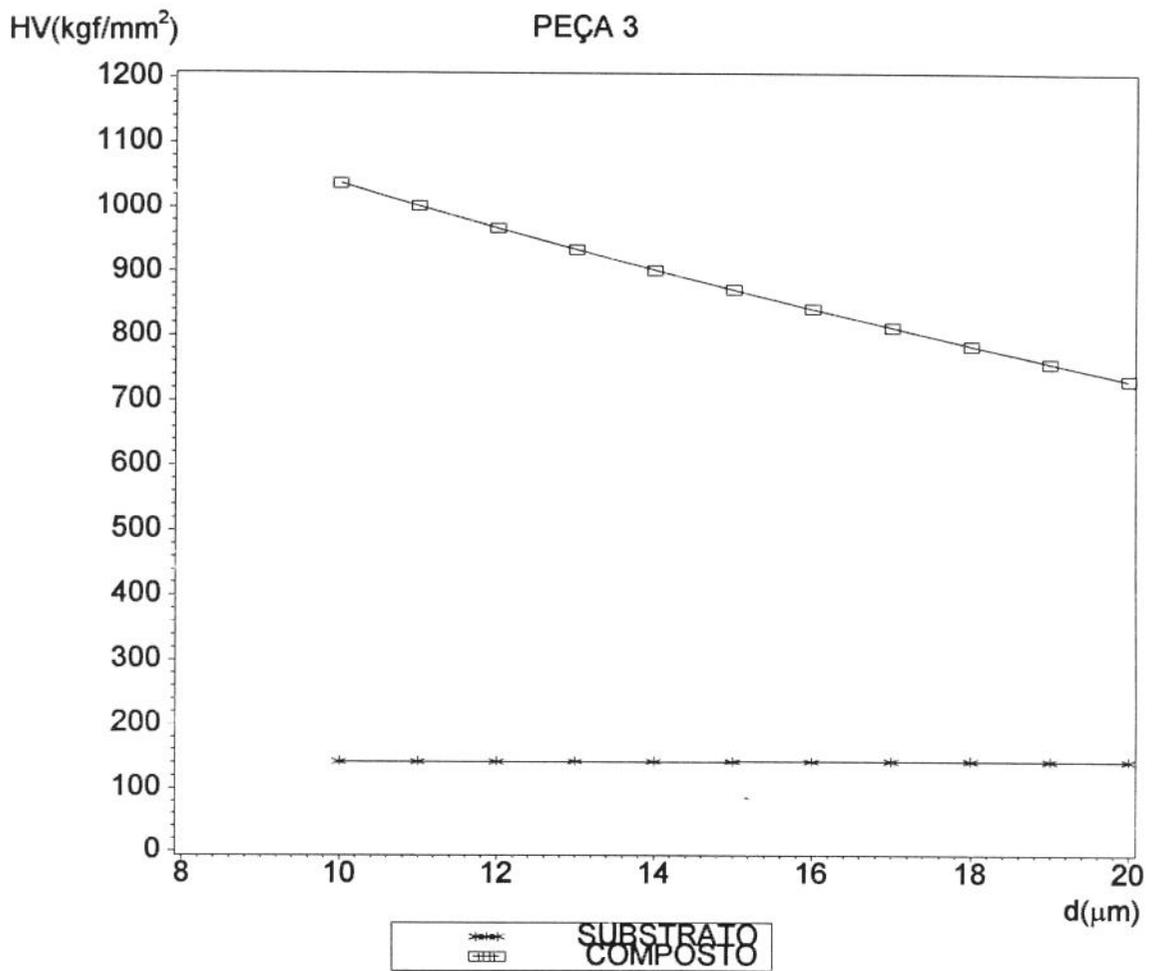


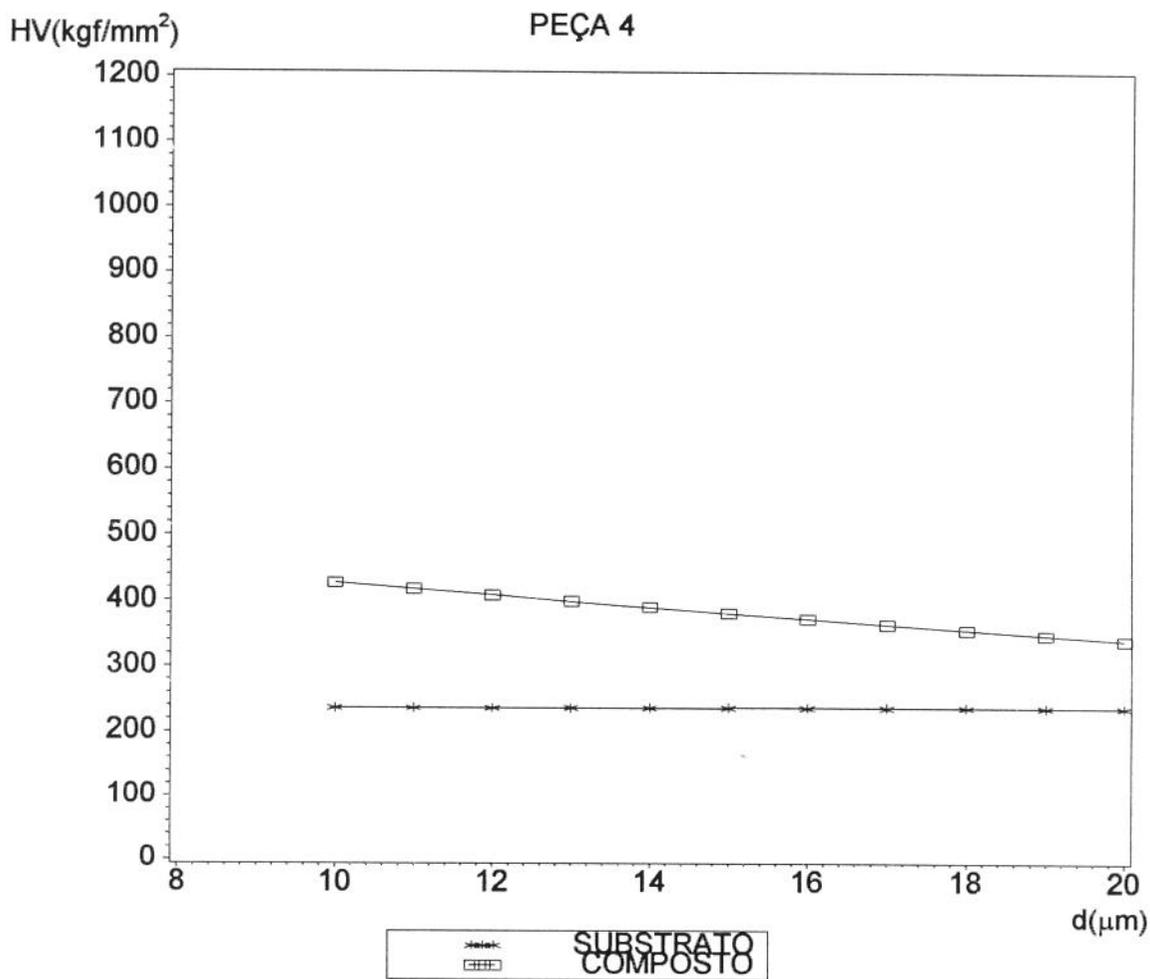
Figura 4.3.(2) Curva de dureza do composto e substrato em função da diagonal ajustada aos valores de dureza da fig. 4.2.(2).

(*) substrato : Aço 1020

(□) composto com revestimento de cromo 8,6 μm



**Figura 4.3.(3) Curva de dureza do composto e substrato em função da diagonal ajustada aos valores de dureza da fig. 4.2.(3).
 (*) substrato : Aço 1020
 (□) composto com revestimento de cromo 23,4 μm**



**Figura 4.3.(4) Curva de dureza do composto e substrato em função da diagonal ajustada aos valores de dureza da fig. 4.2.(4).
 (*) substrato : Aço 1020
 (□) composto com revestimento de níquel 4,5 μm**

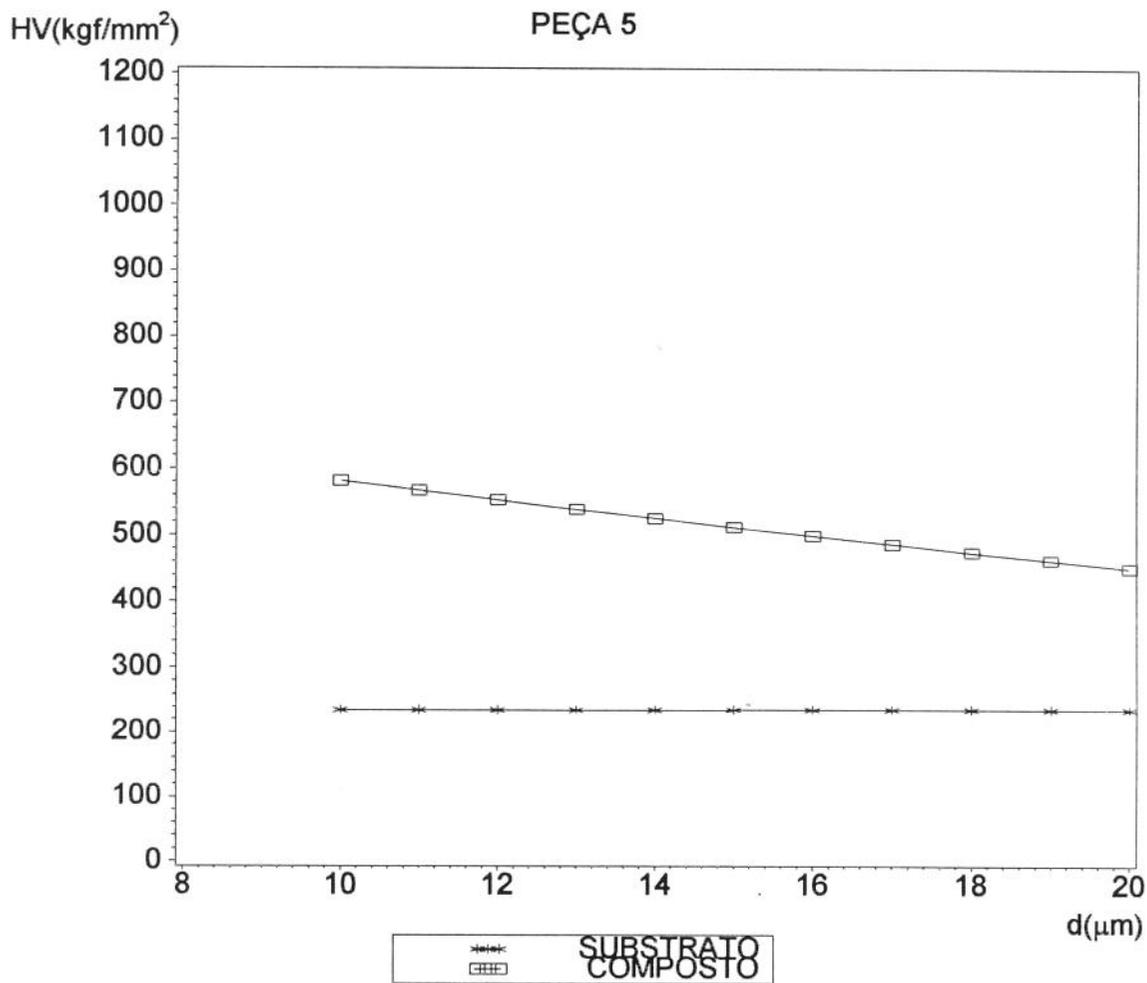
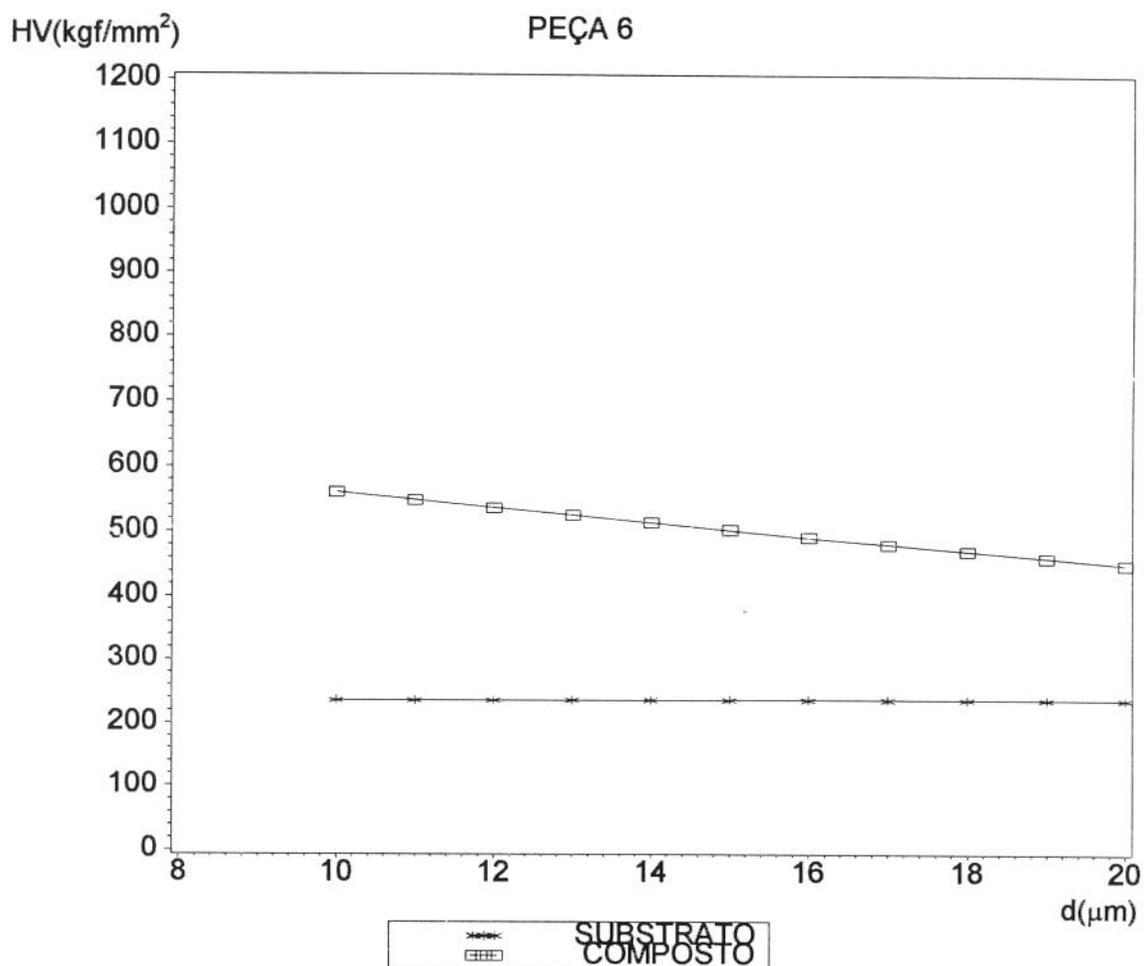


