

## ESTUDO DA RELAÇÃO ENTRE A PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO E A ESPESSURA TOTAL DE REVESTIMENTOS EM TESTES INSTRUMENTADOS DE DUREZA

A. Kreling; J.A. Fernandes; M.V. da Costa; A.F. Feil; S.D. Jacobsen; A.L.M. Vargas; E. Blando; R. Hübler\*  
GEPsi – Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces  
TECNO PUC – Prédio 96A – FAFIS

Recebido: 26 de Julho, 2005; Revisado: 18 de Junho, 2006

Palavras-chave: Ligas Cu-Zn; dureza; filmes

### RESUMO

Ligas de Cu – Zn (latão) são largamente aplicadas na indústria metalúrgica, pois apresentam propriedades como: alta resistência e ductilidade para trabalhos a frio. Uma das principais aplicações para filmes finos de Cu – Zn é a fabricação de pós de alta qualidade para a produção de micro espelhos. Assim, é importante avaliar de forma apropriada as propriedades de filmes de latão, bem como sua relação com seus parâmetros de deposição. A avaliação das propriedades mecânicas de filmes é atualmente realizada através de testes instrumentados de dureza. Entretanto muitos pesquisadores afirmam que as penetrações não devem exceder o valor de 10 % da espessura total do filme, pois o substrato pode influenciar de forma significativa na medida. O objetivo deste trabalho é avaliar a influência do substrato na medida de dureza, usando testes instrumentados de dureza. Amostras de filmes da liga Cu – Zn com diferentes espessuras  $t$  foram depositados sobre vidro e Si (111) pela técnica de magnetron sputtering. O valor  $t$  para cada revestimento foi medido utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV). As propriedades mecânicas foram avaliadas através de testes instrumentados de dureza realizando penetrações de diferentes profundidades ( $h\%$ ) em relação à espessura do filme ( $t$ ). Como resultado final é apresentado à relação entre os valores de dureza medidos e a profundidade indentada de acordo com valor de espessura total do filme.

### ABSTRACT

Cu – Zn alloys (tin) are widely applied on metallurgic industry because of its properties as high resistance and ductility for cold work. One of the most applications for Cu – Zn thin films is the production of high quality micro mirror powder. In this way, is crucial to suitable evaluate the properties of films as well its deposition parameters. The mechanical properties of coatings are typically measured by instrumented hardness tests. However, many researchers claim that penetrations can not achieve more than 10% of the film thickness, since the substrate can influence significantly the hardness measurement. The main goal of this work is to estimate the influence of substrate in hardness measurement, using instrumented hardness tests. Films samples of different thickness values were deposited on

glass and Si (111) by magnetron sputtering technique and were measured using scanning electron microscopy (SEM). The mechanical properties were assessed by instrumented hardness tests using ( $h\%$ ) value, which is the different depths penetrations related to the film thickness ( $t$ ). As result, the relation between the measured hardness values and the indentations depths according to the thin film thickness is presented.

### 1. INTRODUÇÃO

A deposição de filmes finos sobre superfícies vem sendo estudada com o objetivo de melhorar propriedades específicas dos materiais, como por exemplo: resistência à corrosão, aumento de dureza, proteção contra desgaste mecânico e diminuição do coeficiente de atrito [1]. Uma das técnicas de deposição mais difundida atualmente é *magnetron sputtering* devido a possibilidade de controle da maioria dos parâmetros de deposição, produção de filmes uniformes e alta reprodutibilidade [1, 2].

As ligas de Cu – Zn (latão) são largamente aplicadas na indústria metalúrgica, pois apresentam propriedades como: alta resistência e ductilidade para trabalhos a frio [3]. Uma das principais aplicações para filmes finos de Cu – Zn é a fabricação de pós de alta qualidade para a produção de micro espelhos [4]. Assim é crucial estudar de forma adequada as propriedades destes filmes, bem como os seus parâmetros de deposição a fim de produzir revestimentos de alta qualidade.

A avaliação das propriedades mecânicas de filmes é atualmente realizada através de testes instrumentados de dureza [5]. Este método é capaz de realizar testes dinâmicos, registrando, tanto durante a carga, quanto na descarga, a penetração e a força aplicada na amostra, tornando possível avaliar o módulo de elasticidade do material e a sua dureza [5, 6]. Entretanto, muitos pesquisadores afirmam que as penetrações não devem exceder o valor de 10 % da espessura total do filme devido a significativa influência do substrato [7, 8, 9]. Em geral, este efeito gera valores de dureza compostos, tornando complexo diferenciar as propriedades do revestimento em relação ao sistema filme – substrato.

