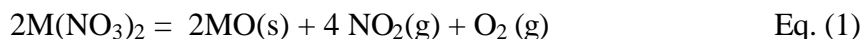


## 2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.

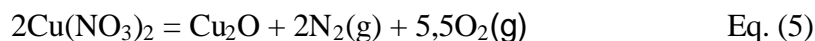
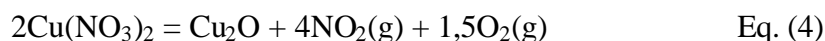
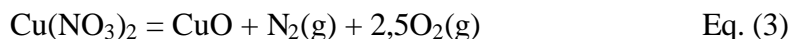
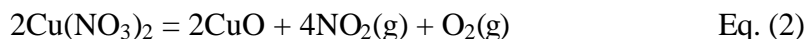
O objetivo deste capítulo é apresentar alguns aspectos termodinâmicos envolvidos nas reações químicas, que se apresentam no processo de síntese do composto Cu- Nanotubos de carbono. Além disso, apresenta-se alguns tópicos de sinterização, e técnicas de caracterização, tais como microscopia eletrônica de transmissão e nanoindentação, utilizadas no presente trabalho.

### 2.1. Aspectos termodinâmicos na etapa de dissociação de Nitratos.

Os nitratos caracterizam-se por serem solúveis em água. Quando uma solução contendo nitrato dissolvido é aquecida, ela poderá acontecer dependendo da temperatura, um processo de dissociação do nitrato para óxido, segundo a seguinte reação (Eq.(1):



Dependendo da temperatura de dissociação a reação pode acontecer via despreendimento de NO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>. A primeira, pode ser dita como dissociação a alta temperatura e a segunda dissociação a baixa temperatura. Para o nitrato de cobre as reações químicas de dissociação possíveis, podem ser:



De acordo com as equações apresentadas acima se pode formar dois tipos de óxidos, CuO e Cu<sub>2</sub>O.

A possibilidade de ocorrência de uma reação pode ser avaliada pela variação da energia livre de Gibbs e, especificamente, pela constante de equilíbrio. A energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G^{\circ} = -R T \ln(K_{eq}). \tag{Eq. (6)}$$

Onde  $\Delta G^{\circ}$  é a variação da energia livre de Gibbs padrão, R a constante universal dos gases, T a temperatura e  $K_{eq}$ , a constante de equilíbrio da reação. Na Fig. 2.1 observa-se a variação da energia livre de Gibbs vs Temperatura, para as possíveis espécies a serem formadas na dissociação do nitrato de cobre:

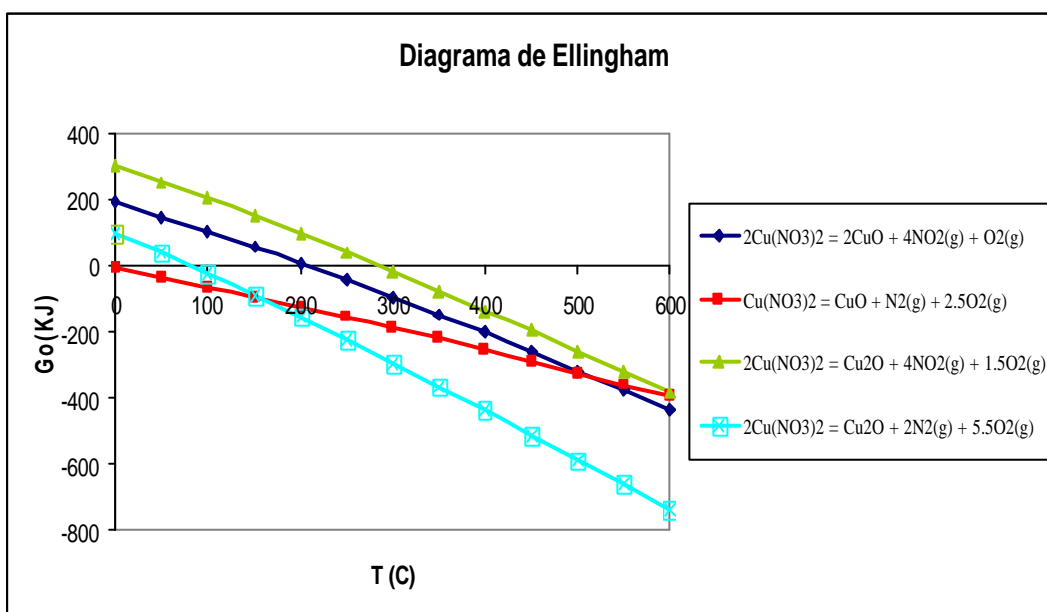


Figura 2.1. Diagrama de Ellingham para as possíveis espécies a serem formadas na dissociação do nitrato de cobre. Calculado com o Software HSC 5.1.

Na Fig. 2.1 pode-se observar que a dissociação para a formação de CuO com desprendimento de NO<sub>2</sub> acontece acima de 220°C, quando a energia livre de Gibbs é negativa. Para a formação de Cu<sub>2</sub>O a reação acontece acima de 290°C. Ressalta-se ainda que à temperatura ambiente já está ocorrendo a dissociação com desprendimento de N<sub>2</sub>.

Como os experimentos na prática são realizados em um ambiente aberto, acontece que as reações podem ocorrer abaixo de 220°C para a formação de CuO com desprendimento de NO<sub>2</sub>, já que é possível a reação de dissociação, se a constante de equilíbrio está na ordem de 10<sup>-2</sup>. Neste caso a difusão dos produtos gasosos deslocará a equação das reações de dissociação para a formação do produto, permitindo que a dissociação ocorra ainda em temperaturas inferiores à temperatura onde a constante de equilíbrio de reação seja igual à unidade.