Figura 4.3.(5) Curva de dureza do composto e substrato em função da diagonal ajustada aos valores de dureza da fig. 4.2.(5).

(*) substrato : Aço 1020

(□) composto com revestimento de níquel 10,8 μm



**Figura 4.3.(6) Curva de dureza do composto e substrato em função da diagonal ajustada aos valores de dureza da fig. 4.2.(6).
 (*) substrato : Aço 1020
 (□) composto com revestimento de níquel 11,4 μm**

4.2.2. Dureza do filme na secção transversal

As figuras 4.4.(a) e 4.4.(b) representam os resultados de dureza do filme, lidos diretamente na secção transversal da peça, para cromo e níquel respectivamente.

Conforme já comentado na secção 3.4.4 do capítulo 3, existem normas que restringem a espessura mínima da camada para medida de microdureza [1, 2].

Em nosso caso, as peças revestidas foram cortadas, embutidas e depois polidas. Medimos então as espessuras das camadas e utilizamos a de maior espessura para a realização das medidas de diagonal.

Para as peças em cromo, utilizamos a peça 3 (23,4 μm), que permitiu a medida de valores de diagonal com cargas de até 40gf. Para valores de carga maiores, as bordas das indentações se aproximavam das bordas do revestimento, conforme ilustra a fig. 4.5. Esta situação não é permitida pela norma.

Para as peças em níquel, utilizamos uma peça com revestimento de 24 μm , que também permitiu a medida de valores de diagonal apenas com cargas de até 65gf.

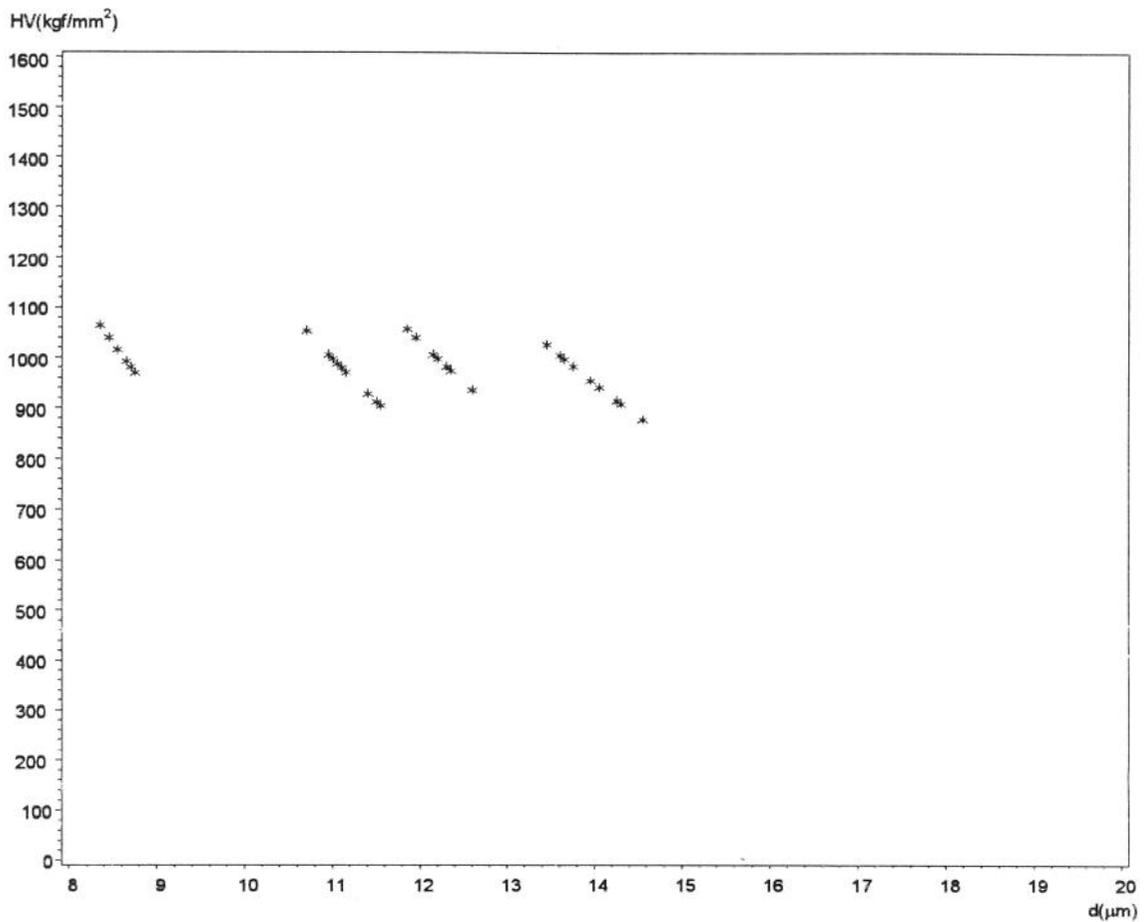


Figura 4.4.(a) Valores de dureza do filme em função da diagonal lidos diretamente na secção transversal de uma peça com revestimento de cromo (espessura 23,4 μm) de acordo com a norma ASTM B 578-80 [1]

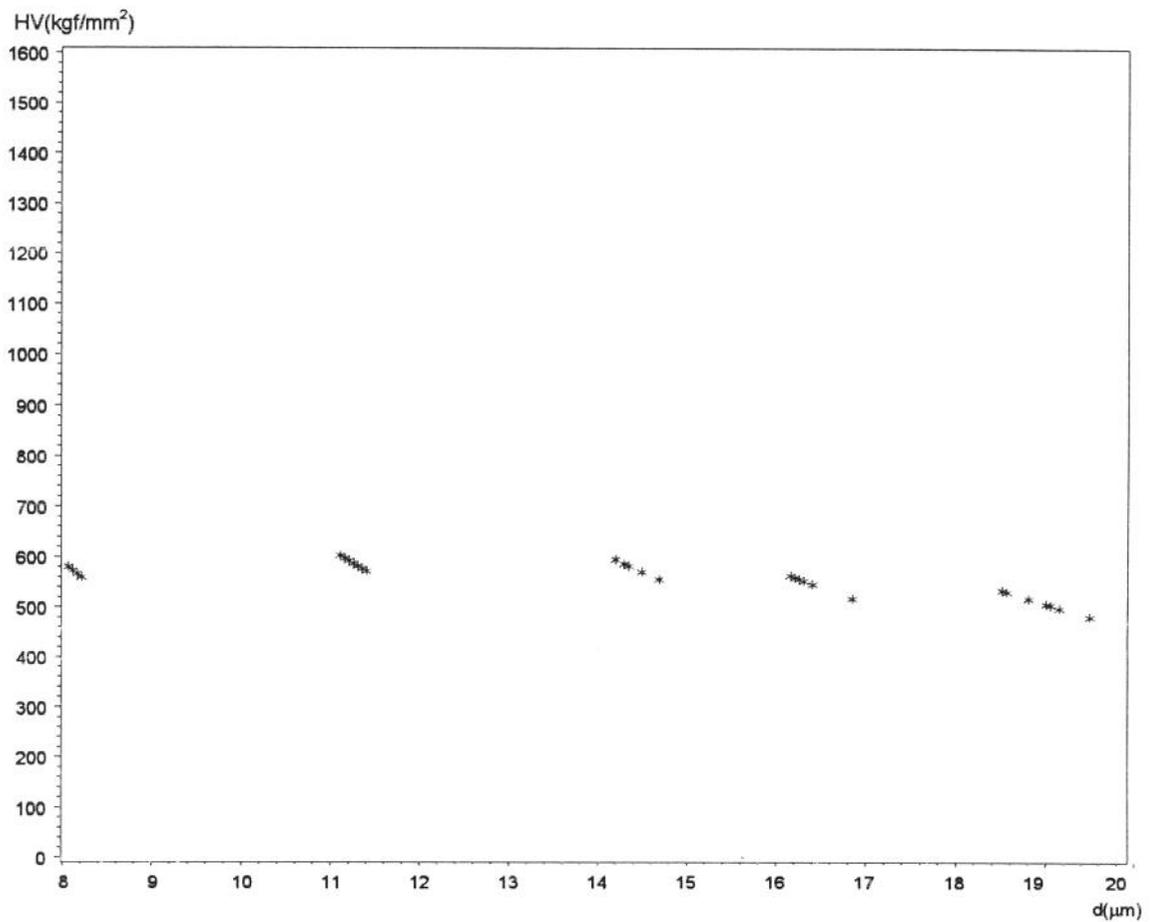
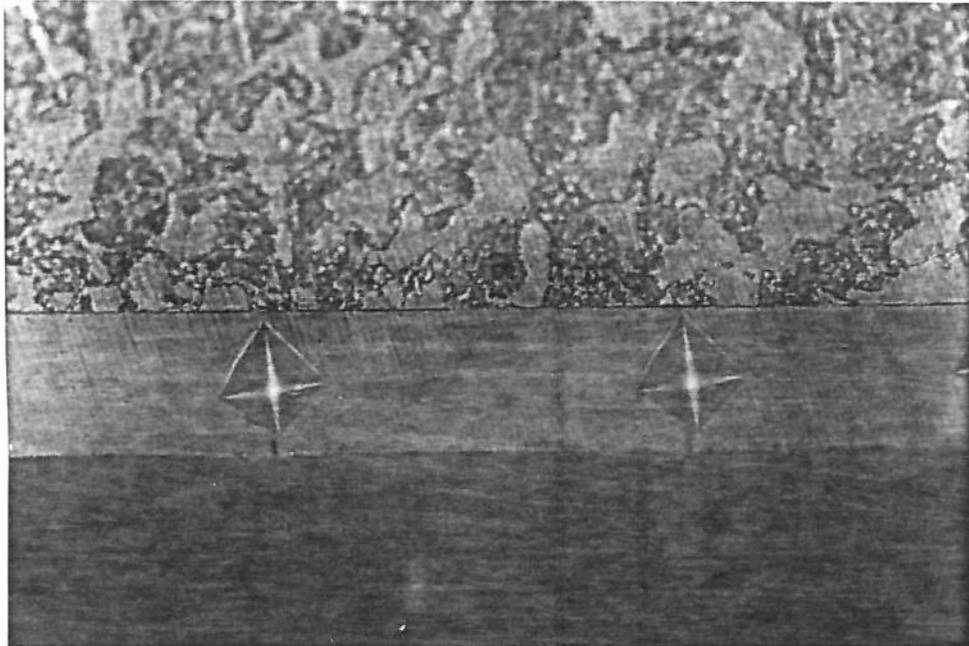


Figura 4.4.(b) Valores de dureza do filme em função da diagonal lidos diretamente na secção transversal de uma peça com revestimento de níquel (espessura $24 \mu\text{m}$) de acordo com a norma ASTM B 578-80 [1]



**Figura 4.5. Indentações não permitidas pela norma -
Peça em corte, revestimento de Níquel $24 \mu\text{m}$**

As figuras 4.6.(a) e 4.6.(b) representam as curvas ajustadas aos valores das figuras 4.4.(a) e 4.4.(b). Para maior confiabilidade destes dados, os ajustes foram realizados levando-se em consideração apenas os 3 primeiros grupos de valores, correspondentes a valores baixos de carga (5gf, 10gf e 20gf). Acima destes valores notamos uma influência forte do substrato, o que provocaria uma redução irreal no valor da dureza do filme.