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência do substrato na medida de dureza, usando testes instrumentados de dureza. As amostras serão filmes de diferentes espessuras depo-

\* gepsi@puccs.br

sitados sobre vidro e Si(111) pela técnica de *magnetron sputtering*.

## 2. METODOLOGIA

Os substratos foram preparados com lâminas de vidro para microscopia com tamanho de 2,0 x 2,5 cm, e lâminas de silício (111). As lâminas de vidro foram limpas utilizando detergente neutro e água corrente, seguido de 30 minutos de solução nitrocromica e mais 30 minutos de acetona P. A. em ultra-som, finalizando com 10 segundos imersos em solução de ácido fluorídrico 5%. Os substratos de Si (111) foram limpos seguindo o mesmo procedimento para o vidro, sendo desnecessário a aplicação da solução de ácido fluorídrico. Os filmes foram depositados utilizando um equipamento de *magnetron sputtering*, com um alvo da liga Cu – Zn (50 % Cu –50 % Zn) com 4 mm de espessura e um diâmetro de 55 mm, em uma atmosfera de argônio com pureza 4.8. O sistema consiste de uma câmara feita a partir de um cilindro de vidro com uma parede de 3 mm de espessura, altura de 80 mm e diâmetro interno de 80 mm, uma bomba de vácuo primário, um *magnetron* contendo ímãs do tipo neodímio-boro, imersos em água, e um medidor de vácuo tipo Pirani, sendo o sistema associado a uma fonte de tensão de 300 W. A Figura 1 apresenta um esquema que descreve o equipamento de deposição usado.

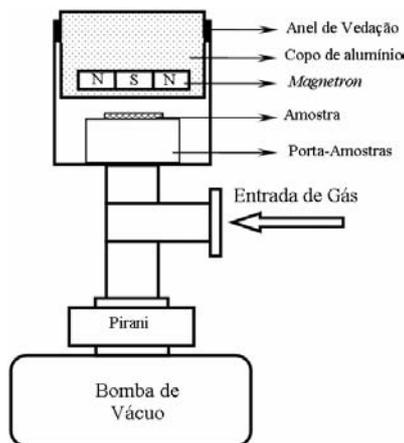


Figura 1 - Representação esquemática do equipamento de DC magnetron sputtering utilizado.

A condição de deposição para todas as amostras foi a mesma, com a pressão de base abaixo de 0,01 mBar e a pressão de trabalho em 0,2 mBar. A potência média durante o processo de deposição foi 30 W. Foram depositadas 6 amostras, cada uma com valores de espessura  $t$  planejados iguais a 600 nm, 1000 nm, 1500 nm, 2000 nm, 3500 nm e 4400 nm respectivamente. Os filmes depositados sobre silício foram polidos mecanicamente em sua secção transversal até pasta de diamante de 1  $\mu$ m, seguido posteriormente pelo acabamento utilizando solução de sílica coloidal (SiC) para avaliação da espessura das amostras pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

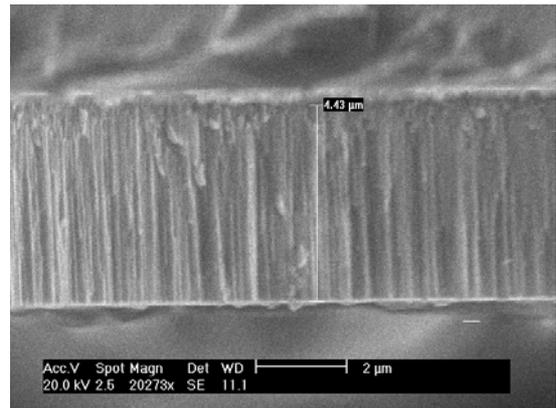


Figura 2 - MEV da amostra de filme fino da liga Cu –Zn com  $t = 4,43 \mu\text{m}$ .