Na Fig.2.2 é apresentada a variação da constante de equilíbrio com a temperatura. Pode-se observar que são mais favoráveis as reações com formação de CuO, para a mesma condição de temperatura do que para a formação do Cu<sub>2</sub>O:

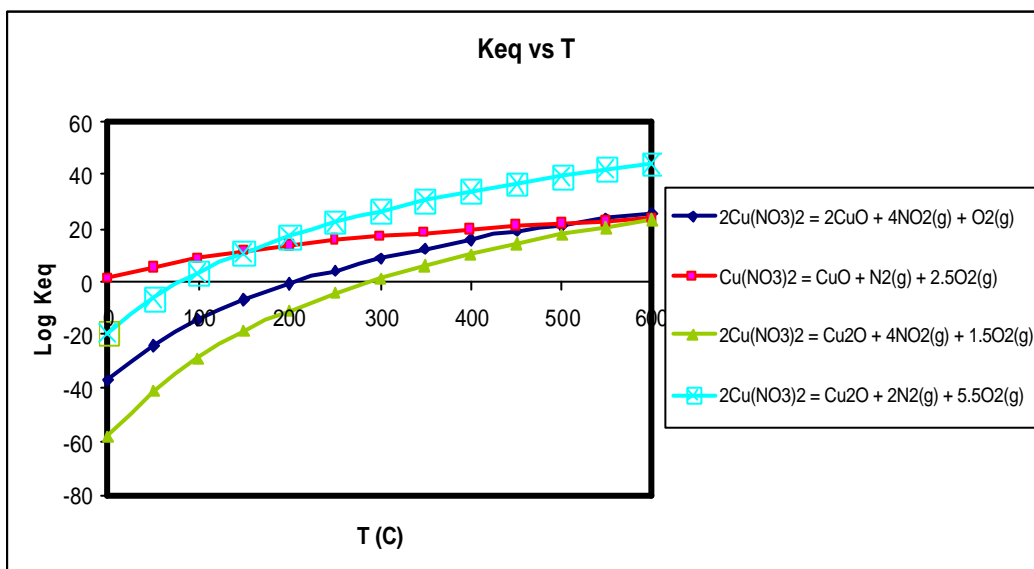
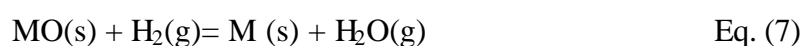


Figura 2.2. Variação da constante de equilíbrio com a temperatura. Calculado com o Software HSC 5.1

**2.2. Aspectos termodinâmicos na etapa de redução de óxidos.**

As equações de redução dos óxidos pelo hidrogênio podem ser representadas de uma forma geral como:



Já no caso particular do cobre, começaremos analisando as curvas termodinâmicas de variação de energia livre de Gibbs, como se apresenta na figura 2.3.

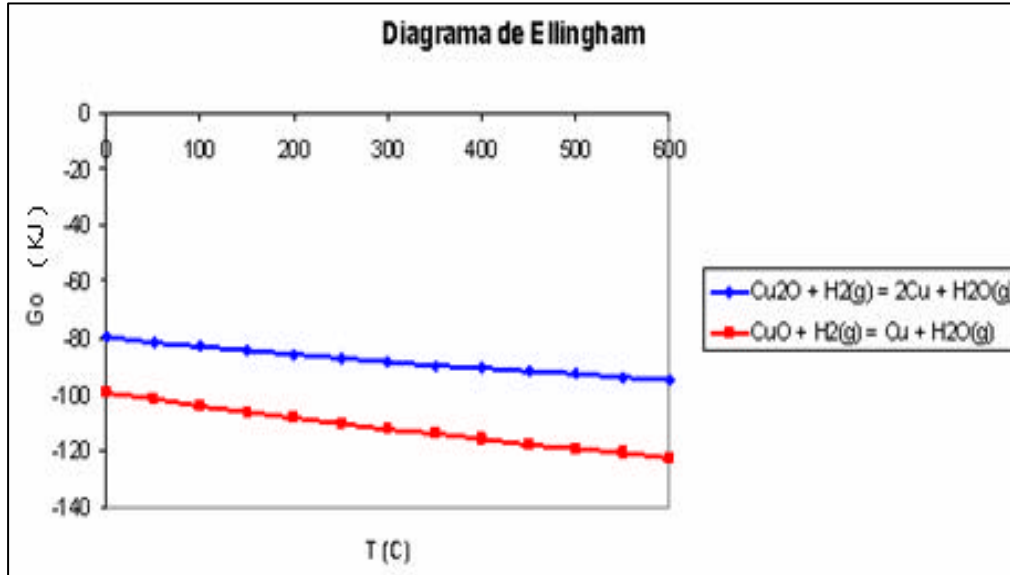


Figura 2.3 Variação da energia livre de Gibbs vs Temperatura, para as reações de redução dos óxidos de cobre  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ , em atmosfera de Hidrogênio. Calculado com o Software HSC 5.1

Na Fig. 2.3 pode-se observar que a redução dos óxidos de cobre  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  pelo hidrogênio é viável em todas as faixas de temperatura.

Analisando o diagrama de estabilidade, para determinar as fases presentes a uma temperatura de  $250^\circ\text{C}$ , o cobre metálico é a fase estável, com pressões parciais de hidrogênio e vapor de água a 1 atmosfera. Segundo o diagrama, mantendo constante a pressão parcial de hidrogênio e aumentando a pressão parcial de água, o cobre vai oxidar primeiro como  $\text{Cu}_2\text{O}$  e, posteriormente, como  $\text{CuO}$  como é apresentado a seguir (Fig. 2.4) :