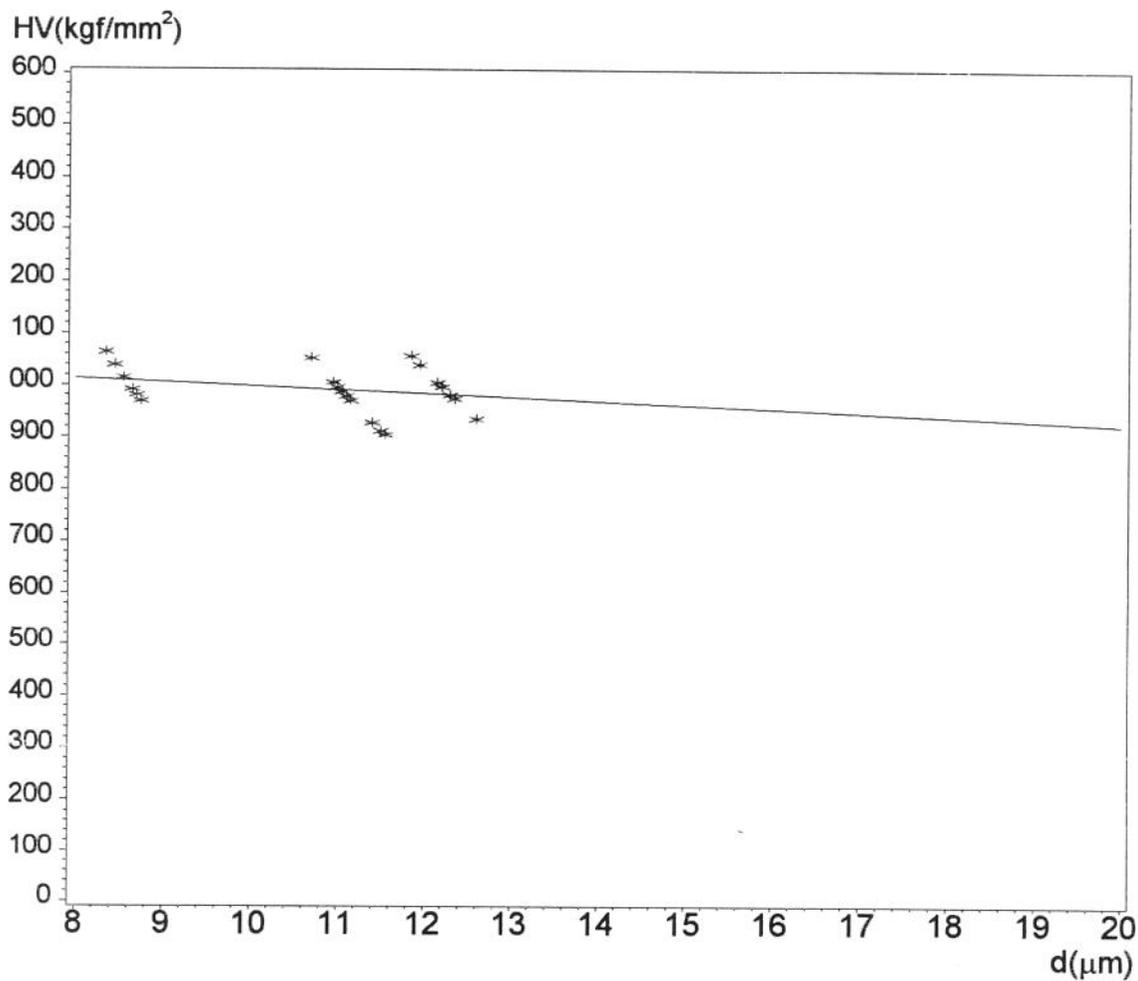


Figura 4.6.(a) Curva de dureza do filme de cromo em função da diagonal, ajustada aos valores da figura 4.4.(a)

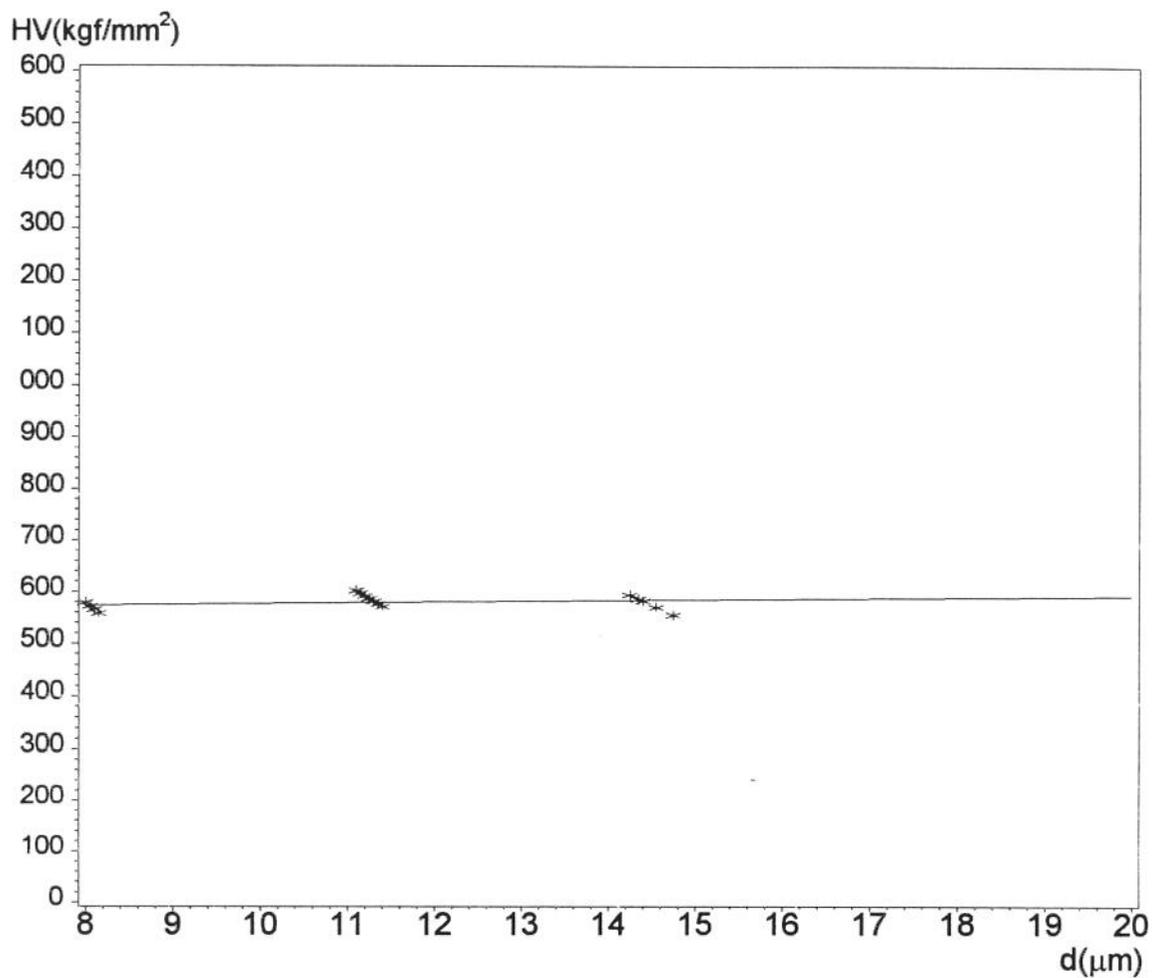


Figura 4.6.(b) Curva de dureza do filme de níquel em função da diagonal, ajustada aos valores da figura 4.4.(b)

4.2.3. Comparações do modelo de Jönsson e Hogmark [3] aos valores reais de dureza do filme

As figuras 4.7.(1) a 4.7.(3) para o cromo e 4.7.(4) a 4.7.(6) para o níquel, apresentam as curvas de dureza do filme em função da diagonal. Nelas estão contidas as curvas de valores reais, medidos na secção transversal já mostradas nas figuras 4.6.(a) e 4.6.(b). Aparecem também duas curvas referentes ao modelo de Jönsson e Hogmark [3] correspondendo à utilização das constantes por eles propostas ($C_1 = \text{sen}^2 22^\circ$, $C_2 = 2 \text{sen}^2 11^\circ$).

Numa primeira comparação, podemos dizer que o modelo de Jönsson e Hogmark [3] utilizando a constante C_2 se adequa melhor à curva relativa aos valores "reais" de dureza do filme de cromo (fig. 4.7.(1) a 4.7.(3)). Porém para o revestimento de níquel (fig. 4.7.(4) a 4.7.(6)), estas curvas "reais" ficam equidistantes às curvas calculadas com as duas constantes.

Devido a este fato, este trabalho propõe a utilização de constantes diferentes, que permitam um melhor ajuste aos valores reais, que serão discutidos a seguir.