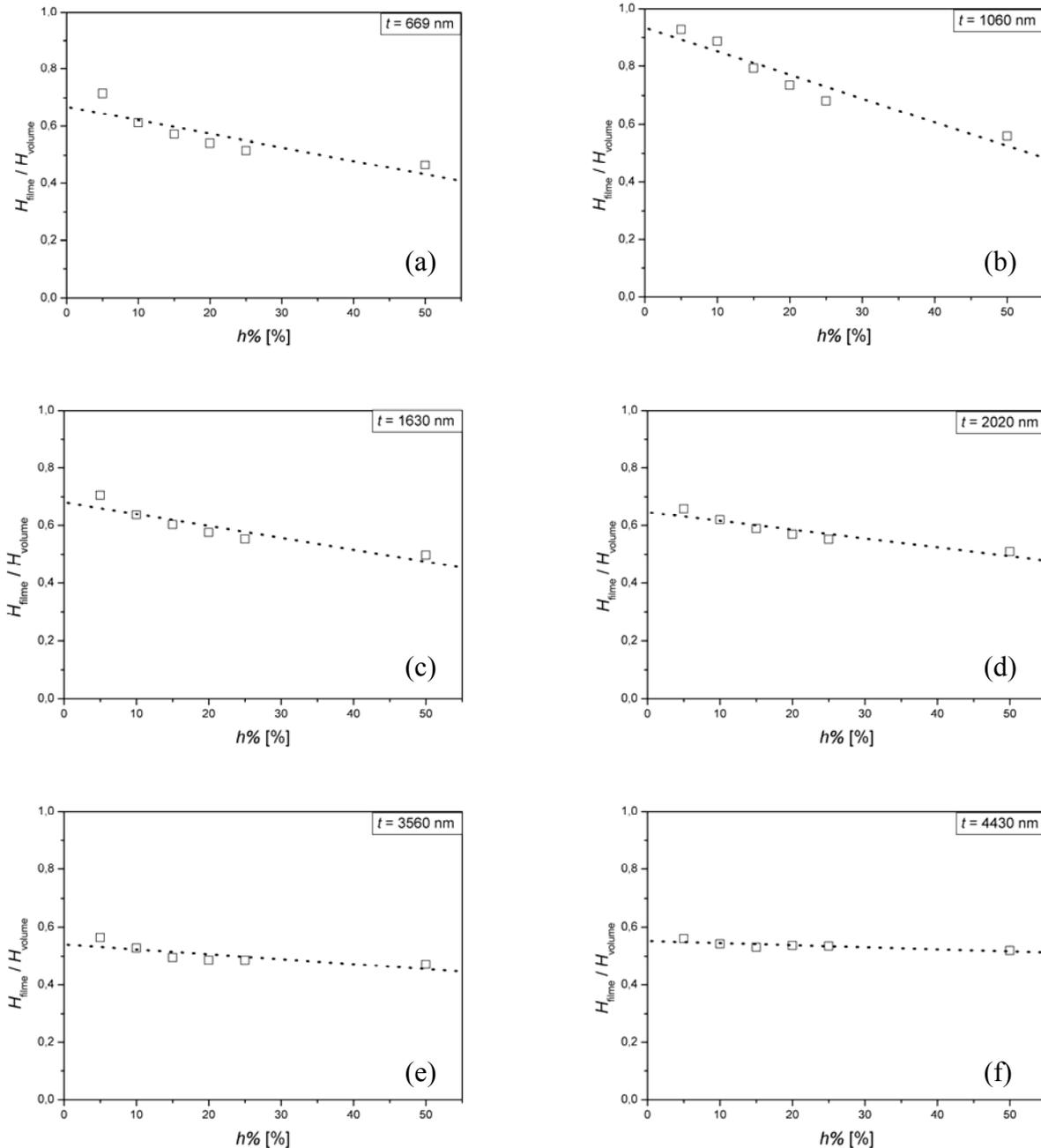
Tabela A: Valores de dureza obtidos para amostras de filmes finos de Cu – Zn e o mesmo material em volume.