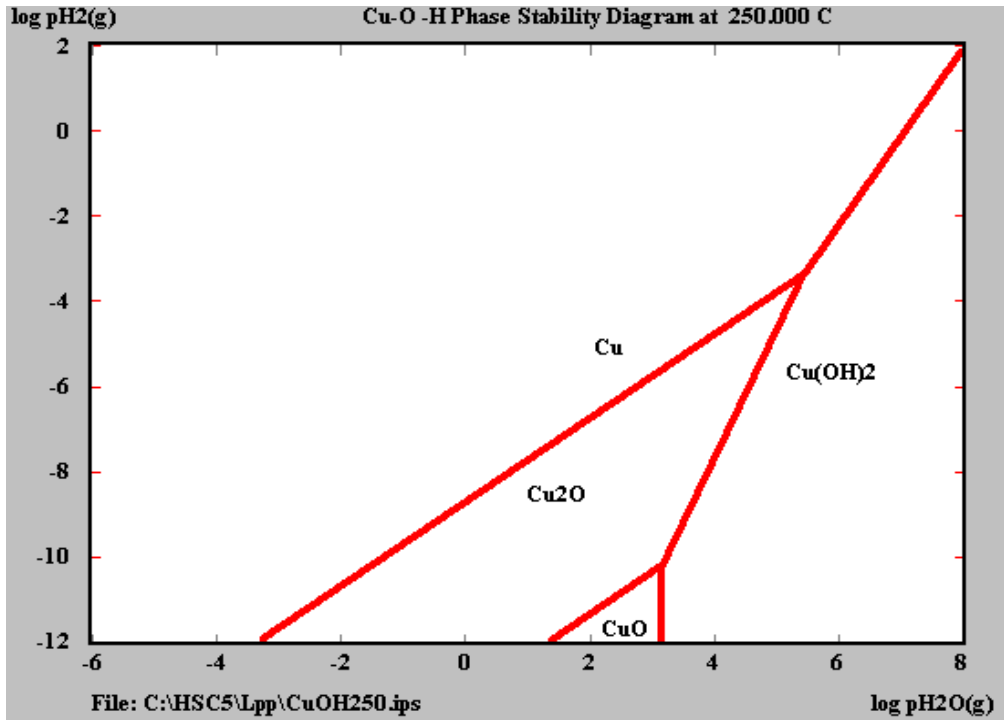


Figura 2.4 Diagrama de estabilidade de fases do sistema Cu-O-H. Calculado com o Software HSC 5.1

### 2.3.

#### Aspectos teóricos da cinética de redução das reações gás-sólido.

Os modelos que estudam as reações gás-sólido partem do princípio de considerar as partículas como sendo esféricas. No caso das reações de redução não catalisadas de óxidos por hidrogênio, os modelos sugeridos consideram que o volume da partícula se mantém constante. Vários modelos cinéticos têm sido testados (40), para reações gás sólido, mas são considerados principalmente 3 para as reações com hidrogênio.

O primeiro modelo é o modelo “Topoquímico”, o de “núcleo não reagido”. A reação química de redução começa pela camada mais externa da partícula e vai se dirigindo ao centro da partícula à medida que o tempo de reação avança.

Levenspiel (41) descreve este modelo em 5 etapas sucessivas:

- 1) Difusão do gás reagente da fase densa para a superfície da partícula.
- 2) Difusão do gás reagente através da camada porosa do produto já formado até a superfície não reagida.
- 3) Reação química entre gás reagente e sólido não reagido.
- 4) Difusão do produto gasoso pela camada de produto sólido já formado.

- 5) Difusão de produto gasoso através do filme gasoso ao redor da partícula sólida.

Este modelo é descrito pelas equações (8 e 9):

$$\frac{da}{dt} = k * (1-a)^{2/3} \quad \text{Eq. (8)}$$

$$k.t = 1-(1-\alpha)^{1/3} \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde  $\alpha$  é a conversão,  $t$  o tempo de reação e  $k$  a constante de velocidade da reação.

Outro modelo é chamado de “conversão progressiva” (42), o reagente gasoso penetra em toda a partícula, reagindo continuamente em diferentes áreas da mesma. Este modelo é descrito pela equação (9):

$$k.t = \ln (1-\alpha)^{1/3} \quad \text{Eq. (10)}$$

Onde  $k$  é a constante de reação,  $t$  o tempo e  $\alpha$  é a conversão.

Algumas reações têm um comportamento diferente comparando os modelos anteriores (42). Estas reações são conhecidas como autocatalíticas, onde não há presença de catalisadores, ainda que o produto final atue como catalisador acelerando a reação e portanto diminua a energia de ativação. O modelo de reações autocatalíticas (43) pode ser descrito como:

$$k.t = \ln (\alpha / (1-\alpha)) \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde  $k$  é a constante de reação,  $t$  o tempo e  $\alpha$  é a percentual de conversão.

#### **2.4. Aspectos básicos de Sinterização.**

Neste item serão descritos alguns tópicos básicos de sinterização, já que esta é uma área complexa e deverá ser avaliada isoladamente em um outro trabalho de

pesquisa, devido às diferentes variáveis de controle. A seguir se faz uma breve descrição de alguns aspectos dos processos de compactação e sinterização.

### **Compactação.**

A compactação de um pó geralmente é feita em recipientes fechados (matrizes), embora existam também outros processos diferentes como compactação de pó mediante usinagem, compactação isostática e extrusão ou forja. Com a compactação, o que se procura é aumentar a densificação da massa do pó até certo limite.

A maioria de cobre em pó usado industrialmente na fabricação de partes é compactado em matrizes com uma forma específica. Ao aplicar pressão, o processo de compactação ocorre em várias etapas: (1) escorregamento das partículas com pequena deformação, (2) compressão elástica de pontos de contato entre as partículas, (3) deformação plástica desses pontos até formar áreas de contato incrementando gradualmente o tamanho e (4) deformação massiva da massa inteira do pó.

Para alcançar uma densificação uniforme é necessário selecionar um tamanho de partícula adequado que permita um empacotamento homogêneo na matriz. Diferentes materiais requerem diferentes pressões de compactação. Por exemplo, partes metálicas de cobre puro são produzidas industrialmente a altas pressões, 34-40 ksi, (234-276 MPa).