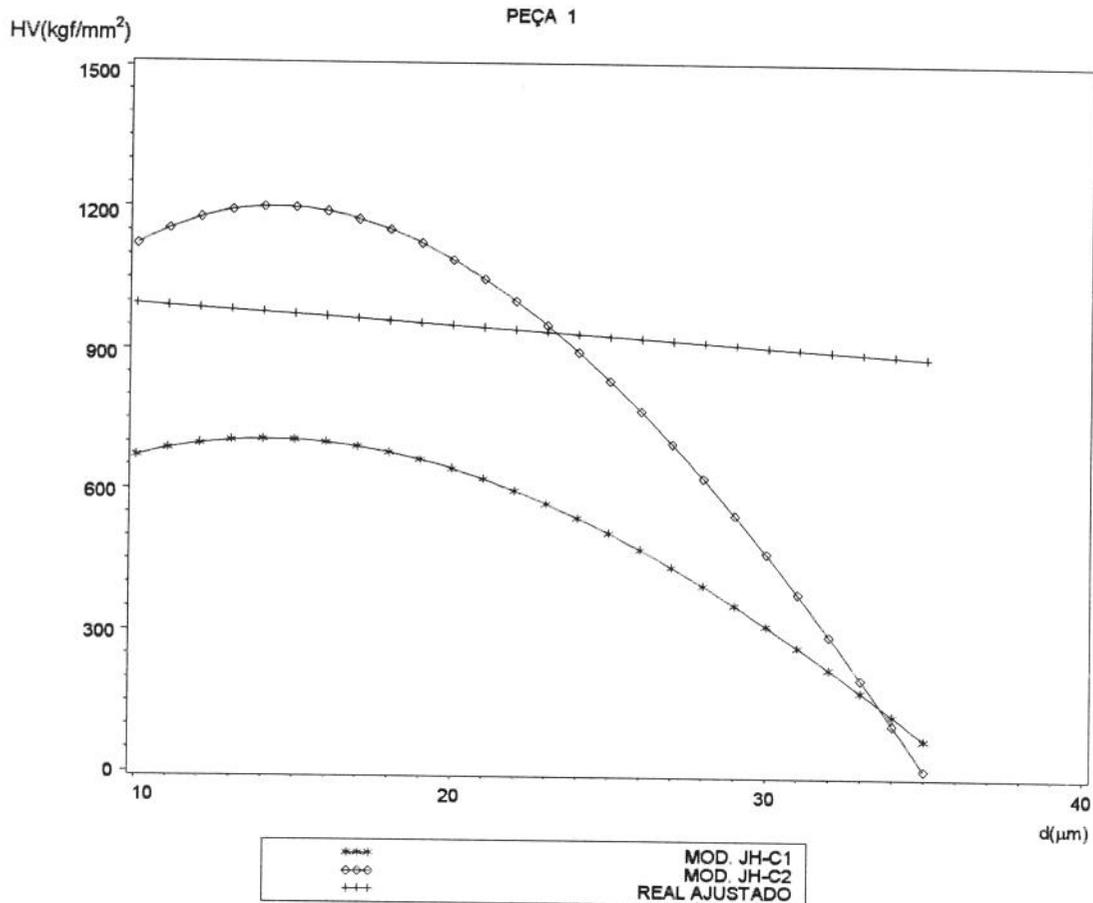


Figura 4.7.(1) Curvas de dureza do filme de cromo em função da diagonal. Espessura do filme = 1,5 μm

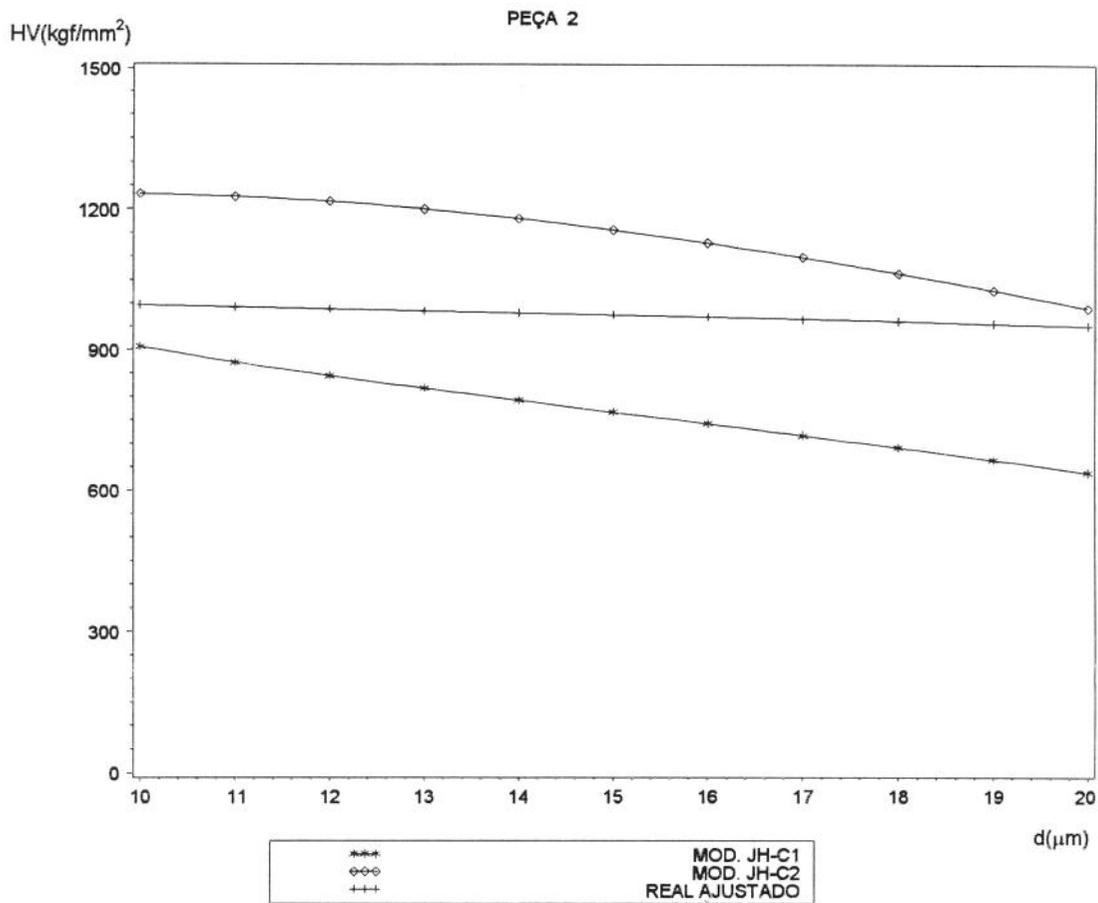


Figura 4.7.(2) Curvas de dureza do filme de cromo em função da diagonal. Espessura do filme = 8,6 μm

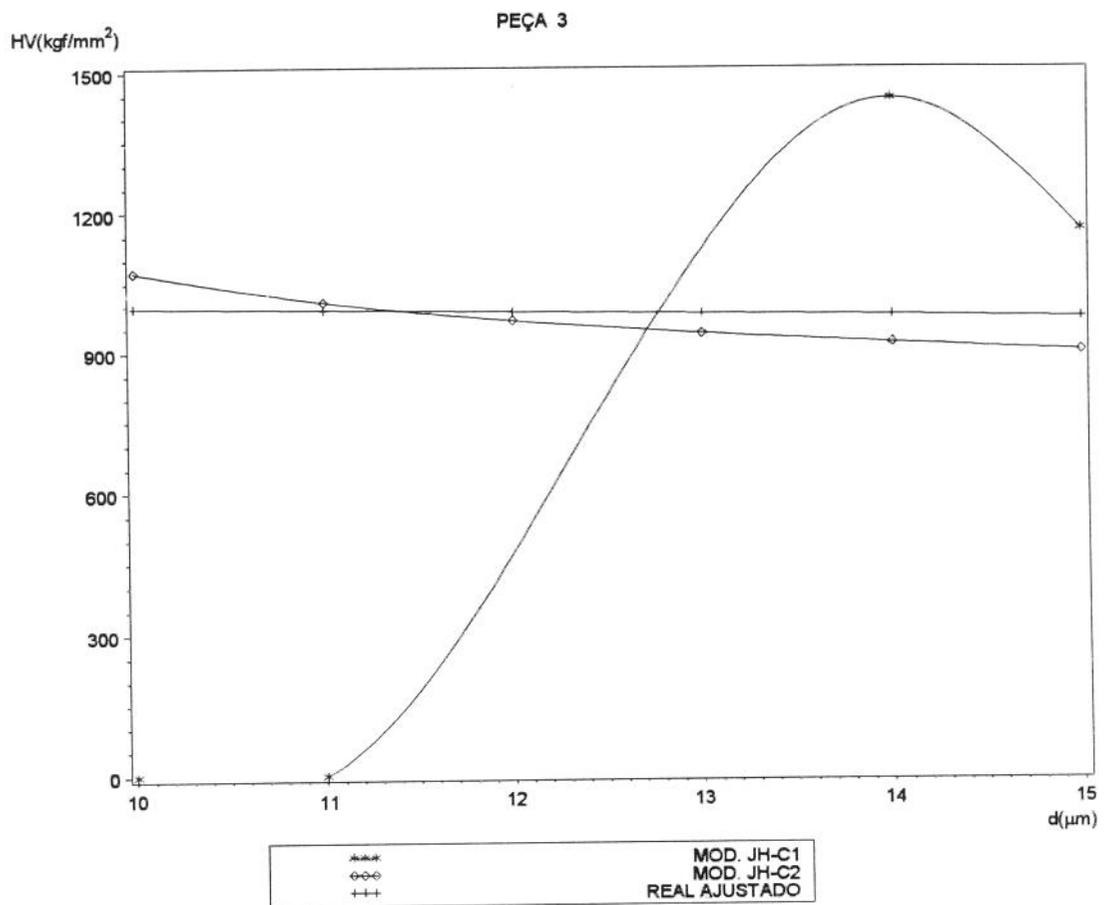


Figura 4.7.(3) Curvas de dureza do filme de cromo em função da diagonal. Espessura do filme = 23,4 μm

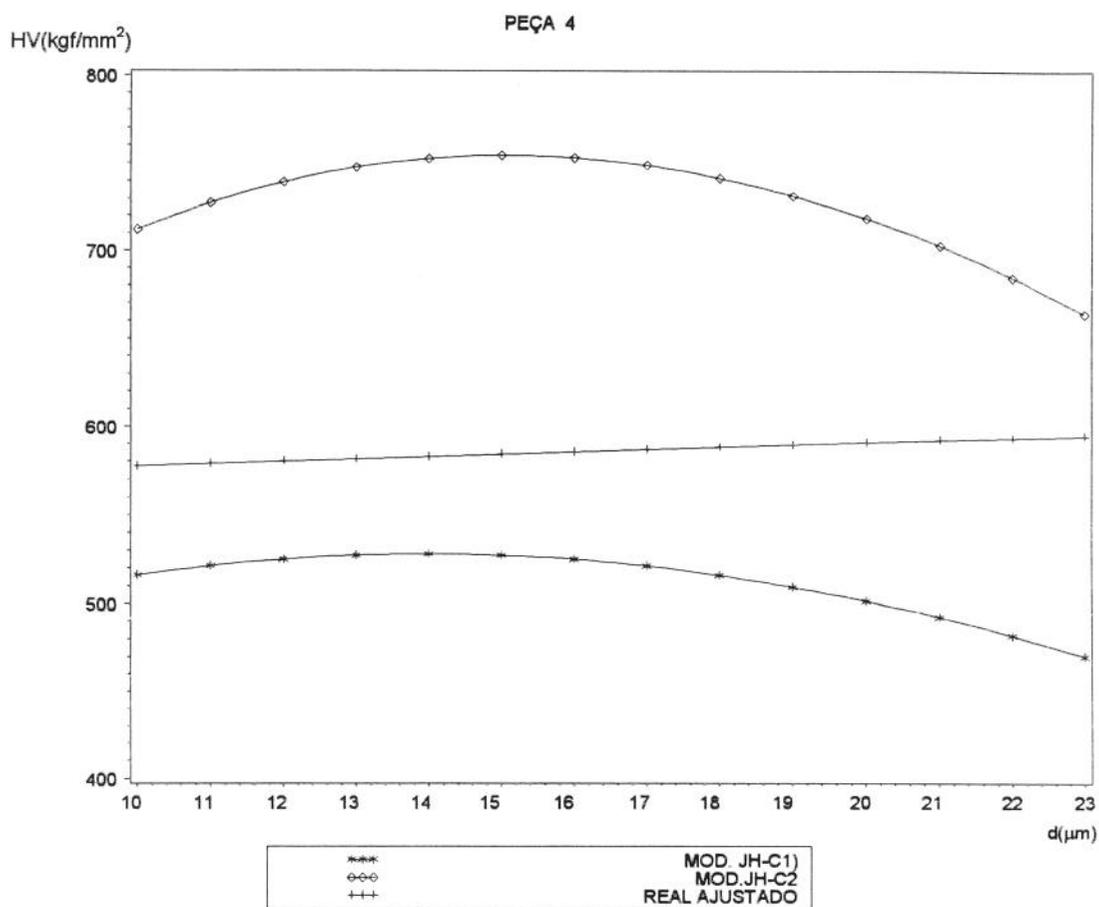


Figura 4.7.(4) Curvas de dureza do filme de níquel em função da diagonal. Espessura do filme = 4,5 μm