Ciclo de carga máxima [mN]	$t$ [nm]	$h\%$ [%]	$H$ [GPa]	
			Filme fino	Material em volume
20	669	5	3,725 $\pm$ 0,293	2,653 $\pm$ 0,184
		10	3,592 $\pm$ 0,072	2,196 $\pm$ 0,150
		15	3,504 $\pm$ 0,028	2,002 $\pm$ 0,147
		20	3,439 $\pm$ 0,037	1,860 $\pm$ 0,150
		25	3,400 $\pm$ 0,022	1,754 $\pm$ 0,181
		50	3,309 $\pm$ 0,038	1,537 $\pm$ 0,143
35	1060	5	2,535 $\pm$ 0,144	2,350 $\pm$ 0,272
		10	2,157 $\pm$ 0,088	1,912 $\pm$ 0,200
		15	2,168 $\pm$ 0,055	1,718 $\pm$ 0,125
		20	2,211 $\pm$ 0,033	1,624 $\pm$ 0,137
		25	2,262 $\pm$ 0,033	1,541 $\pm$ 0,129
		50	2,432 $\pm$ 0,010	1,360 $\pm$ 0,065
70	1630	5	2,962 $\pm$ 0,106	2,088 $\pm$ 0,158
		10	2,699 $\pm$ 0,075	1,718 $\pm$ 0,127
		15	2,640 $\pm$ 0,050	1,591 $\pm$ 0,090
		20	2,646 $\pm$ 0,054	1,522 $\pm$ 0,073
		25	2,645 $\pm$ 0,053	1,461 $\pm$ 0,069
		50	2,648 $\pm$ 0,024	1,315 $\pm$ 0,036
90	2020	5	3,042 $\pm$ 0,124	2,002 $\pm$ 0,116
		10	2,705 $\pm$ 0,070	1,676 $\pm$ 0,080
		15	2,617 $\pm$ 0,060	1,540 $\pm$ 0,070
		20	2,584 $\pm$ 0,057	1,470 $\pm$ 0,060
		25	2,568 $\pm$ 0,067	1,416 $\pm$ 0,070
		50	2,566 $\pm$ 0,049	1,307 $\pm$ 0,028
265	3560	5	3,098 $\pm$ 0,128	1,746 $\pm$ 0,083
		10	2,852 $\pm$ 0,120	1,504 $\pm$ 0,075
		15	2,794 $\pm$ 0,134	1,383 $\pm$ 0,103
		20	2,735 $\pm$ 0,112	1,329 $\pm$ 0,107
		25	2,669 $\pm$ 0,104	1,296 $\pm$ 0,176
		50	2,641 $\pm$ 0,095	1,243 $\pm$ 0,021
380	4430	5	2,997 $\pm$ 0,091	1,679 $\pm$ 0,155
		10	2,737 $\pm$ 0,020	1,484 $\pm$ 0,106
		15	2,647 $\pm$ 0,031	1,414 $\pm$ 0,103
		20	2,591 $\pm$ 0,031	1,390 $\pm$ 0,092
		25	2,544 $\pm$ 0,025	1,361 $\pm$ 0,074
		50	2,453 $\pm$ 0,015	1,274 $\pm$ 0,050

As propriedades mecânicas das amostras produzidas foram avaliadas através da técnica instrumentada de dureza utilizando um equipamento Fischerscope HV100 com resolução de carga de 0,02 mN, de profundidade de 2 nm e de dureza  $H$  de 0,001 MPa, equipado com um penetrador Berkovich. O ciclo carga-descarga foi aplicado em um tempo total de 120 segundos (60 s para carga e 60 s para descarga), sendo realizadas 10 medidas em cada amostra e no material em volume, distando 300  $\mu\text{m}$  uma penetração em relação à outra. A carga máxima  $P$  aplicada foi definida de acordo

com a penetração máxima no filme correspondente a 50% do valor total de sua espessura. Os valores de penetração correspondentes a 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 50% da espessura total das amostras depositadas foram avaliados quanto à dureza de acordo com a equação:

$$H = \frac{P}{A(h\%)} \quad (1)$$



**Figura 3 - Razão  $H_{\text{filme}} / H_{\text{volume}}$  para  $h\%$  nas amostras com (a)  $t = 669$  nm, (b)  $t = 1060$  nm, (c)  $t = 1630$  nm, (d)  $t = 3560$  nm e (e) 4430 nm.**

Neste caso  $A(h\%)$  corresponde à área de penetração de um penetrador Berkovich em função do percentual da espessura

total do filme depositado. A dureza média é apresentada como resultado do comportamento do material frente à pe-

netração. Estes testes foram realizados de acordo com a norma ISO 14577 [10].