Na compactação, deve ser selecionada uma pressão adequada para permitir o escape dos gases durante a sinterização. Pressões de compactação muito altas (>500MPa) impedem a própria sinterização do centro do compactado e reduzem a condutividade elétrica e a resistência (44).

### **Sinterização.**

Uma definição de engenharia para sinterização é: “*Sinterização é um processo de consolidação através da difusão com conseqüente crescimento de grão e diminuição da porosidade, resultando em aumento da densidade*”(45). A consolidação se dá pela ligação entre as partículas originalmente em contato ou soltas. A sinterização pode ser classificada em três categorias: Sinterização em estado sólido, sinterização em fase líquida e sinterização reativa. O processo de

sinterização em fase líquida é o processo de maior importância tecnológica e normalmente é o mais utilizado na indústria (45).

O objetivo da sinterização: obter a densidade teórica com a menor temperatura possível. A força motriz para o processo de sinterização é muito pequena, usualmente da ordem de grandeza de alguns Joules/mol (J/mol), em contraste à valores de kJ/mole das reações químicas

A Força motriz operativa durante a sinterização é a redução do excesso de energia livre associada com as superfícies a qual se manifesta localmente como diferenças na curvatura. Isto pode ocorrer de duas formas (Fig. 2.5):

- 1) Redução da área superficial total pelo aumento do tamanho médio das partículas (Coalescimento),
- 2) Eliminação das interfaces vapor/sólido e criação da área de contorno de grão, seguida de crescimento de grão (Densificação).

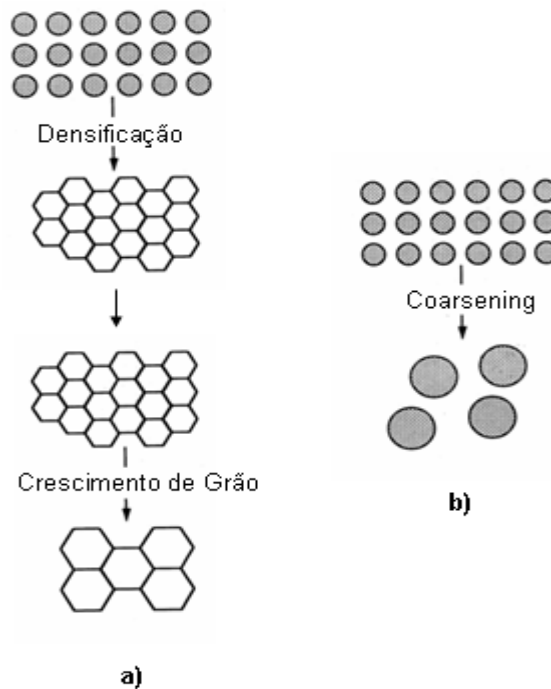


Figura 2.5. Esquema dos processos de Densificação (a) e de Coalescimento (b), que podem se apresentar na sinterização (45).

Os processos de coalescimento e densificação competem entre si. Para que a densificação ocorra é necessário que a energia do contorno de grão ( $\gamma_{gb}$ ) seja menor do que duas vezes a energia superficial sólido/vapor ( $\gamma_{sv}$ ), o que implica



que o ângulo diedro ( $\phi$ )  $< 180^\circ$ , como é apresentado na figura 2.6. Para muitos sistemas óxidos  $\phi \approx 120^\circ$

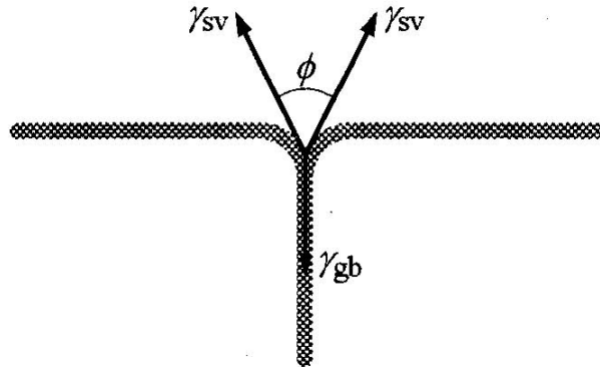


Figura 2.6. Esquema das energias superficiais envolvidas no processo de densificação (45).

A variação do tamanho de grão  $\underline{vs}$  densidade teórica, envolvendo os processos de coalescimento e densificação, é apresentado na Fig. 2.7:



Figura 2.7. Variação do tamanho de grão  $\underline{vs}$  densidade teórica envolvendo os processos de coalescimento e densificação (45).

A sinterização em estado sólido pode ser considerada nas seguintes etapas (44):

- Contato inicial entre partículas, sedá a formação de pontes de enlace ou pescoços, não se produzem câmbios dimensionais.

- Crescimento de pontes de enlace. Aumenta o grão de união do sinter.
- Crescimento da porosidade. Podem desaparecer poros isolados e crescer grandes poros.
- Fechadura de enlaces entre poros. Ao fechar os canais de conexão entre poros começa o isolamento dos mesmos. É considerado que se a porosidade é maior do que 10% os poros são interconectados, se é menor os poros são isolados.
- Arredondamento de poros acontece devido ao crescimento de pescoços na união, ocorrendo a alta temperatura. Este fator é importante nas propriedades mecânicas.
- Densificação ou contração de poros. É a etapa mais importante na sinterização, aumenta a densidade do compactado.

Na figura 2.8 observa-se a formação de pescoços entre duas partículas, durante o processo de sinterização:

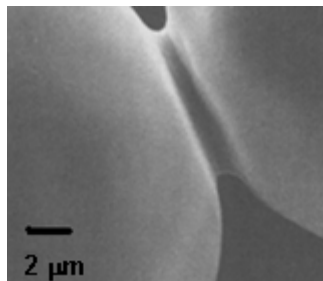


Figura 2.8. Formação de pescoços entre duas partículas no processo de sinterização (45).