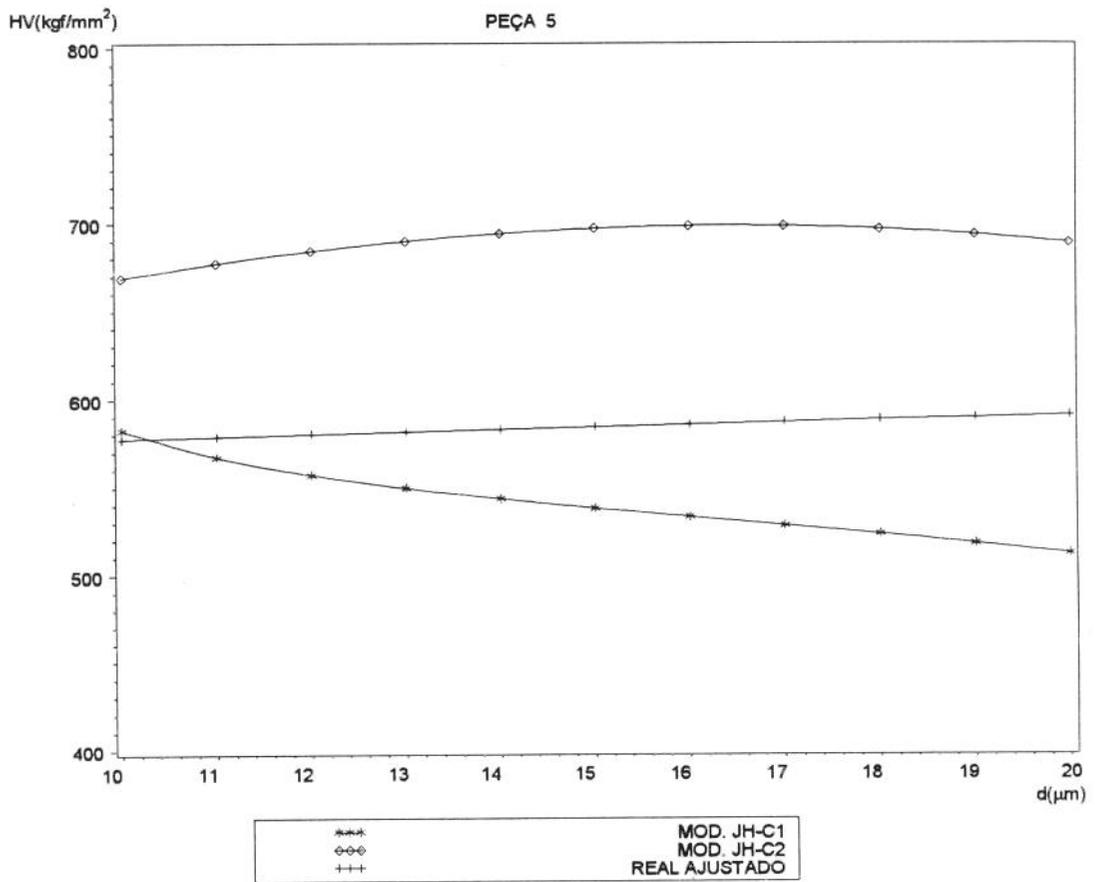


Figura 4.7.(5) Curvas de dureza do filme de níquel em função da diagonal. Espessura do filme = 10,8 μm

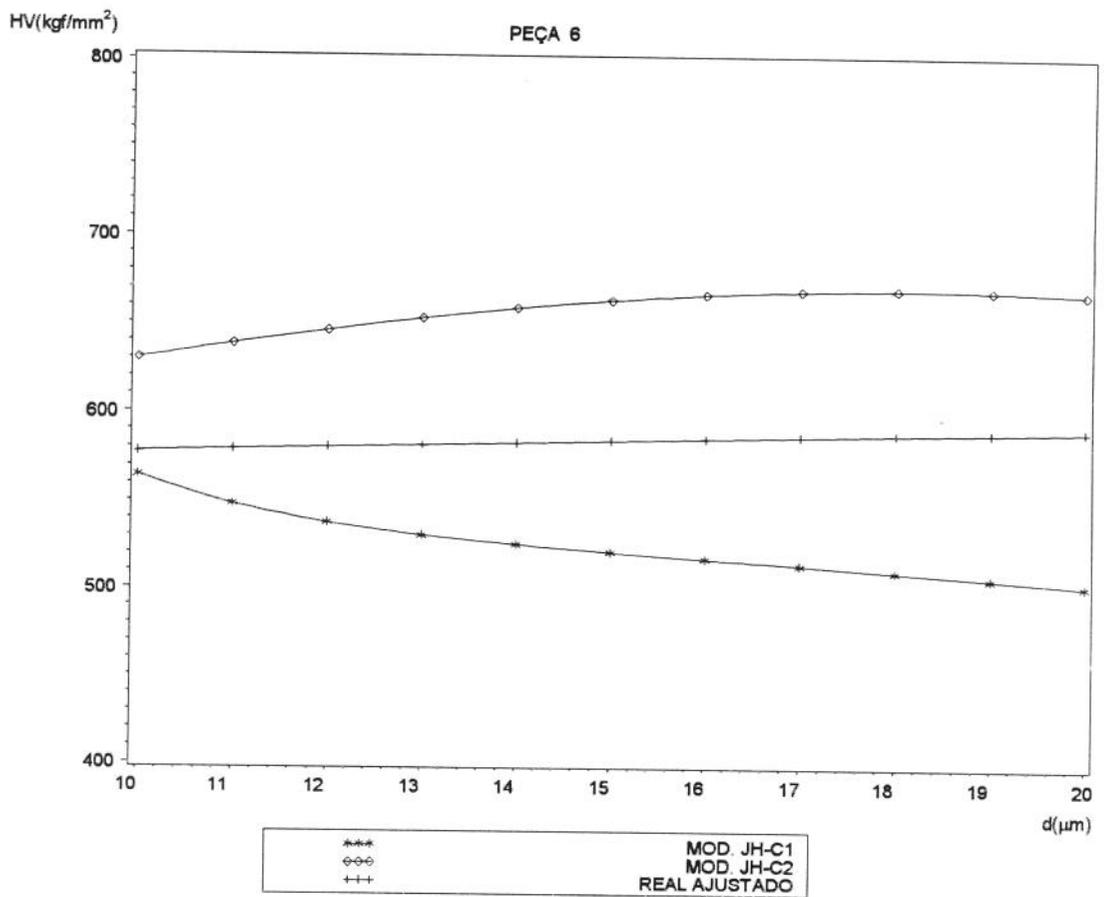


Figura 4.7.(6) Curvas de dureza do filme de níquel em função da diagonal. Espessura do filme = 11,4 μm

4.3. Discussão

As dispersões observadas nos grupos de 10 valores das figuras 4.1.(1) a 4.1.(6) podem ser atribuídas a erros durante o processo de medição.

Existem várias fontes de erro nos testes de microdureza, que podem ser mais amplamente categorizadas como erros de instrumento, medição e do material.

Alguns destes itens produzem erros sistemáticos, enquanto que outros influenciam apenas os valores de dureza para cargas baixas, podendo tanto aumentá-los quanto diminuí-los. No nosso caso, podemos citar, como principais fontes de erro **[4]**:

Erros do aparelho :

- Precisão da carga
- Vibrações
- Ângulo de indentação
- Movimento lateral do indentador ou da amostra
- Tempo de indentação

Erros de medição :

- Calibração do aparelho
- Poder de resolução da lente objetiva
- Erro do operador
- Qualidade de imagem inadequada / iluminação irregular

Erros do material :

- Química e microestrutura não uniforme
- Efeitos de orientação

- Qualidade do polimento

Algumas dispersões entre os valores são inevitáveis, e o erro relativo aumenta quanto menores forem as indentações. Isto é parte devido a variações reais dos valores de dureza, por exemplo, entre grãos de diferentes orientação ou composição, mas a maior contribuição é da limitação da precisão de leitura das diagonais [5].

Por isso, na tentativa de minimizar estes erros, foram feitas 10 impressões para cada carga e realizadas as 20 leituras dos valores de diagonal.

A questão morfológica dos depósitos assume maior importância na discussão dos erros quando observamos o aspecto irregular da superfície do revestimento de cromo.

As figuras 4.8 e 4.9 mostram a granulação grosseira deste revestimento, atravessada pelas trincas características do material. A indentação no centro da fig. 4.8. é cortada por uma destas trincas. Na fig. 4.9, o mesmo pode ser observado.

Por outro lado, o revestimento de níquel apresenta-se mais uniforme e homogêneo na superfície (fig. 4.10 e 4.11).

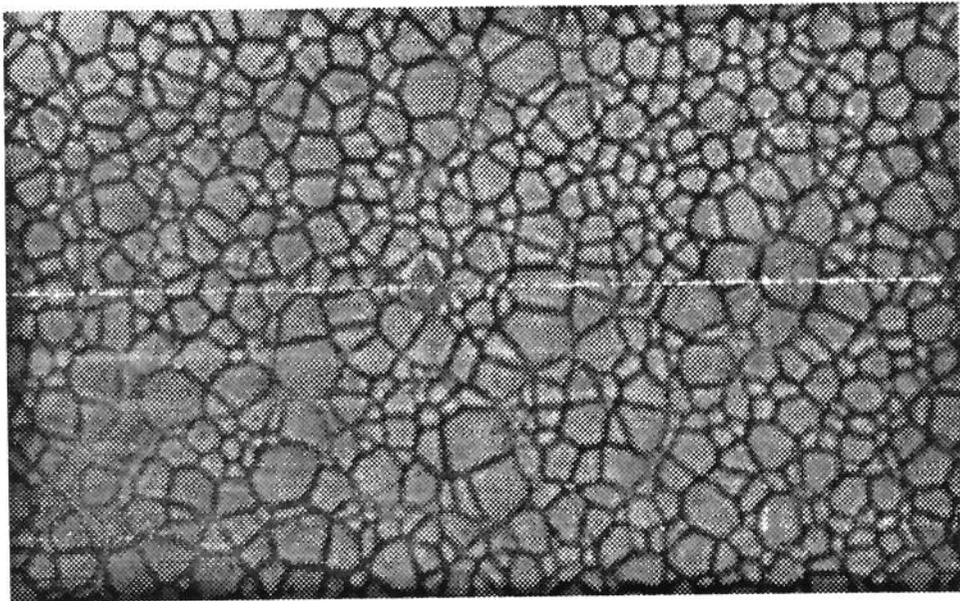


Figura 4.8. Superfície do revestimento de cromo ($23,4 \mu\text{m}$) com aumento de 1000X, mostrando as indentações provocadas por uma carga de 65g. Medida da diagonal média = $10,3 \mu\text{m}$

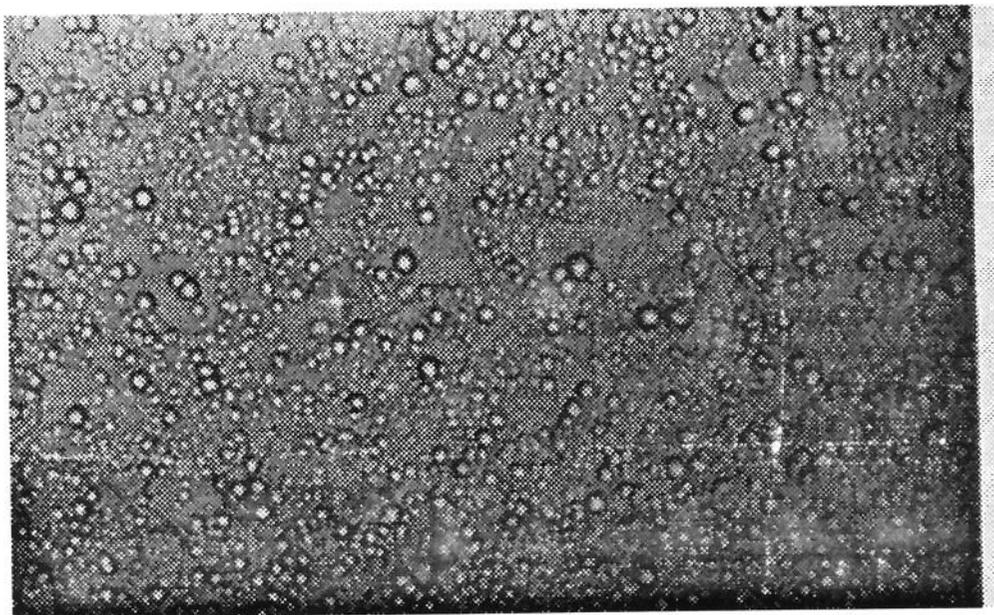


Figura 4.9. Superfície do revestimento de cromo ($8,6 \mu\text{m}$) com aumento de 500X, mostrando as indentações provocadas por uma carga de 100g. Medida da diagonal média = $18 \mu\text{m}$