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 apresenta a micrografia de uma amostra com um valor estimado da sua espessura sendo  $t = 4,43 \mu\text{m}$ . Observando a Figura 2 é possível perceber a forma característica de crescimento do tipo colunar para o filme. As demais amostras apresentaram o mesmo comportamento, com  $t$  correspondente ao valor de espessura planejado. As amostras de revestimento submetidas ao teste de dureza apresentaram resultados diferentes daqueles encontrados para a liga Cu – Zn em volume nas mesmas condições de teste. A Tabela A mostra os valores de dureza  $H$  para cada amostra e sua relação com valor  $h\%$  alcançado.

Observando a Tabela A (página anterior) é possível perceber que os valores de espessura planejados para os filmes sofreram uma variação em torno de 8% em relação a espessura planejada. Também é possível verificar que à medida que o valor de carga máxima aumenta o material em volume sofre uma alteração no seu valor de dureza de, pelo menos, 1 GPa, apresentando valores menores que o verificado para os revestimentos em praticamente todas as condições. Este efeito deve-se ao melhor contato entre o penetrador e a amostra com o aumento de carga.

Também é possível ver que as amostras de revestimentos apresentaram valores de dureza pelo menos 1 GPa acima do valor obtido para o material em volume na mesma carga, em todas as profundidades. Este efeito não revela claramente o efeito do substrato na medida, já que normalmente filmes finos apresentam uma dureza maior se comparado a matérias em volume. Outra explicação está relacionada à formação da estrutura dos revestimentos que é policristalina e, portanto, mais refinada que a estrutura do material em volume. Contudo, uma maior investigação é necessária para esclarecer este comportamento.

A Figura 3 apresenta a razão dos valores  $H$  entre as amostras e o material em volume nos diferentes valores  $h\%$ . A Figura 3(b) mostra que apenas no filme com  $t = 1060 \text{ nm}$  o valor de  $H_{\text{filme}} / H_{\text{volume}}$  se aproxima de 1, caracterizando-o como o valor  $h\%$  que sofre menor influência do substrato para as amostras de latão. A Figura 3(e) apresenta um valor de razão com maior constância em relação aos demais, em torno de 0,58. A relação obtida foi  $H_{\text{volume}} = (0,6 \pm 0,2) \cdot H_{\text{filme}}$  para a maioria das amostras. Este fato indica uma diferente resposta elasto – plástica das amostras em relação ao material em volume, provavelmente devido à formação de uma diferente microestrutura dos revestimentos em relação ao material em volume. Contudo, a influência do substrato fica clara para as medidas realizadas em  $h\% = 5\%$ , onde  $H_{\text{filme}} / H_{\text{volume}} \cong 0,7$  para a maioria dos revestimentos, caindo drasticamente para os demais valores de  $h\%$ .

A Figura 4 apresenta o comportamento de duas amostras e os seus valores de  $H$  em função de  $h\%$ .

A Figura 4 revela uma variação significativa de dureza entre as amostras com  $t = 669 \text{ nm}$  e  $t = 1060 \text{ nm}$ . Este resultado indica uma forte influência do substrato nesta medida para estas amostras mesmo que em valores de carga relativamen-

te baixos. Os valores  $H$  das amostras não se aproximam dos valores para o latão em volume, com uma diferença de 0,2 – 1 GPa. Entretanto, os demais revestimentos apresentaram valores  $H$  próximos mesmo com diferentes valores de espessuras e ciclos de carga, conforme mostra a Figura 5.

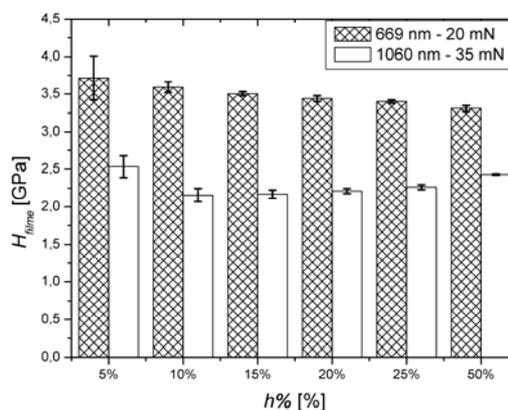


Figura 4 - Relação entre os valores  $H_{\text{filme}}$  e a profundidade de penetração  $h\%$  para as amostras com  $t = 669 \text{ nm}$  e  $t = 1060 \text{ nm}$ .