A taxa de sinterização é função de: Tipo de material, densidade inicial do corpo verde (compactação), tamanho de partícula, atmosfera do processo, temperatura, tempo, taxa de aquecimento. Geralmente a ocorrência da sinterização está associada à temperaturas superiores a 1/2 ou 2/3 da temperatura de fusão do material.

Na Fig. 2.9 é apresentado o efeito da temperatura de sinterização e tempo de sinterização em compactos de cobre feitos industrialmente (44).

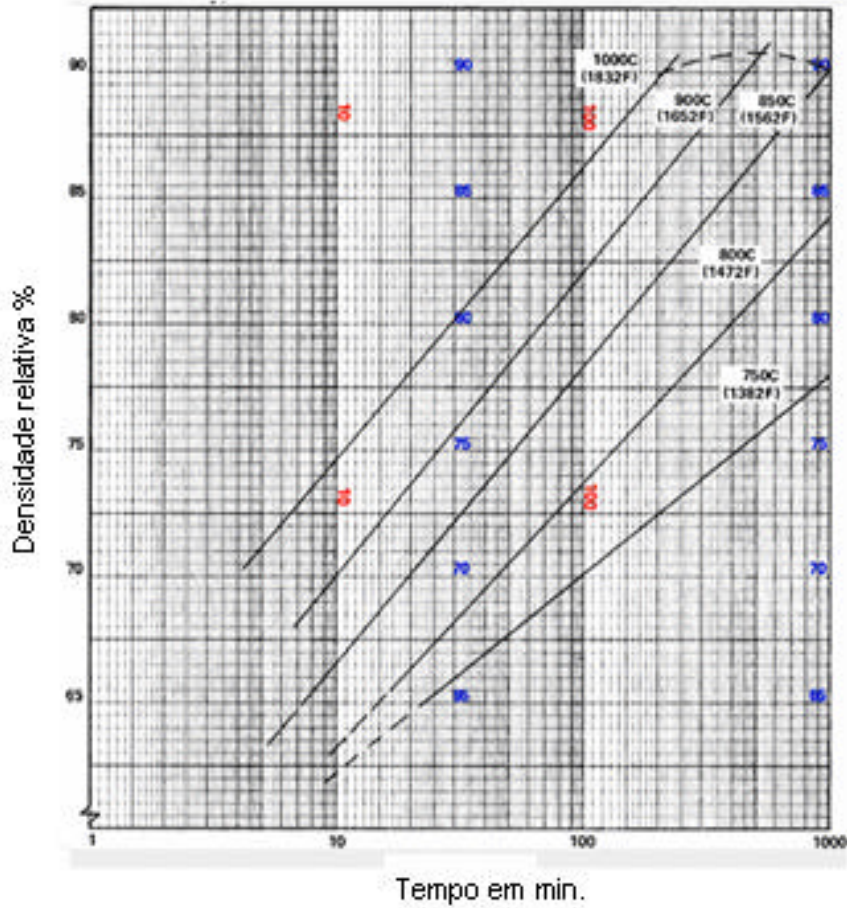


Figura 2.9 Efeito da temperatura de sinterização e tempo de sinterização em compactos de cobre feitos industrialmente. Tomado de <http://www.copper.org> (44).

## 2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão.

A microscopia eletrônica de transmissão tem-se convertido numa ferramenta indispensável na caracterização de materiais e fundamentalmente na escala nanométrica e nanométrica. A base é o uso de elétrons já que o poder de resolução que eles têm devido a seu comprimento de onda (0,0025nm a 200KV), comparado com o comprimento de onda da luz visível (400-700nm), permitem distinguir e observar elementos menores, assim como os defeitos cristalinos, que nunca seriam possíveis observar com luz visível ou outros equipamentos de espectrometria. O MET é o resultado da interação direta entre os elétrons com uma amostra. Na Fig. 2.10 observa-se o esquema básico de interação do feixe de elétrons com uma amostra.

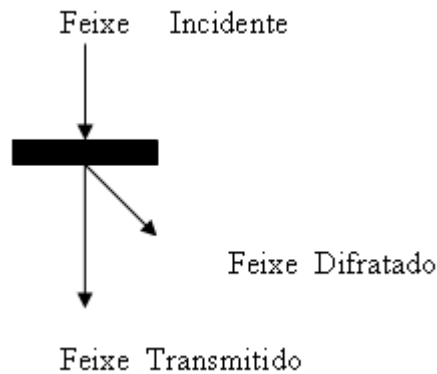


Figura 2.10. Esquema básico da interação do feixe de elétrons com a amostra, onde um feixe incidente atinge a amostra e ocorre uma interação que gera um feixe transmitido e um, ou vários, feixes espalhados (46).

Os elétrons podem interagir de duas formas: como partícula ou como onda. Como partícula eles têm massa desprezível e carga elétrica negativa. Como onda gera o fenômeno de difração, o qual é de fundamental importância para diferenciar amostras cristalinas e amorfas.

Os elétrons do feixe do microscópio podem ter interação eletrostática com os átomos da amostra a ser analisada, seja com os elétrons ou com o núcleo dos átomos da amostra. Essa interação faz com que o MET seja um instrumento que está baseado na interação dos elétrons espalhados na direção do feixe incidente, ou perto dele, assim como do feixe transmitido.

A técnica basicamente consiste em gerar um feixe de elétrons e transmiti-lo através de uma amostra fina previamente preparada. Assim, uma imagem é formada, magnificada e projetada (com lentes eletromagnéticas) para aparecer numa tela fluorescente e ser capturada num filme fotográfico ou por um sensor numa câmara CCD.