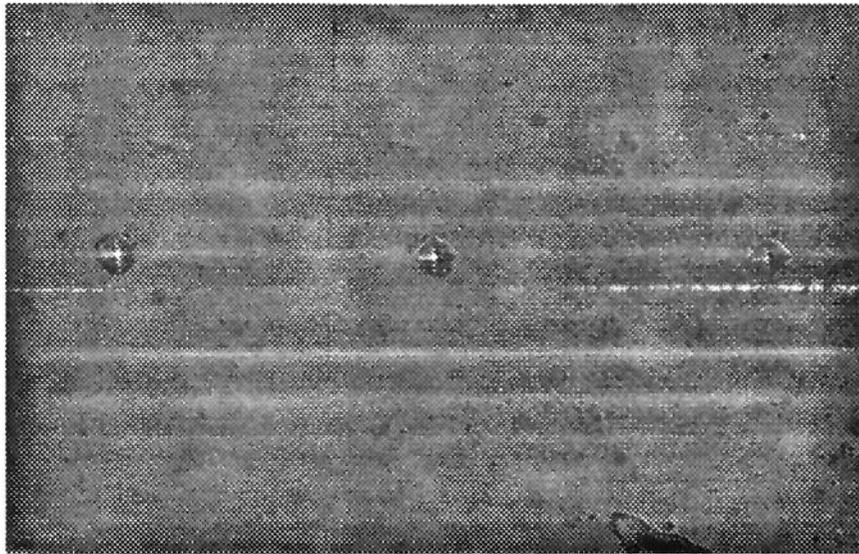


Figura 4.10. Superfície do revestimento de níquel ($11,4 \mu\text{m}$) com aumento de 1000X, mostrando as indentações provocadas por uma carga de 20g. Medida da diagonal média = $7,8 \mu\text{m}$

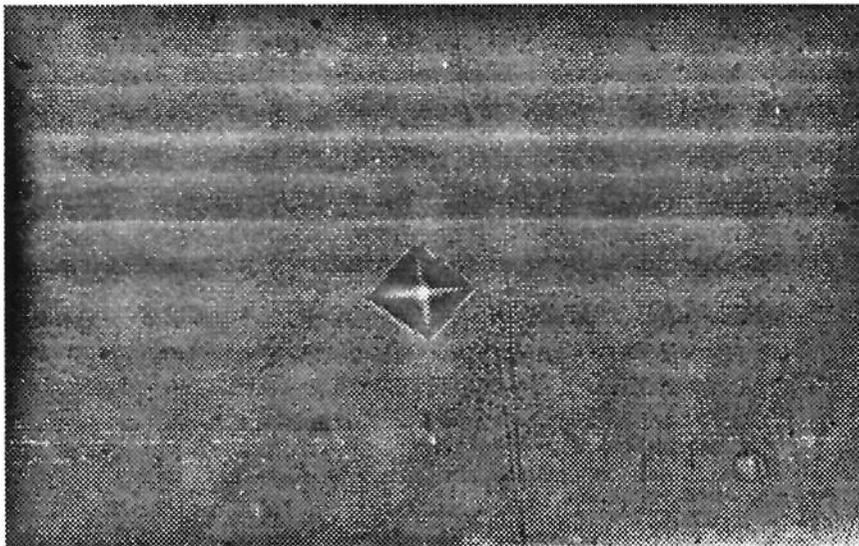


Figura 4.11. Superfície do revestimento de níquel ($10,8 \mu\text{m}$) com aumento de 1000X, mostrando as indentações provocadas por uma carga de 100g. Medida da diagonal média = $20 \mu\text{m}$

Observando novamente as figuras 4.2.(1) a 4.2.(6) notamos que quanto maiores os valores das cargas, maior a influência do substrato sobre os valores de dureza do composto. Existe uma tendência de que estes valores se aproximem dos valores de dureza do substrato, como seria de se esperar.

Isto pode ser claramente observado para as peças 1 da fig. 4.2.(1) e 4 da fig. 4.2.(4), que possuem os revestimentos de menor espessura. Para as outras peças, com revestimentos mais espessos, a deformação causada pelo indentador sofre menos influência do substrato. Portanto torna-se evidente que a dureza do composto é bastante sensível a variações de espessura do filme.

Jönsson e Hogmark [3] observaram, em um estudo da relação de $\Delta L \times d$ (variação da carga com diagonal), que ocorre uma linearidade entre estes parâmetros a partir do valor de diagonal $10 \mu\text{m}$.

Isto porque, a partir de $10 \mu\text{m}$ observa-se o início da formação de trincas em torno da indentação (fig. 4.8 a 4.10). Isto indica uma mudança no mecanismo de deformação (confirmada em estudos em microscópio eletrônico de varredura) e é exatamente nesta região que ocorre a validade do modelo em estudo.

Por isto, para os ajustes das figuras 4.3.(1) a 4.3.(6), eliminamos os valores de diagonal abaixo de $10 \mu\text{m}$. Estes ajustes foram utilizados no modelo representado pela equação 2.18, para os valores de dureza do substrato e do composto. Para os valores de dureza do filme, utilizamos os ajustes das figuras 4.6.(a) e 4.6.(b).

A partir destes ajustes, foram construídos os gráficos de dureza em função da diagonal média já apresentados através das figuras 4.7.(1) a 4.7.(6) .

Pode-se notar que as curvas de dureza, medidas na secção transversal e identificadas como "reais", estão sempre localizadas entre as curvas

ajustadas pelo modelo de Jönsson e Hogmark [3] utilizando as constantes 1 e 2 (JH-C₁ e JH-C₂). Exceção apenas para as peças 1, figura 4.7.(1) onde isto acontece apenas para as diagonais até 20 μm e peça 3, figura 4.7.(3), onde o modelo JH-C₁ simplesmente não se aplica.

Este fato caracterizou a necessidade de determinar novas constantes que se adaptassem aos casos aqui estudados.

Partindo novamente da equação 2.18, aplicamos o método iterativo de Gauss-Newton [5], utilizando os resíduos em regressão nas derivadas parciais do modelo com relação ao parâmetro (constante C). Esta derivada seria :

$$\frac{dH_f}{dC} = \frac{(H_c - H_s) \left(2 \left(\frac{t}{D} \right) C - 2 \right)}{4 \left(\frac{t}{D} \right) C^2 - 4 \left(\frac{t}{D} \right)^2 C^3 + \left(\frac{t}{D} \right)^3 C^4} \quad (4.1)$$

Os valores de constantes encontrados através desta técnica estão apresentados na tabela 4.1, bem como os ângulos correspondentes.

Tabela 4.1. Constantes calculadas pelo modelo de Gauss-Newton

	Peça	Espessura da camada (μm)	Constante	Ângulo
CROMO	01	1,5	0,080131	11° 33'
	02	8,6	0,091882	12° 22'
	03	23,4	0,060476	10° 36''
NIQUEL	04	4,5	0,106806	13° 21'
	05	10,8	0,108954	13° 30'
	06	11,4	0,097733	12° 46'

Os valores desta tabela permitem estimar os valores médios para os ângulos relacionados na figura 2.8. Para o revestimento de cromo este valor é $11^{\circ} 21'$, e para o níquel $13^{\circ} 12'$. Estes valores são bem próximos ao modelo de Jönsson e Hogmark para a constante 2 (ângulo = 11°), que prevê a situação de revestimento duro sobre substrato mole, que é o caso dos materiais utilizados neste trabalho.

Esta nova constante caracteriza a reação do material quando submetido à indentação, que pode ser explicada por possíveis mudanças na forma de deformação do filme.

Com os novos valores de constante C é interessante observar como o modelo prediz a influência do filme na dureza composta para várias profundidades de indentações.

É conveniente construir um gráfico da variação normalizada de dureza, $\Delta\hat{H}$ em função da razão D/t , profundidade de indentação pela espessura do filme, de acordo com a expressão 2.19 :

$$\Delta\hat{H} = \frac{H_c - H_s}{H_f - H_s} \quad (2.19)$$

Para isto, foram obtidas as figuras 4.12.(1) a 4.12.(6).

Nestas figuras são apresentadas, para efeito de comparação, as curvas obtidas através dos modelos JH-C₁, JH-C₂, real ajustado e a curva identificada como "melhor C", que se utiliza dos valores de constante calculadas. Como se pode observar, existe uma aproximação muito boa entre esta última curva e o real ajustado, tanto para o caso do níquel quanto para o cromo. Isto implica na possibilidade de utilização industrial do modelo com a nova constante, levando-se em consideração todas as medidas preliminares.

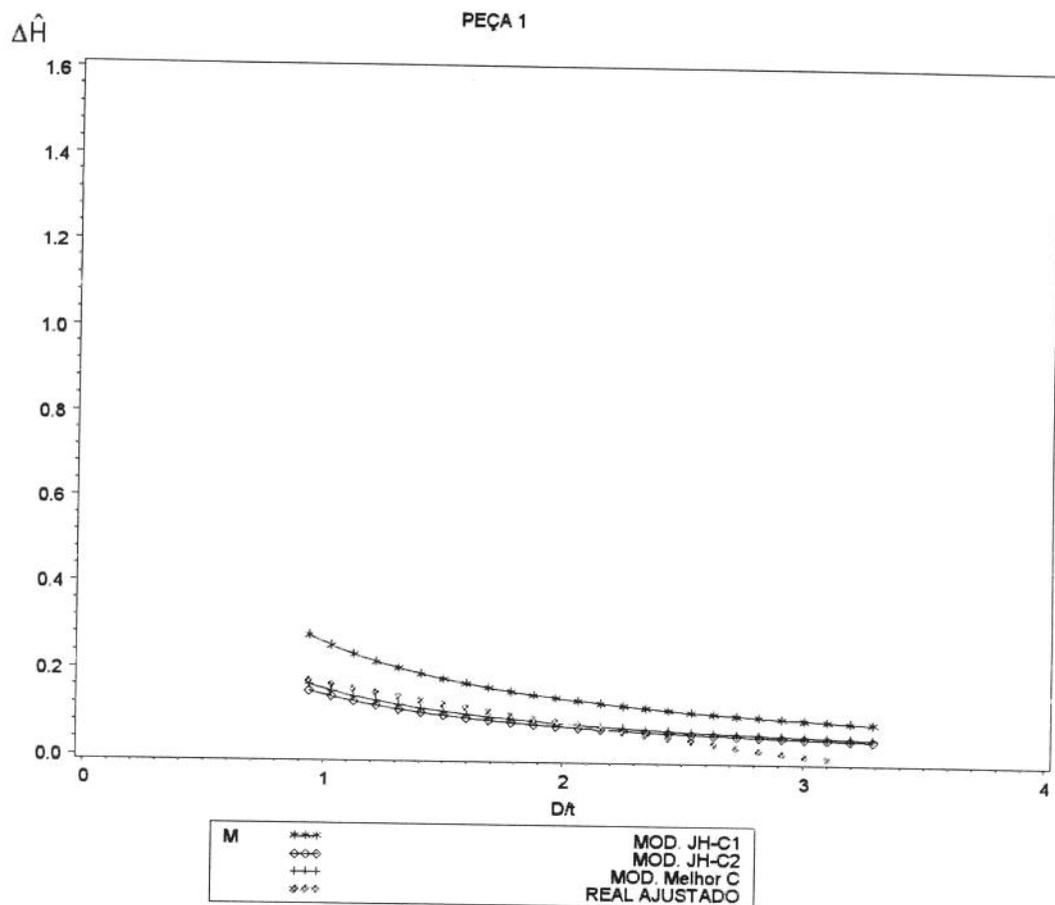


Figura 4.12.(1) Curvas normalizadas de dureza do filme de cromo em função de D/t . Espessura do filme = $1,5 \mu\text{m}$