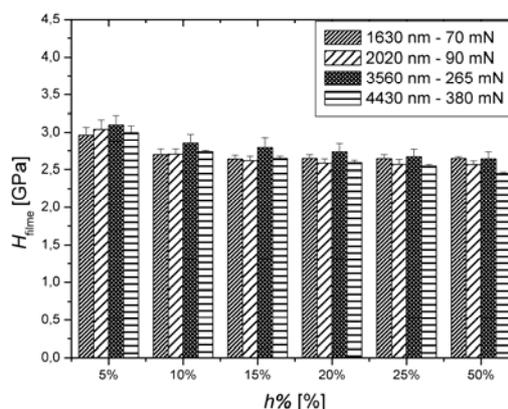


Figura 5 - Relação entre os valores  $H_{\text{filme}}$  e a profundidade de penetração  $h\%$  para as demais amostras. O comportamento da dureza é praticamente homogêneo para todos valores  $h\%$ .

A Figura 5 revela um comportamento extremamente semelhante da dureza em relação à profundidade de penetração para todas as amostras. É possível perceber que este comportamento é independente do valor de carga aplicada, já que ele é verificado para diferentes valores de carga máxima e de  $h\%$ . A variação dos valores  $H$  nestas amostras foi de aproximadamente 0,5 GPa, mesmo para os valores  $h\% = 5\%$ . O efeito da carga aplicada, mesmo para  $h\% = 50\%$ , não apresentou nenhuma mudança significativa no valor de dureza das amostras. Este fato leva a crer que para filmes de Cu – Zn a influência do vidro passa a ser mínima para filmes com um valor de espessura  $t \geq 1630 \mu\text{m}$ .

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Filmes finos da liga Cu – Zn foram produzidos com sucesso pela técnica de *magnetron sputtering*. A medida instrumentada de dureza das amostras mostrou que em valores de espessura  $t \leq 1060$  nm a influência do substrato é significativa, enquanto que  $t \geq 1630$  nm, os valores  $H$  para todas as amostras apresentaram comportamento semelhante.

A discrepância entre a dureza das amostras e do material em volume está possivelmente relacionada a diferença entre a microestrutura formada durante a deposição do filme e a estrutura da liga Cu – Zn no material em volume.

Como continuidade do trabalho é necessário verificar as estruturas dos filmes produzidos e do material em volume a fim de corroborar os resultados de dureza. Outros filmes deverão ser produzidos utilizando outros materiais e substratos com a finalidade de verificar a possibilidade de repetição do comportamento encontrado para as amostras de latão. Com isso, será possível avaliar se a profundidade de penetração depende exclusivamente do material.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao Centro de Microscopia Eletrônica – CEM – da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS, bem como a toda e-

quipe do Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces – GEPSI pelo apoio e dedicação.

#### REFERÊNCIAS

1. HÜBLER, R.; *Surface and Coatings Technology* 158-159 (2002) 680.
2. TENTARDINI, E.K.; BLANDO, E.; HÜBLER, R.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 175-177 (2001) 626.
3. MOSTAFA, N.; GOMAA, E.; MOHSEN, M.; *Materials Science and Engineering A*, 373 (2004) 250.
4. CHEN, Z.X.; LU, B.; HUANG, Q.; WANG, L.; HUANG, B.; *Materials Science and Engineering B* 117 (2005) 81.
5. BLANDO, E.; HÜBLER, R.; *Surface and Coatings Technology*, 158-159 (2002) 685.
6. OLIVER, W.C.; PHARR, G.M.; *Journal of Materials Research* 7 (1992) 1564.
7. VEPREK, S.; *Journal of Vacuum. Science Technology A* 17 (1999) 2401.
8. WANG, J.; LI, W.; LI, H.; SHI, B.; LUO, J. *Thin Solid Films* 366 (2000) 117.
9. HELMERSSON, U.; TODOROVA, S.; BARNETT, S.A.; SUNDGREN, J.E.; MARKET, L.C.; GREENE, J. E.; *Journal of Applied Physics* 62 (1987) 481.
10. ISO 14577 – *Instrumented indentation test for hardness and materials parameters*, 2002.