O que parece ser simples realmente se apresenta como uma complexidade de elementos bem elaborados e reunidos num aparelho. Na Fig. 2.11 apresenta-se um esquema dos componentes básicos de um microscópio eletrônico de transmissão:

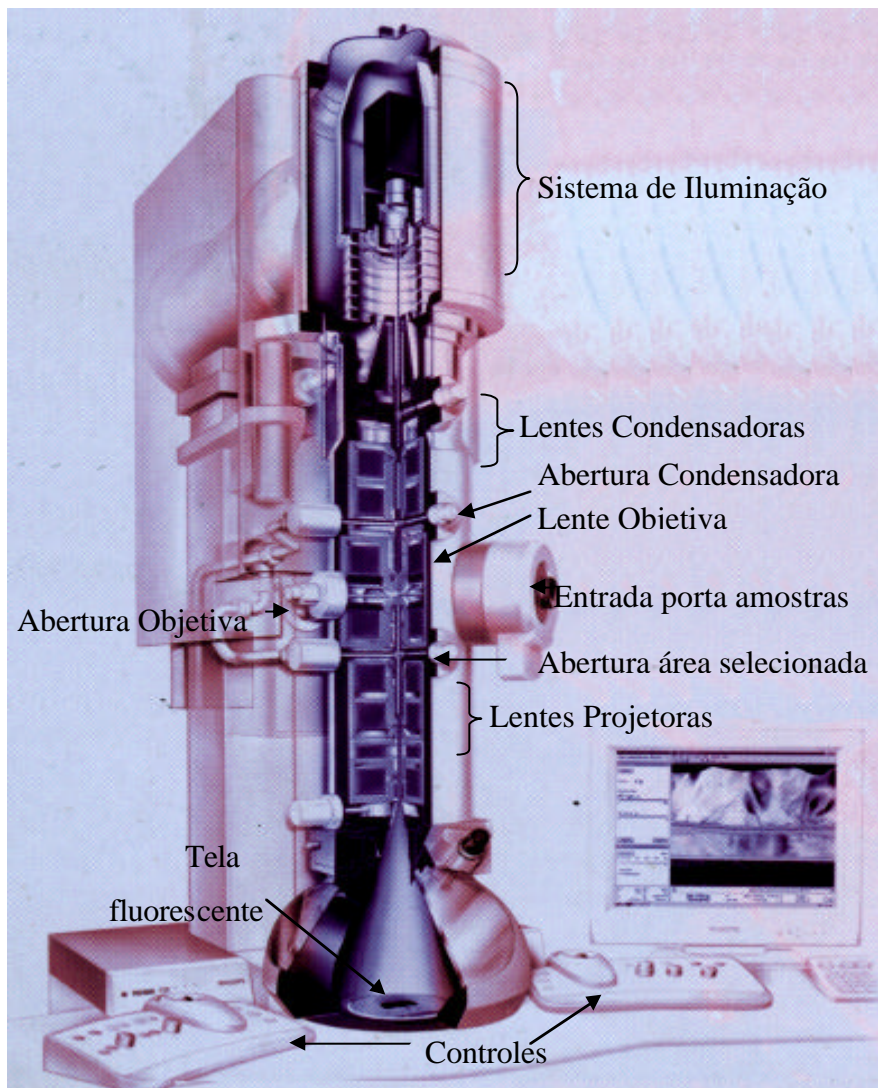


Figura 2.11. Seção transversal de um microscópio eletrônico de transmissão moderno. Tomada da FEI company (48).

Quando o feixe de elétrons interage com a amostra, ocorrem mudanças tanto na amplitude quanto na sua fase. Essas mudanças permitem a formação de contrastes, os quais dependem da distribuição de intensidades dos feixes envolvidos.

A imagem no MET é o mapeamento da distribuição de intensidade, resultado da interação do feixe transmitido e o feixe espalhado através da amostra. O contraste da imagem é a diferença ponto a ponto da eficiência da difração na região da amostra iluminada pelo feixe incidente.

Assim, no MET, a amostra pode ter contraste de massa - espessura, contraste por difração e contraste de fase. O operador do microscópio pode mudar o contraste por difração e de fase mexendo com as aberturas objetiva e de área

selecionada. A Fig. 2.12 apresenta um esquema simplificado de funcionamento do MET (46, 47).

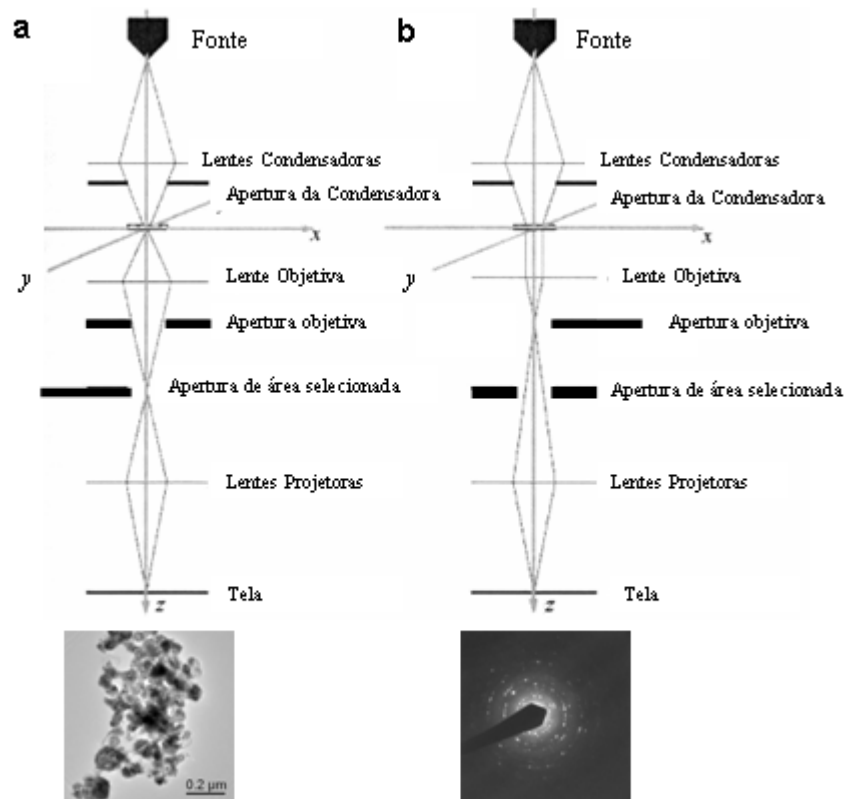


Figura 2.12. Esquema simplificado do MET. a) Modo campo claro e campo escuro. b) Modo difração (57).