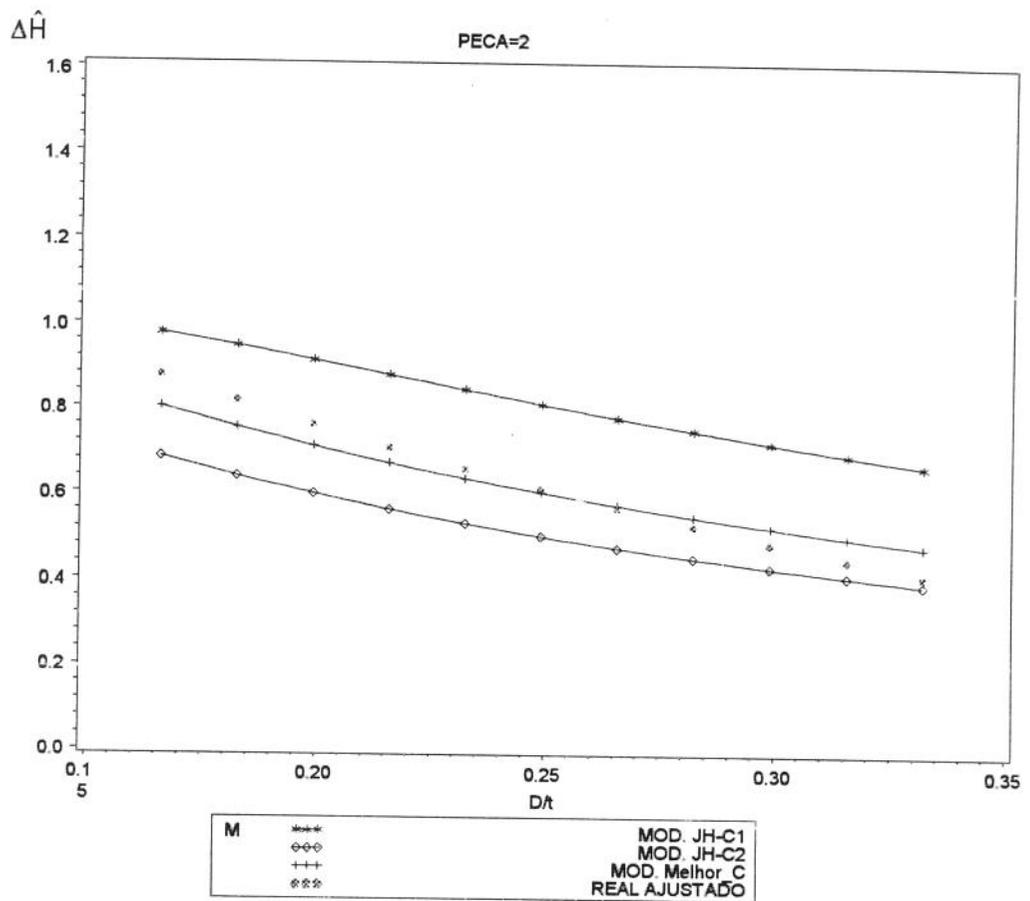


Figura 4.12.(2) Curvas normalizadas de dureza do filme de cromo em função de D/t. Espessura do filme = 8,6 μm

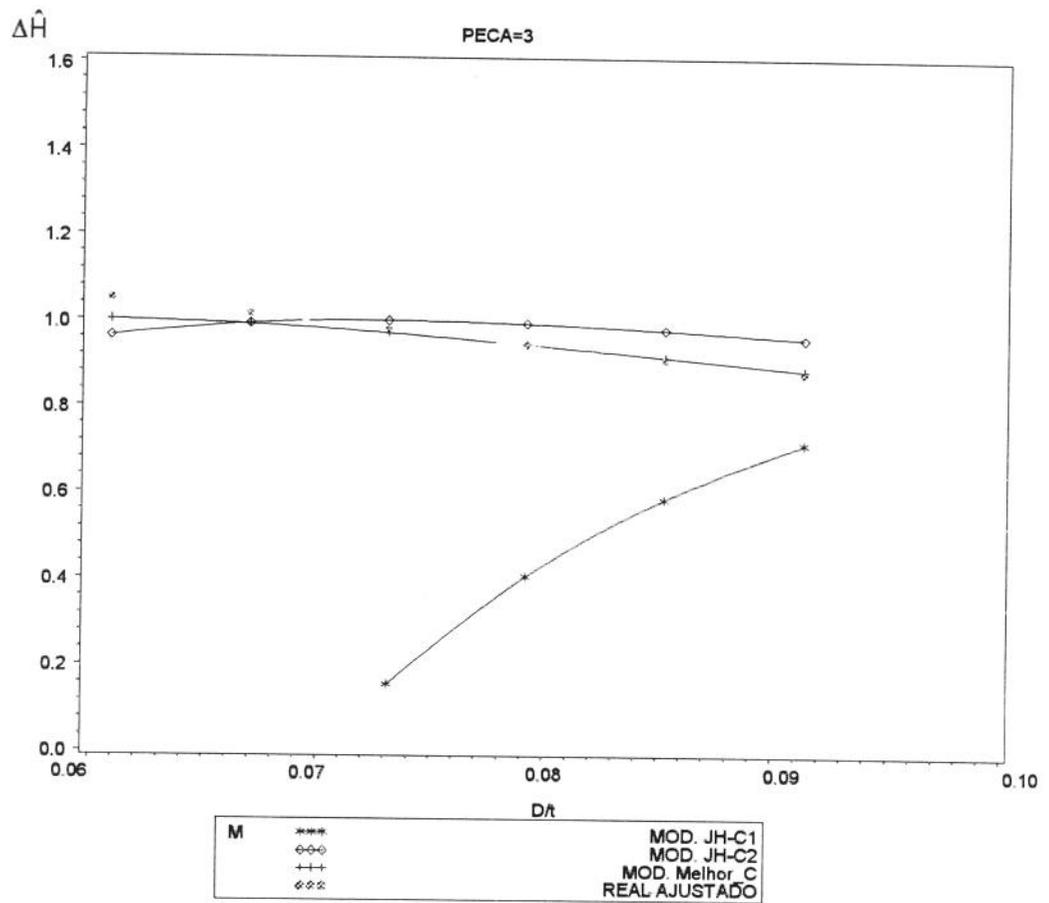


Figura 4.12.(3) Curvas normalizadas de dureza do filme de cromo em função de D/t. Espessura do filme = 23,4 μm

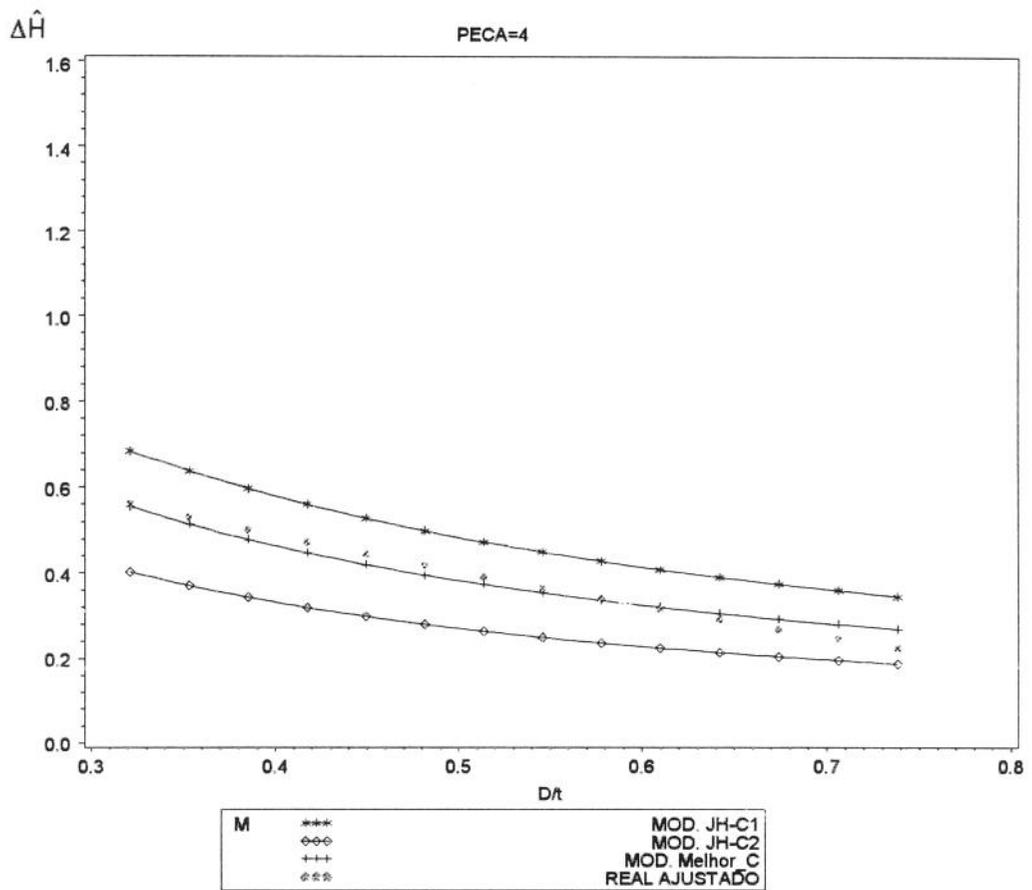


Figura 4.12.(4) Curvas normalizadas de dureza do filme de níquel em função de D/t. Espessura do filme = 4,5 μm

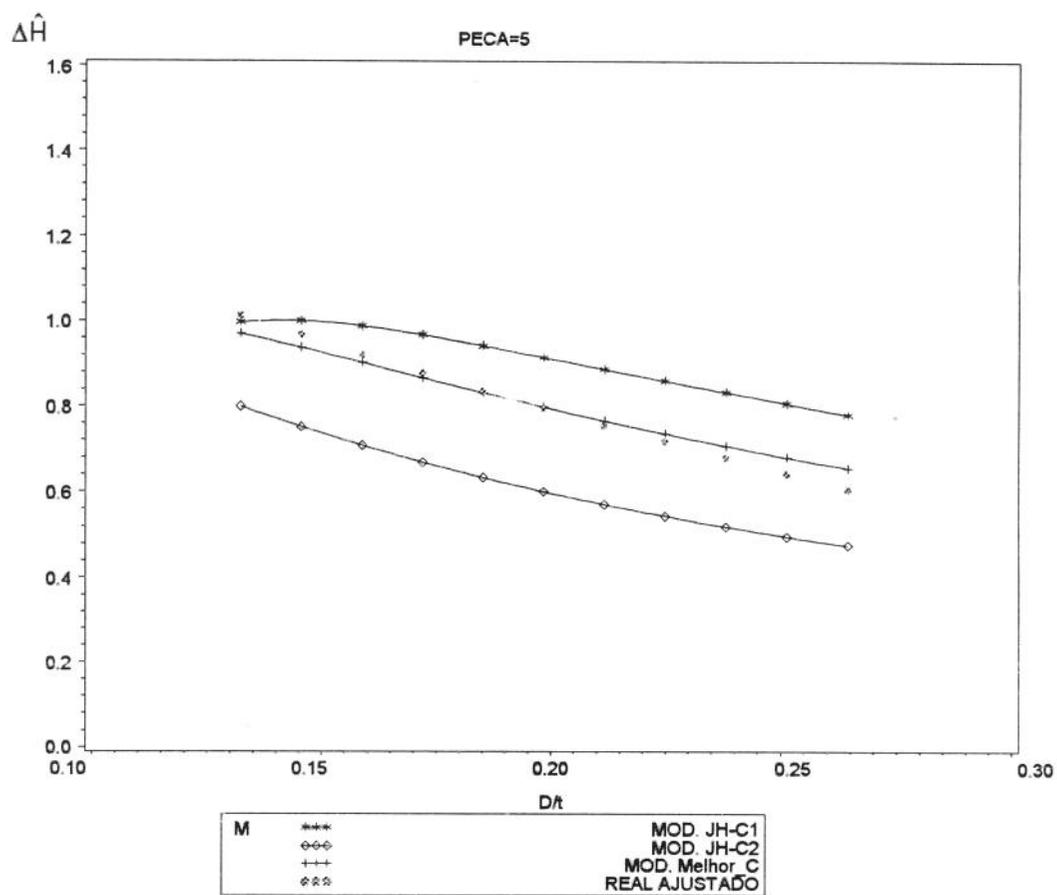


Figura 4.12.(5) Curvas normalizadas de dureza do filme de níquel em função de D/t. Espessura do filme = 10,8 μm

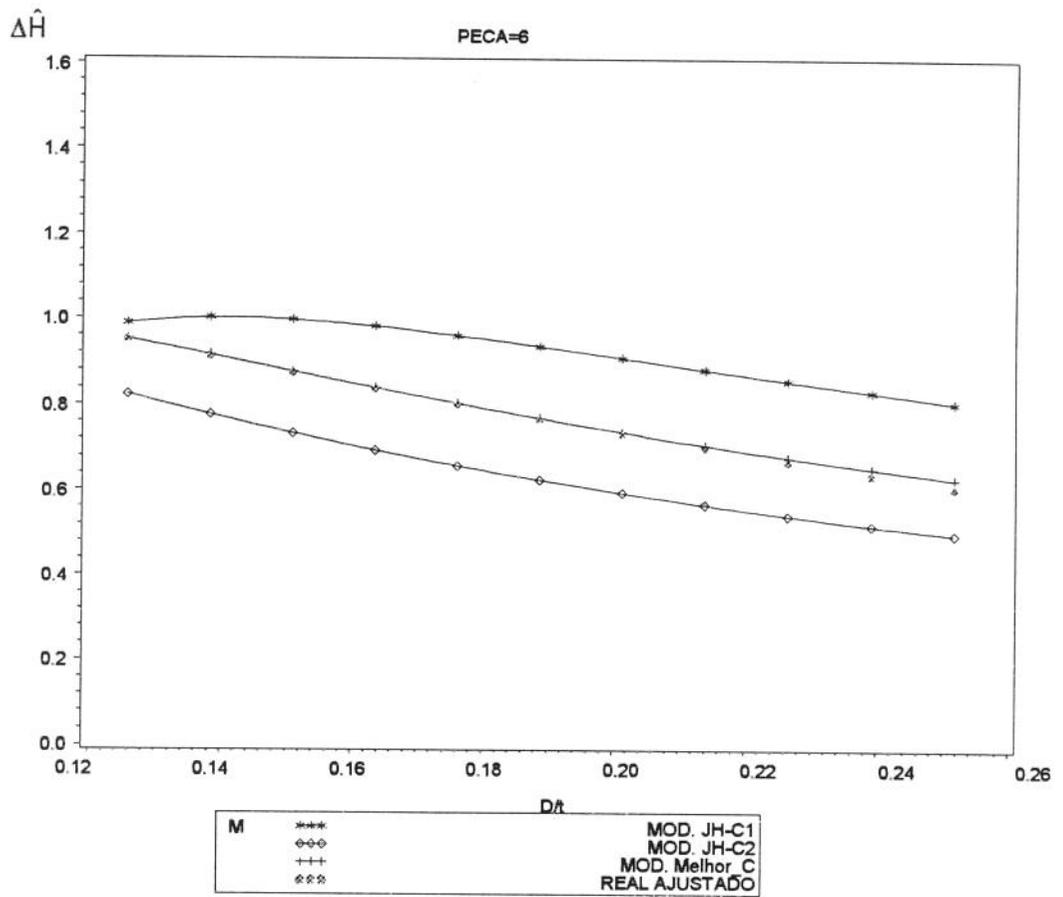


Figura 4.12.(6) Curvas normalizadas de dureza do filme de níquel em função de D/t. Espessura do filme = 11,4 μm

4.5. Referências bibliográficas

1. "*Microhardness of Electroplated Coatings*", B 578-80, Annual Book of ASTM Standards, vol 03.03, 1980, pp. 450-452.
2. "*Materiais Metálicos - Determinação da dureza Vickers*", NBR 6672, ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1981.
3. Jönsson, B. & Hogmark, S.: "*Hardness Measurements of Thin Films*", Thin Solid Films, 114 (1984), pp. 257-260.
4. Vander Voort, G. F.: "*Metallography Principles and Practice*", Mc Graw - Hill Book Company.
5. Vingsbo, O.; Hogmark, S.; Jönsson, B. e Ingemarsson, A.: "*Indentation Hardness of Surface-Coated Materials*", Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, ASTM STP 889, P. J. Blau e B. R. Lawn, Eds.; American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1986, pp. 257-271.
6. Hartley, H. O.: "*The Modified Gauss-Newton for Fitting of Nonlinear Regression Functions by Least Squares*", Technometrics, 3, 1961, pp. 269-280.

CONCLUSÕES

O modelo utilizado neste trabalho, para medida de microdureza de um revestimento metálico diretamente sobre a superfície, pode ser utilizado industrialmente sob determinadas condições.

A vantagem neste caso seria a possibilidade de inspeção em 100% das peças revestidas na própria linha de produção, num ensaio não destrutivo.

Porém, a execução deste trabalho mostrou que a dispersão dos valores de dureza do composto revestimento-substrato é muito grande. Isto ocorre devido a vários problemas, como a morfologia e espessura do filme, erros inerentes ao processo de leitura e medição.

Por isto, é praticamente inevitável, para que este modelo seja aplicável, ensaios anteriores de padronização; onde as técnicas matemáticas de ajuste de curvas e determinação de novos parâmetros característicos para cada caso sejam utilizadas.

Neste trabalho, a constante relativa ao modelo revestimento duro sobre substrato mole, que prevê um ângulo de quebra na borda da indentação de 11° , teve que ser recalculada para os casos aqui

analisados. Isto evidenciou a maneira particular como cada revestimento se comporta quando submetido à pressão da indentação.

Portanto, uma vez definidos os limites de aplicação do modelo, ele pode ser utilizado continuamente em linhas de produção.

BIBLIOGRAFIA GERAL

Almond, E. A. : "*Vacuum*", 35 (1984), pp. 835.

Autores diversos; "*Measurements of Mechanical Properties*", vol. 5, parte 2, John Willy & Sons, Inc; New York, 1972.

Bertazzoli, R. : "*Tratamento Superficial dos Metais*", Apostila do curso de graduação em Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1987.

Bücker, H. : "*Progression Micro-Indentation Hardness Testing*", Metallurgical Reviews, vol. 4, no 13, 1959, pp. 49-100.

Bücker, H.; in Westbrook, J. W. e Conrad, H. (eds) : "*The Science of Hardness Testing and its Research Applications*", American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973, pp. 453-491.

Burnett, P. J. & Rickerby, D. S. : "*The Mechanical Properties of Wear-resistant Coatings I : Modelling of Hardness Behavior*"; Thin Solid Films, 148 (1987), pp. 41-50.

Burnett, P. J. & Rickerby, D. S. : "*The Mechanical Properties of Wear-resistant Coatings II : Experimental Studies and Interpretation of Hardness*"; Thin Solid Films, 148 (1987), pp. 51-65.

Burnett, P. J. & Page, T. F., J. Mater Sci., 19 (1984), p. 845.

Colaroutolo, J. F.; "*Plating and Surface Finishing*", 1985, p. 22.

Dennis, J. K. & Such, T. E. : "*Nickel and Chromium Plating*", 2nd ed., Butterworths, London, 1986.

Dubiel, D. : "*Investigations into Determination of Microhardness of Thin Hard Coatings Measured whilst under the Action of the Test load*"; *Prakt. Met.*, 26 (1989), p. 464.

Forges, G. & Degout, D. : "*Interpretation of the Indentation Size Effect in Vickers Microhardness Measurements - Absolute Hardness of Materials*"; *Thin Solid Films*, 181 (1989), pp. 365-374.

Gallant, A. R.: "Nonlinear Regression", *American Statistician*, 29, 1975, pp. 73-81.

Galvanotécnica Prática, ed. Polígono, São Paulo, 1973.

George, V. C. ; Dua, A. K. e Agarwala, R. P. : "*Microhardness Measurements on Boron Coatings*", *Thin Solid Films*, 152 (1987) L 131-133.

Hartley, H. O.: "*The Modified Gauss-Newton for Fitting of Nonlinear Regression Functions by Least Squares*", *Technometrics*, 3, 1961, pp. 269-280.

Henry, J.; "Metal Finishing", 1984, p. 45.

Jönsson, B. & Hogmark, S.: "*Hardness Measurements of Thin Films*", *Thin Solid Films*, 114 (1984), pp. 257-260.

Kennedy, F. E. & Ling, F. F. : "*Transactions of the ASME*"; *Journal of Engineering Materials and Thecnology*, vol. 95, no 2, 1974, pp. 97-103.

Knoop, F., Peters C. G. & Emerson, W. B.: "*A Sensitive Pyramidad - Diamond Tool for Indentation Measurements*", *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 23, julho 1939, pp. 39-61 (U. S. Patent 2, 091, 995, 7 setembro, 1937).

Lips, E. M. H.; *Z. Metallkunde*, 1937, 29, 339.

Lips, E. M. H. & Sack J.; *Nature*, 1936, 138-328.

Lysaght, V. E., & A. DeBellis : *Hardness Testing Handbook*, American Chain and Cable Co., Page-Wilson Corporation, Bridgeport, Conn., 1969.

Mackay, H.; "Plating and Surface Finishing", 1985, p. 28.

Manual de Operações do equipamento ZEISS - Model mhp 100 - Microhardness Tester.

"*Materiais Metálicos - Determinação da dureza Vickers*", NBR 6672, ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1981.

Metals Handbook, *American Society for Metals*, 9ª ed, Ohio, Metals Park, 1987.

"*Methods of Preparation of Metallographic Specimens*", E3-80, Annual Book of ASTM Standards, vol. 03.03, 1980.

"*Microhardness of Electroplated Coatings*", B578-80, Annual Book of ASTM Standards, vol. 03.03, 1980, pp. 450-452.

"*Microhardness of Materials*", E 384-84, Annual Book of ASTM, pp. 525-546, 1984.

"*National Bureau of Standards Specifications for Knoop Indenters*", Letter Circular LC819, Apr. 1, 1946.

Neville, N. G. : "*Indentation Hardness Testing*", J. Aust. Inst. Met., vol. 12, nº 4, 1967, pp. 292-298.

Nishibori, M. & Kinoshita, K. : "*Ultramicrohardness of vacuum - deposited films I : ultramicrohardness tester*", Thin Solid films, 51 (1978), pp. 13-21.

O'Neill, H. : *The hardness of Metals and its Measurement*, Chapman & Hall, Ltd., London, 1934.

Pauwelussen, J. P. & Alblas, J. B. : "*Acta Machanica*", vol. 35, 1980, pp. 109-126.

Pethica J. B., in V. Ashworth, W. A. Grant e R. P. Procter (eds), *Ion Implantation into Metals*, Pergamon, Oxford, 1982, p. 147.

Rusev, D. C. & Karaivanov, S. J.; "*Metal Finishing*", 1986, p. 21.

Samuels, L. E.; in Blau, P. J. e Laun, B. R. (eds) : "*Microindentation Techniques in Materials Science and Engeneering*", ASTM STP 889, Philadelphia, PA 1986, pp. 5-25.

Sargent, P. M.; in Blau, P. J. e Laun, B. R. (eds) : "*Microindentation Techniques in Materials Science and Engeneering*", ASTM STP 889, Philadelphia, PA 1986, pp. 160-174.

Scaglione, S. & Emiliani, G. : "*Mechanical properties (hardness and adhesion) of a - C:H thin films produced by dual ion beam sputering*", J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 7, no 3, 1988, pp. 2303-2306.

Smith, R. L. & Sandland, G.E. : "*Some Notes on the Use of a Diamond Pyramid for Hardness Testing*", J. Iron Steel Inst., vol. III, no 1, 1925.

Smith, W. F. : "*Principles of Materials Science and Engineering*", 2nd ed., Mc Graw-Hill, N. Y., 1990.

Souza, S. A. : *Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos*, 2^a ed., Ed. Edgard Blucker Ltda., 1982.

Tabor, D. : "*The hardness of Solids*", *Review of Physics in Technology*, 1 (1970), pp. 145-179.

Wahlberg, A. : "*Brinell's Method of Determining Hardness and Other Properties of Iron and Steel*", J. Iron Steel Inst., vol. 60, n^o 11, 1901, pp. 234-271.

Weiler, W. : "*Dynamic Loading : A New Microhardness Test Method*", Journal of Testing and Evaluation, JTEVA, vol. 18, n^o 4, 1990, pp. 229-239.

Vander Voort, G. F.: "*Metallography Principles and Practice*", Mc Graw-Hill Book Company.

Vingsbo, O.; Hogmark, S.; Jönsson, B. e Ingemarsson, A. : "*Indentation Hardness of Surface - Coated Materials*", Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, ASTM STP 889, P. J. Blau e B. R. Lawn, Eds., American Society for testing and Materials, Philadelphia, 1986, pp. 257-271.