O contraste massa espessura é aplicado para todos os materiais em geral, é proeminente em sistemas biológicos. Este contraste depende do número atômico do material.

O contraste por difração acontece quando os elétrons que saem da superfície da amostra cristalina são interceptados pela superfície da lente objetiva impedindo contribuir com a imagem. Neste tipo de contraste temos diferentes tipos de imagens:

- Imagem em campo claro: A abertura objetiva seleciona o feixe transmitido.
- Imagem em campo escuro: A abertura objetiva seleciona apenas o feixe difratado.

- Campo escuro centrado: o feixe incidente é inclinado de forma que o feixe difratado passe pela abertura central.

O contraste por difração é o método mais versátil e dominante para resolver detalhes de um objeto com resolução maior ou igual a 1 nm. Ele só se apresenta em materiais cristalinos é muito usado para caracterizar defeitos, e tem a vantagem de não precisar de um alinhamento crítico do microscópio.

Com a difração de elétrons podemos obter muita informação relacionada com a estrutura cristalina do material. Para obter uma imagem da difração introduzimos a abertura de área selecionada em lugar da abertura objetiva.

Já o contraste de fase se forma quando se introduz uma abertura maior no padrão de difração, que permite a coleção de elétrons espalhados em ângulos maiores que o ângulo de Bragg. Alguns feixes que saem da amostra se recombinam pelas lentes eletromagnéticas para gerar uma imagem de forma que a diferença de fase entre esses feixes, existentes na saída da amostra, são coincidentes com a diferença de intensidade da imagem.

O contraste de fase permite a obtenção de imagens em alta resolução. Pode-se resolver detalhes inferiores a 1 nm (resolução de planos cristalinos). Para este tipo de contraste, o microscópio deve ter um ótimo alinhamento e é preciso eliminar vibrações, campos magnéticos, variações de temperatura, etc.

### **Espectroscopia por energias dispersivas EDS.**

Quase todos os microscópios eletrônicos analíticos aplicam espectrômetros de dispersão de energia de estado sólido para medir a intensidade dos raios X emitidos das amostras. O detector para sólidos consiste em um cristal de lítio resfriado por nitrogênio líquido. Em detectores recentes o cristal de lítio está protegido de contaminantes por uma janela protetora de berílio. Esta janela tem o inconveniente de atenuar o efeito dos raios X com energia menor de 3 keV absorvendo os raios X com energia sob 1 keV. Raios X com energia maior de 20keV podem atravessar o detector sem serem absorvidos, causando uma diminuição da eficiência do detector. Os detectores de Si são muito usados para medir espectros na faixa entre 0-20 keV. Os detectores de Ge são usados com uma faixa melhorada de eficiência na detecção entre 20-40 keV.

### Preparação de amostras.

A preparação das amostras para serem analisadas no MET é um passo fundamental. No caso das amostras em pó, a preparação é muito simples. Esta consiste em se colocar uns poucos miligramas de material numa solução de álcool isopropílico, depois é feito ultra-som para garantir a dispersão do material e, posteriormente, com um conta-gotas, se coloca uma ou duas gotas da solução numa grade especial. No caso das amostras de cobre foi usada uma grade de Níquel com filme lacey.

Para amostras volumosas, a preparação é mais complicada. Primeiro deve-se fazer um desbaste com lixas até se obter uma espessura de 100-150 $\mu$ m. Depois com um troquel, se cortam as amostras em forma cilíndrica de 3 mm de diâmetro. Posteriormente, as amostras podem ser submetidas a um polimento eletrolítico, com uma solução especial, até polir e perfurar a amostra, ou podem ser submetidas a um polimento mecânico com dimple, até atingir uma espessura de 5-20  $\mu$ m e, posteriormente é feito um bombardeio de íons (Ion mill), até a amostra se mostrar delgada e ser perfurada para que seja o suficientemente transparente aos elétrons.

### 2.6. Medição da resistividade elétrica.

Uma técnica que pode ser usada para medir resistências de pequeno valor, inferior a 1 $\Omega$ , é a ponte dupla de Kelvin (49). Com pequenas resistências de um material é necessário obter uma definição precisa da resistência, medida a partir de resistências de quatro terminais (Fig 2.13). Dois desses terminais definem os pontos dentre os quais vão se subministrar a corrente e os outros dois determinam a diferença do potencial.

Na figura 2,14 é apresentada a montagem da ponte dupla de Kelvin.  $R_1$  é a resistência que se quer medir;  $R_2$  é a resistência padrão de aproximadamente o mesmo valor. A resistência do conector que une as duas resistências  $R_1$  e  $R_2$ , é  $r$ . As resistências  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $r_3$  e  $r_4$ , são  $R_3$  e  $r_3$  ou  $R_4$  e  $r_4$ , variáveis com a relação entre suas resistências segundo  $R_3 / R_4 = r_3 / r_4$

:



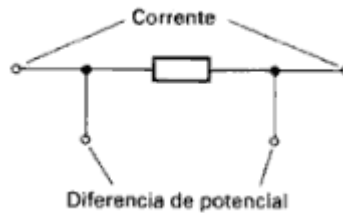


Figura 2.13 Resistência de quatro terminais(49).

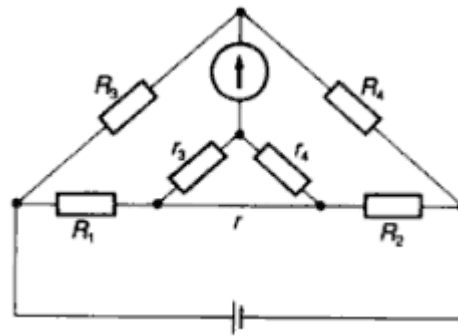


Figura 2.14 Ponte duplo de Kelvin.(49)

Nesta técnica é usado aparelho automatizado, equipado com um software que registra os dados de corrente e potencial, que desenha posteriormente as curvas respectivas. O sistema de resfriamento da amostra pode ser com Nitrogênio ou Hélio. A amostra a ser avaliada é colocada na base do equipamento, sobre ela são colocadas as 4 pontas do equipamento (resistências) em forma simétrica, garantindo um bom contato entre ponta e amostra. Posteriormente a amostra é resfriada e finalmente, é aplicada a corrente e potencial. Nos casos em que é requerido fazer testes a baixa temperatura é necessário fazer pontas de contato especiais com platino, para evitar que a ponta do equipamento fique isolada pelo gelo formado a baixa temperatura.

## 2.7. Nanoindentação.

Como foi explicado no capítulo 1, os materiais com estruturas nanométricas apresentam propriedades diferentes do que os materiais com estruturas macro ou micrométricas. Isso implica que as técnicas para caracterizar as ditas estruturas nanométricas devem ser diferentes e especiais.

Uma das técnicas que está sendo mais usada atualmente para medir a dureza e o módulo de elasticidade em materiais nanométrico é a nanoindentação, já que ela está desenhada precisamente para este tipo de estruturas. O princípio de

funcionamento da nanoindentação é similar ao princípio para medir micro dureza, só que no equipamento de nanoindentação se usam pontas especiais e dispositivos ópticos com maior resolução (inclusive atômica), comparados com equipamentos convencionais.

A caracterização da zona de deformação embaixo das indentações tem sido o foco de investigação para melhorar o entendimento dos mecanismos que ocorrem durante a nanoindentação (50).

A técnica consiste em introduzir a ponta do nanoidentador usando uma taxa de carga e uma penetração estabelecida no material a ser medido. O software do equipamento vai registrando a carga e a profundidade da impressão da ponta do equipamento no material a ser avaliado. Automaticamente o software calcula a área da impressão e a profundidade de contato.

Uma vez atingida a máxima profundidade com carga máxima, a ponta é retirada com a mesma taxa de carregamento. O programa do equipamento desenha um gráfico de carga vs profundidade. Com esses dados é calculada a dureza e módulo de elasticidade.

Na figura 2.13 é apresentado uma gráfico padrão de nanoindentação(51,52).

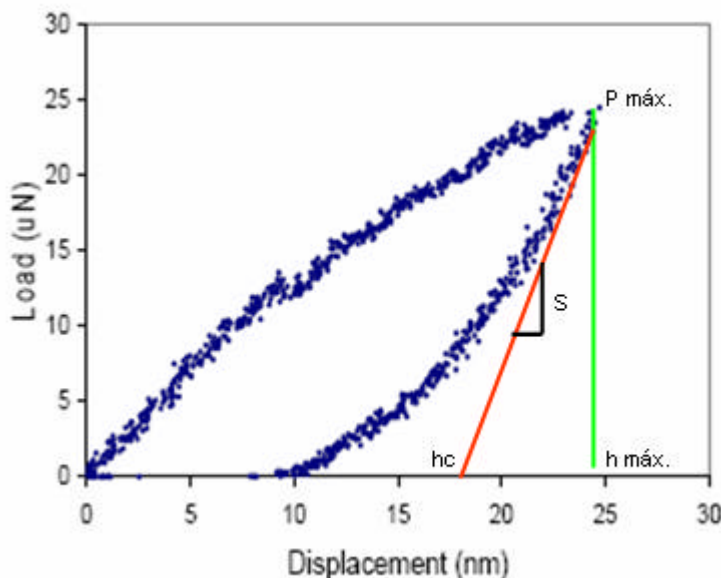


Figura 2.15 Gráfica padrão de um ensaio de nanoindentação(51).

Do gráfico anterior pode-se ressaltar vários pontos como  $P_{máx}$ , que é a máxima carga colocada,  $h_{máx}$  que é a máxima profundidade que atinge a ponta do

nanoidentador,  $h_c$  a profundidade de contato e  $S$  a rigidez do material calculada pela inclinação da tangente na curva.

Existem várias pontas de contato do nanoidentador. Neste caso se usa uma ponta piramidal tipo Berkovich. Os cálculos respectivos estão baseados no método de Oliver-Phair (53), onde se aproximam a dureza e o módulo de elasticidade por relações empíricas. As equações que ele usa são:

$$A = 24.5h_c^2 \quad \text{Eq. (12)}$$

Onde  $A$  é a área de contato e  $h_c$  é a profundidade de contato na curva de descarregue. A rigidez de contato inicial da ponta sem usar a carga  $S = (dP/dh)$ , é a inclinação da parte inicial da curva, a qual é dada por:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad \text{Eq. (13)}$$

Reorganizando a equação (13) temos:

$$A = \frac{\pi}{4} \left( \frac{S}{E_r} \right)^2 \quad \text{Eq. (14)}$$

Onde  $E_r$  é o módulo de elasticidade reduzido, o qual tem em conta que para as medições é incluída a amostra e indentador. O módulo de elasticidade real do material é calculado pela fórmula:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \quad \text{Eq. (15)}$$

Onde:

$E_r$ : módulo de elasticidade reduzido (medido pelo nanoindentador)

$E_i$ : módulo de elasticidade do diamante (indenter) = 1140GPa

$E_s$ : módulo de elasticidade da amostra (sample)

$\nu_i$ : razão de Poisson do diamante = 0,07

$\nu$ : razão de Poisson da amostra ( Cobre = 0,33 )

O cálculo da dureza H é dado por:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad \text{Eq. (16)}$$

Onde P é a força máxima de indentação e A é a área de contato projetada, resultante da carga.